

УДК 537.311.6

## Импедансная спектроскопия поликристаллических пленок диоксида олова

Адамчук Д.В., Ксеневиц В.К., Горбачук Н.И., Шиманский В.И.

Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Поступила 17.08.2016

Принята к печати 15.11.2016

Целью работы являлось применение метода импедансной спектроскопии для анализа влияния отжига в инертной среде на электрофизические свойства и структуру нестехиометрических пленок диоксида олова.

Пленки  $\text{SnO}_2$  варьируемого стехиометрического состава получали двухступенчатым окислением металлического олова, нанесенного на подложки поликристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом магнетронного напыления на постоянном токе. Для модификации структуры и стехиометрического состава исходных покрытий проводился отжиг в инертной среде в интервале температур 300–800 °С. Измерения импеданса полученных пленок  $\text{SnO}_2$  проводились в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц при комнатной температуре на воздухе.

Исследование электропроводности пленок диоксида олова на переменном токе позволило установить, что в результате высокотемпературного отжига происходит изменение частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса пленок. Предложены эквивалентные схемы замещения, описывающие частотные зависимости импеданса пленок различного структурного и стехиометрического состава. Использование метода импедансной спектроскопии позволило установить, что в процессе окислительного отжига формируется поликристаллическая пленка диоксида олова, электропроводность которой можно варьировать отжигом в инертной среде, в результате которого происходит перекристаллизация пленок и изменение ее стехиометрического состава, а также увеличение размеров кристаллитов  $\text{SnO}_2$ . Изменения структуры и фазового состава пленок диоксида олова при проведении высокотемпературного отжига в инертной среде подтверждаются результатами проведенного рентгеноструктурного анализа.

Установлено, что анализ годографов импеданса является информативным способом для исследования электрофизических свойств и структуры поликристаллических пленок диоксида олова.

**Ключевые слова:** импедансная спектроскопия, нестехиометрические пленки диоксида олова, высокотемпературный отжиг, рентгеноструктурный анализ.

**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321

---

**Адрес для переписки:**

Ксеневиц В.К.  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь  
e-mail: ksenevich@bsu.by

**Address for correspondence:**

Ksenevich V.K.  
Belarusian State University,  
Nezavisimosty Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus  
e-mail: ksenevich@bsu.by

---

**Для цитирования:**

Адамчук Д.В., Ксеневиц В.К., Горбачук Н.И., Шиманский В.И.  
Импедансная спектроскопия поликристаллических пленок диоксида олова.  
Приборы и методы измерений.  
2016. – Т. 7, № 3. – С. 312–321.  
**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321

**For citation:**

Adamchuck D.V. Ksenevich V.K. Gorbachuk N.I., Shimanskij V.I.  
[Impedance spectroscopy of polycrystalline tin dioxide films].  
Pribory i metody izmerenij [Devices and Methods of Measurements].  
2016, vol. 7, no. 3, pp. 312–321 (in Russian).  
**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321

# Impedance spectroscopy of polycrystalline tin dioxide films

Adamchuck D.V. Ksenevich V.K. Gorbachuk N.I., Shimanskij V.I.

Belarusian State University,  
Nezavisimosty Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus

Received 17.08.20165  
Accepted for publication 15.11.2016

## Abstract

The aim of this work is the analysis of the influence of annealing in an inert atmosphere on the electrical properties and structure of non-stoichiometric tin dioxide films by means of impedance spectroscopy method.

Non-stoichiometric tin dioxide films were fabricated by two-step oxidation of metallic tin deposited on the polycrystalline  $Al_2O_3$  substrates by DC magnetron sputtering. In order to modify the structure and stoichiometric composition, the films were subjected to the high temperature annealing in argon atmosphere in temperature range 300–800 °C. AC-conductivity measurements 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 high-temperature annealing. Equivalent circuits for describing the properties of films with various structure and stoichiometric composition were proposed. Possibility of conductivity variation of the polycrystalline tin dioxide films as a result of annealing in an inert atmosphere was demonstrated by utilizing impedance spectroscopy. Annealing induces the recrystallization of the films, changing in their stoichiometry as well as increase of the sizes of  $SnO_2$  crystallites. Variation of electrical conductivity and structure of tin dioxide films as a result of annealing in inert atmosphere was confirmed by X-ray diffraction analysis.

Analysis of the impedance diagrams of tin dioxide films was found to be a powerful tool to study their electrical properties.

**Keywords:** impedance spectroscopy, nonstoichiometric tin dioxide films, high-temperature annealing, X-ray diffraction analysis.

**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321

---

## Адрес для переписки:

Ксеневиц В.К.  
Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь  
e-mail: ksenevich@bsu.by

## Address for correspondence:

Ksenevich V.K.  
Belarusian State University,  
Nezavisimosty Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus  
e-mail: ksenevich@bsu.by

---

## Для цитирования:

Адамчук Д.В., Ксеневиц В.К., Горбачук Н.И., Шиманский В.И.  
Импедансная спектроскопия поликристаллических пленок диоксида олова.  
Приборы и методы измерений.  
2016. – Т. 7, № 3. – С. 312–321.  
**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321

## For citation:

Adamchuck D.V. Ksenevich V.K. Gorbachuk N.I., Shimanskij V.I.  
[Impedance spectroscopy of polycrystalline tin dioxide films].  
*Pribory i metody izmerenij* [Devices and Methods of Measurements].  
2016, vol. 7, no. 3, pp. 312–321 (in Russian).  
**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321

## Введение

Импедансная спектроскопия является эффективным методом для изучения электрофизических характеристик различных материалов: кристаллических и неупорядоченных полупроводников, гетерогенных систем, композиционных структур [1]. Проведение измерений электропроводности на переменном токе позволяет, в частности, изучать электрохимические и электрофизические процессы в ионопроводящих материалах, исследовать особенности диффузионного транспорта носителей заряда в неупорядоченных системах, определять характеризующие электронный транспорт параметры.

Существенное преимущество импедансной спектроскопии заключается в том, что она является неразрушающим методом измерений, использующим относительно несложное и недорогое оборудование, обеспечивая при этом достаточную для практических целей погрешность эксперимента. Зависимости действительной и мнимой частей импеданса от частоты поликристаллических материалов определяются преимущественным механизмом электронного транспорта [2], который в значительной мере зависит от их стехиометрического состава и кристаллической структуры. Проводимость поликристаллических материалов определяется как объемными характеристиками зерен (стехиометрическим и фазовым составом, наличием примесей [3–4]), так и состоянием межзеренных границ и может быть рассмотрена как сумма электропроводностей, характеризующих различными механизмами транспорта заряда [5–8]. Также не менее важную роль в процессах электропереноса в этих материалах играет наличие в поликристаллических оксидах разброса высот барьеров, обусловленного вариациями размеров и форм микрокристаллов, неоднородным распределением дефектов и примесей по поверхностям и объемам микрокристаллов.

Анализ годографов импеданса в рамках метода эквивалентных схем позволяет для поликристаллических материалов разделить вклады в проводимость от межкристаллитных границ и объема зерен [8]. Следует отметить, что эта проблема не является простой ввиду наличия многих факторов, способных повлиять на механизм проводимости нестехиометрической пленки в целом [2]. Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы позволяет интерпретировать ее

элементы в соответствии с физико-химическими процессами в образцах при протекании в них электрического тока.

Диоксид олова является одним из наиболее распространенных прозрачных проводящих металлооксидных материалов, который наряду с хорошей электрической (близкой к металлической) проводимостью и прозрачностью в видимом диапазоне спектра характеризуется также высокой химической стойкостью. Поэтому пленки SnO<sub>2</sub> широко используются в качестве прозрачных электродов в светодиодах, жидкокристаллических дисплеях, солнечных элементах и др. [9–11]. Кроме того, в силу высокой адсорбционной и реакционной способности поверхности диоксида олова он является перспективным материалом для создания газовых сенсоров, сигнал в которых вызван изменением концентрации носителей заряда в приповерхностном слое [12].

Как правило, синтезируемый различными методами диоксид олова характеризуется поликристаллической структурой и обладает проводимостью *n*-типа. Роль мелких доноров в нем так же, как и в некоторых других металлооксидных полупроводниках, играют кислородные вакансии [7]. Как показано в [7, 10], кристаллы SnO<sub>2</sub> содержат вакансии кислорода с различными уровнями энергии в запрещенной зоне полупроводника: 10–40 мэВ, 24 ± 4 мэВ, 60 мэВ, 150 мэВ [10], 15–49 мэВ [7]. Проводимость поликристаллических пленок SnO<sub>2</sub> обусловлена переносом электронов между кристаллитами оксида и определяется высотой потенциальных барьеров между ними, а также концентрацией электронов проводимости вблизи границ кристаллитов.

В силу того, что электропроводность поликристаллического диоксида олова существенно зависит от размера зерен и их стехиометрического состава, разработка технологических методов управляемого варьирования этих параметров является важной задачей для дальнейшего применения SnO<sub>2</sub> в качестве сенсоров и прозрачных проводящих материалов. Одним из наиболее эффективных методов модификации электрических свойств диоксида олова является варьирование температуры отжига в процессе синтеза пленок, а также их дополнительная термообработка в кислородсодержащих и инертных средах при различных температурах [13].

Целью работы являлось применение метода импедансной спектроскопии для анализа влияния отжига в инертной среде на электрофизиче-

ские свойства и структуру нестехиометрических пленок диоксида олова.

### Получение образцов и методики измерений

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 подложки поликристаллического Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием установки ВУП – 5М при токе разряда 4 мА и напряжении разряда 200 В в течение 30 мин. В качестве мишени использовалось металлическое олово чистотой не менее 99,99 %. После напыления полученные пленки олова подвергали двухстадийному окислительному отжигу на воз-

духе. Первая стадия включала отжиг при температуре 200 °С (около точки плавления Sn) в течение 2 ч. Вторая стадия заключалась в нагреве до температуры 500 °С и изотермическом отжиге в течение 1 ч. Двухстадийный отжиг в окислительной атмосфере позволяет получить имеющие поликристаллическую структуру проводящие пленки, в состав которых входит диоксид олова орторомбической и тетрагональной модификаций, монооксид олова и нестехиометрические фазы диоксида олова [14]. Затем полученные пленки подвергались отжигу в инертной среде в температурном интервале 300–800 °С.

Краткое описание режимов отжига и условные обозначения образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1/ Table 1

### Режимы отжига и обозначение образцов Annealing temperatures and designation of samples

Обозначение образцов Designation of samples	Температуры отжига / Annealing temperatures
S1	Отжиг на воздухе (200 °С в течение 2 ч и 500 °С в течение 1 ч) Annealing in air (200 °С for 2 hours and 500 °С for 1 hours)
S2	Отжиг на воздухе (200 °С в течение 2 ч и 500 °С в течение 1 ч) с последующим отжигом при 300 °С в среде аргона при давлении 10 <sup>-4</sup> Бар Annealing in air (200 °С for 2 hours and 500 °С for 1 hours) with the following annealing at 300 °С in argon at the pressure of 10 <sup>-4</sup> bar
S3	Отжиг на воздухе (200 °С в течение 2 ч и 500 °С в течение 1 ч) с последующим отжигом при 400 °С в среде аргона при давлении 10 <sup>-4</sup> Бар Annealing in air (200 °С for 2 hours and 500 °С for 1 hours) with the following annealing at 400 °С in argon at the pressure of 10 <sup>-4</sup> bar
S4	Отжиг на воздухе (200 °С в течение 2 ч и 500 °С в течение 1 ч) с последующим отжигом при 500 °С в среде аргона при давлении 10 <sup>-4</sup> Бар Annealing in air (200 °С for 2 hours and 500 °С for 1 hours) with the following annealing at 500 °С in argon at the pressure of 10 <sup>-4</sup> bar
S5	Отжиг на воздухе (200 °С в течение 2 ч и 500 °С в течение 1 ч) с последующим отжигом при 600 °С в среде аргона при давлении 10 <sup>-4</sup> Бар Annealing in air (200 °С for 2 hours and 500 °С for 1 hours) with the following annealing at 600 °С in argon at the pressure of 10 <sup>-4</sup> bar
S6	Отжиг на воздухе (200 °С в течение 2 ч и 500 °С в течение 1 ч) с последующим отжигом при 700 °С в среде аргона при давлении 10 <sup>-4</sup> Бар Annealing in air (200 °С for 2 hours and 500 °С for 1 hours) with the following annealing at 700 °С in argon at the pressure of 10 <sup>-4</sup> bar
S7	Отжиг на воздухе (200 °С в течение 2 ч и 500 °С в течение 1 ч) с последующим отжигом при 800 °С в среде аргона при давлении 10 <sup>-4</sup> Бар Annealing in air (200 °С for 2 hours and 500 °С for 1 hours) with the following annealing at 800 °С in argon at the pressure of 10 <sup>-4</sup> bar

Измерения импеданса  $Z = Z' + iZ''$  пленок  $\text{SnO}_2$  в диапазоне частот  $f = 20$  Гц – 2 МГц проводились измерителем *LCR Agilent E4980A* при амплитуде напряжения синусоидального сигнала 40 мВ при комнатной температуре на воздухе. Одновременно на образцы подавалось напряжение постоянного смещения в диапазоне 0–5 В. Проведение измерений при наличии постоянного напряжения смещения необходимо для разделения вкладов в импеданс от межкристаллитных барьеров и транспорта заряда через объем кристаллита. Аппроксимация результатов измерений проводилась в программе *EIS Spectrum Analyser 1.0*.

Рентгеноструктурный анализ исходных пленок диоксида олова, а также пленок, отожженных при различных температурах в атмосфере аргона, проведен с помощью рентгеновского дифрактометра *Ultima IV RIGAKU* в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения  $\text{CuK}\alpha$  (0.15406 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора *D/teX*.

## Обсуждение экспериментальных результатов

В результате исследования электропроводности пленок на переменном токе было обнаружено, что отжиг в инертной среде в интервале температур 300–700 °С приводит к изменению величин как действительной, так и мнимой частей их импеданса, однако частотные зависимости  $Z'(f)$  и  $Z''(f)$  имеют схожий вид для всех образцов S1–S6 и могут быть промоделированы одной и той же эквивалентной схемой (ЭС) замещения, включающей последовательно соединенные резистор  $R1$  и контур  $R2$ - $CPE$ , в котором резистор  $R2$  и элемент постоянной фазы (constant phase element)  $CPE$  включены параллельно. Зависимости  $Z'(f)$  и  $Z''(f)$  для образца S1 и результаты их аппроксимации показаны на рисунке 1. Как видно, на графиках и  $Z'(f)$ , и  $Z''(f)$  можно выделить низкочастотные участки, на которых наблюдается слабая зависимость как действительной, так и мнимой частей импеданса от частоты переменного тока. В высокочастотной области происходит спад величины  $Z'$ , который сопровождается возрастанием мнимой части импеданса  $Z''$  на кривой  $Z''(f)$ . Увеличение напряжения постоянного смещения приводит к повышению проводимости пленок, а также к сдвигу областей спада  $Z'$  и увеличения  $Z''$  в высокочастотную область.

Как известно, при моделировании электропроводности на переменном токе поликристаллических полупроводников для учета влияния проводимости и емкости как кристаллитов, так и границ зерен может быть использована эквивалентная схема замещения, в состав которой входят два последовательно соединенных контура, каждый из которых состоит из параллельно включенных резистора и конденсатора и характеризуется своей постоянной времени  $\tau = RC$  [8, 15].

В нашем случае можно предположить, что на эквивалентной схеме замещения усредненное значение сопротивления кристаллитов моделируется элементом  $R1$ , а усредненное значение сопротивления границ зерен – элементом  $R2$ . Отсутствие на ЭС емкости, характеризующей реактивное сопротивление кристаллитов, связано с шунтированием ее активным сопротивлением кристаллитов в исследуемой области частот 20 Гц – 2 МГц.

Использование элемента постоянной фазы  $CPE$  вызвано необходимостью учета разброса значений сопротивлений межзеренных границ и их емкостей. Импеданс данного элемента определяется следующей формулой [1]:

$$Z = A^{-1} (i\omega)^{-n},$$

где  $A$  – фактор пропорциональности, размерность которого зависит от экспоненциального показателя  $n$ . Если  $n = 1$ , то элемент  $CPE$  тождествен конденсатору и  $A_0$  имеет размерность емкости, а если  $n = 0$ , то — резистору и  $A$  имеет размерность сопротивления. В «промежуточном» случае можно считать, что  $A$  имеет размерность  $\Omega^{-1} \cdot \text{с}^n$  [16].

Следует отметить, что данный элемент не имеет строго определенного физического смысла и является обобщенным и универсальным средством для моделирования импеданса обширного класса систем с различной микроструктурой, в частности для поликристаллических пленок [1]. Кроме того, применение элемента постоянной фазы целесообразно в случае неидеального конденсатора, т.е. когда распределение примесных и дефектных центров неоднородно по толщине оксида [17].

Значения рассчитанных элементов эквивалентных схем замещения для образцов S1 – S6 представлены в таблице 2.

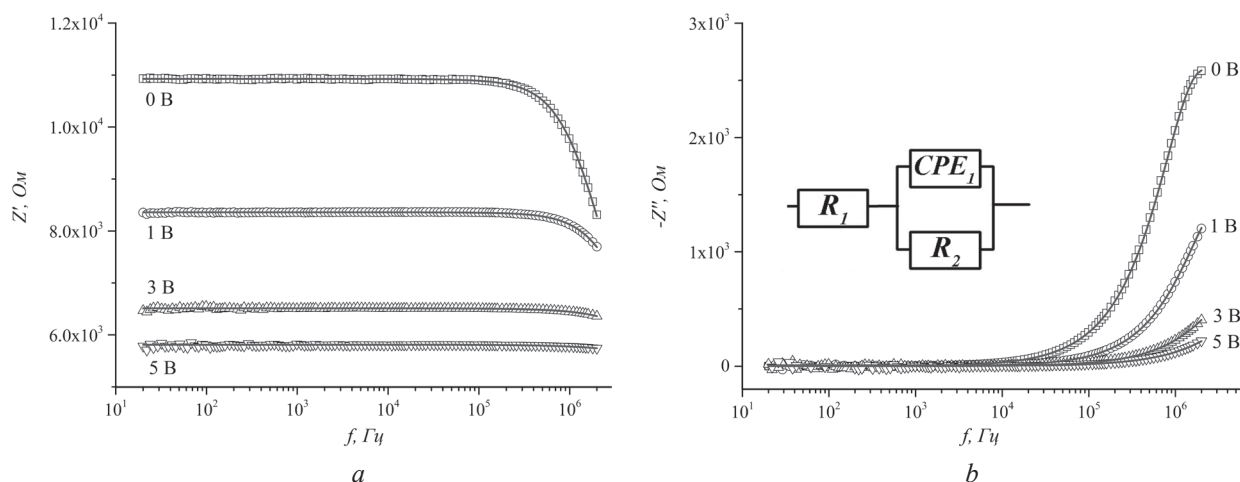
Как видно из таблицы 2, для показателя степени  $n$   $CPE$ -элемента в результате моде-



лирования были получены значения, близкие к 1 (в диапазоне 0,88–0,95) для всех образцов, т.е. импеданс данного элемента тождествен импедансу конденсатора. Сравнимые по порядку величины значений фактора пропорциональности  $A$  для всех образцов S1–S6 могут свидетельствовать о примерно одинаковых средних размерах кристаллитов в данных пленках.

Важно отметить, что отжиг пленок диоксида олова в атмосфере аргона в интервале температур 300–700 °С в течение 1 ч не при-

водит к существенному изменению действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  частей импеданса, а также параметров эквивалентной схемы замещения. Поэтому можно предположить, что относительно незначительное варьирование этих параметров при увеличении температуры отжига связаны с изменением стехиометрического состава кристаллитов. Уменьшение импеданса при приложении напряжения постоянного смещения объясняется понижением высоты контактного барьера между кристаллитами.



**Рисунок 1** – Зависимости действительной  $Z'$  (a) и мнимой  $Z''$  (b) частей импеданса от частоты переменного тока  $f$  для образца S1. На вставке к рисунку (b) показана эквивалентная схема замещения для образцов S1–S6

**Figure 1** – The dependences of real  $Z'$  (a) and imaginary  $Z''$  (b) components of impedance on AC current frequency  $f$  for the sample S1. Equivalent circuit for the samples S1–S6 is shown on the inset to figure (b)

Таблица 2/ Table 2

**Значения параметров эквивалентной схемы замещения для образцов S1–S6**

**The values of parameters of the equivalent circuit elements for S1–S6 sample**

Параметр Parameter	S1	S2	S3	S4	S5	S6	
R1	5376	22387	10188	8204	22241	10313	
R2	5549	7819	5107	2165	7301	2356	
CPE	A	2.79E-11	1.39E-10	1.16E-10	7.11E-11	3.43E-11	2.47E-11
	n	0.956	0.863	0.919	0.941	0.882	0.942

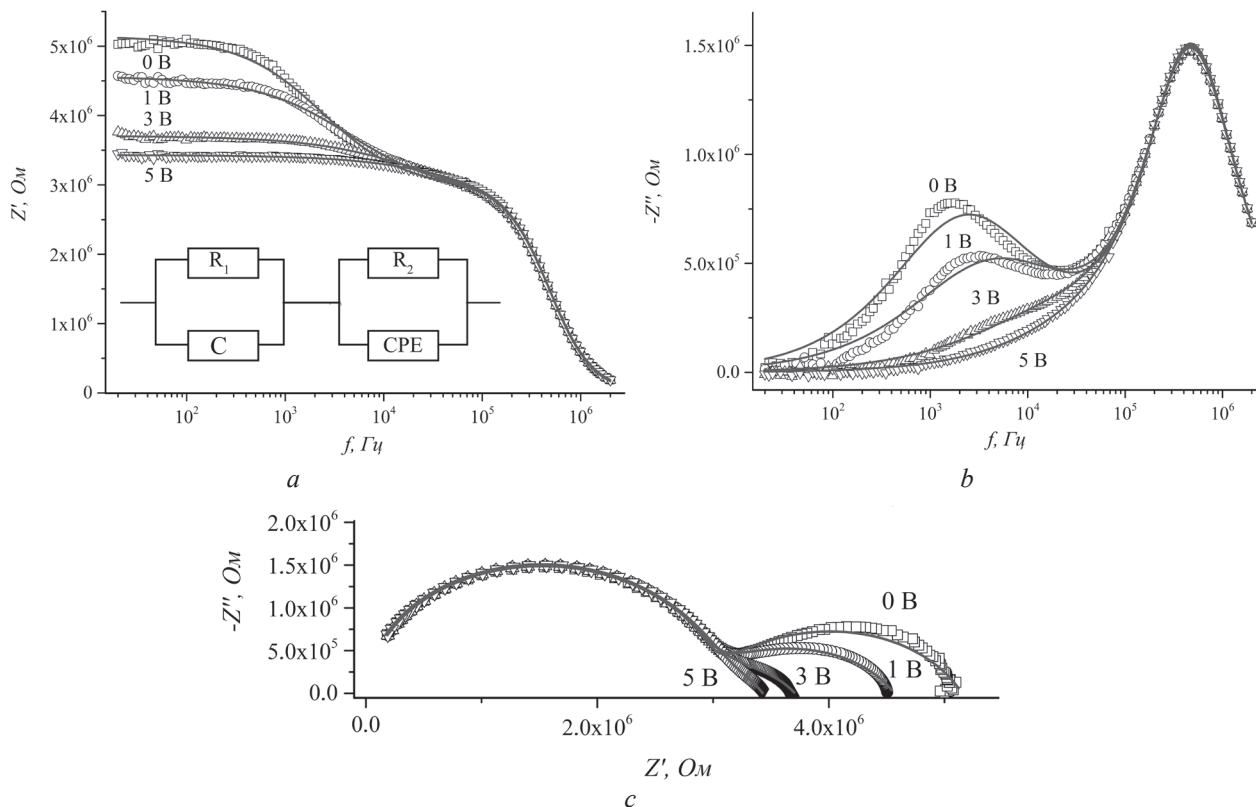
При увеличении температуры отжига в инертной среде до 800 °С частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса, которые показаны на рисунках 2a и 2b, претерпевают существенные изменения. Во-первых, происходит значительное (почти на два порядка по величине) увеличение значений  $Z'$  и  $Z''$ . Во-вторых, на зависимостях  $Z'(f)$  (измеренных без постоянного смещения и при значениях постоянного смещения в интервале 0–5 В) наблюдаются два «плато»

и две области быстрого спада значения  $Z'$ . Соответственно на зависимостях  $Z''(f)$  наблюдается 2 максимума, второй из которых смещается в высокочастотную область и уменьшается при увеличении напряжения постоянного смещения. При напряжении постоянного смещения 5 В на зависимости  $Z'(f)$  исчезает участок первого плато, а на зависимости  $Z''(f)$  – низкочастотный максимум. Построенный по зависимостям  $Z'(f)$  и  $Z''(f)$  годограф импеданса для образца S7 показан на рисун-

ке 2с и представляет собой две полуокружности. При напряжении постоянного смещения 5 В одна из полуокружностей практически исчезает.

В результате аппроксимации частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса установлено, что экспериментальные результаты могут быть промоделированы при помощи эквивалентной схемы замещения, включа-

ющей два контура. Первый из контуров состоит из резистора  $R_1$  и конденсатора  $C_1$ , моделирующих усредненное сопротивление и емкость кристаллитов, а второй — из резистора  $R_2$  и элемента постоянной фазы  $CPE$ , которые характеризуют усредненные значения сопротивления и емкости границ зерен (с учетом разброса их величин). Значения параметров ЭС представлены в таблице 3.



**Рисунок 2** – Зависимости действительной (а), мнимой (b) частей импеданса от частоты переменного тока и годограф импеданса (c) для образца S7. На вставке к рисунку (a) показана эквивалентная схема замещения для образца S7

**Figure 2** – The dependences of real  $Z'$  (a) and imaginary  $Z''$  (b) components of impedance on AC current frequency  $f$  and impedance diagram (c) for the sample S7. Equivalent circuit for the sample S7 is shown on the inset to figure (a)

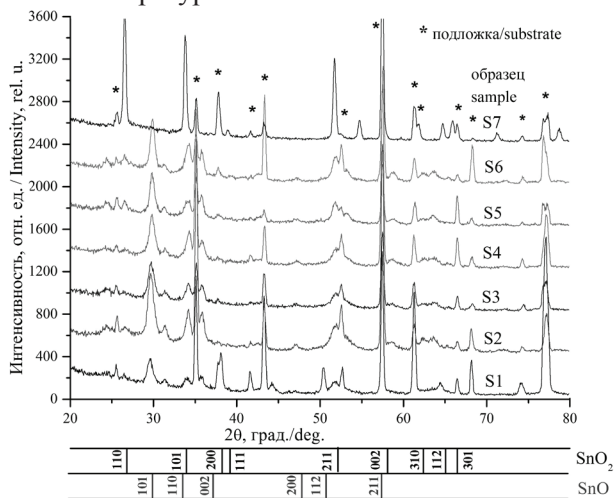
Таблица 3/Table 3

**Значения параметров эквивалентной схемы замещения для образцов S1–S6**  
**The values of parameters of the equivalent circuit elements for S1–S6 sample**

Параметры эквивалентной схемы Parameters of equivalent circuit	Напряжение смещения Bias voltage				
	0 В	1 В	3 В	5 В	
$C_1$	1.1276E-13	1.1374E-13	1.1702E-13	1.1715E-13	
$R_1$	2.9357E06	2.8924E06	2.8019E06	2.8032E06	
$R_2$	2.2152E06	1.6722E06	9.0578E05	6.2681E05	
$CPE$	$A$	4.2441E-10	5.7202E-10	7.0145E-10	4.3175E-10
	$n$	0.72543	0.67971	0.62693	0.64934

Существенное увеличение импеданса для образца *S7* по сравнению с образцами *S1–S6* свидетельствует об увеличении роли межкристаллитных барьеров и уменьшении концентрации свободных носителей заряда в пленках. Постоянное напряжение смещения понижает сопротивление межкристаллитных барьеров, и при величине  $U = 5$  В основной вклад в импеданс вносит сопротивление кристаллитов. Таким образом, по результатам анализа годографов импеданса можно предположить, что высокотемпературный отжиг в инертной среде приводит к частичной рекристаллизации пленок, что сказывается на вкладе межкристаллитных барьеров в эффективную проводимость образцов. Возможным является также изменение фазового состава пленок.

Для исследования изменений структуры нестехиометрических пленок диоксида олова в процессе отжига в инертной среде и подтверждения ее влияния на импеданс образцов проводился рентгеноструктурный анализ. На рисунке 3 показаны результаты анализа фазового состава пленок, подвергнутых термообработке при различных температурах.



**Рисунок 3** – Участки рентгенограмм образцов *S1–S7*  
**Figure 3** – X-ray diffraction patterns for samples *S1–S7*

На представленных рентгенограммах, полученных от пленок, не подвергнутых термическому отжигу, обнаружены совокупности дифракционных рефлексов, соответствующих как монооксиду олова SnO тетрагональной структуры, так и диоксиду олова SnO<sub>2</sub> тетрагональной структуры типа рутила [18–21].

После проведения термического отжига в арго-не в интервале температур 300–700 °С наблюдается угловое смещение дифракционных максимумов монооксида олова SnO, свидетельствующее об из-

менении параметров решетки, которое может быть обусловлено отклонением элементного состава от стехиометрического ввиду диффузионного перераспределения кислорода от поверхности вглубь пленки. При этом наблюдается повышение интенсивности дифракционных линий диоксида олова SnO<sub>2</sub>, указывающее на увеличение объемного содержания данной фазы, которая становится преобладающей после проведения термического отжига при температуре 800 °С. Это объясняется термическим испарением атомов олова, приводящим к восстановлению стехиометрии до диоксида олова.

Размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов) в нестехиометрических пленках SnO<sub>2</sub> без учета внутренних микронапряжений оценивался по соотношению Дебая–Шеррера [20, 22]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  – полная ширина дифракционной линии на высоте половинной интенсивности (в радианах),  $\theta$  – угловое положение дифракционного максимума, коэффициент  $K = 0,94$ .

С помощью приведенного выше соотношения был оценен размер кристаллитов диоксида олова в пленке, который оказался равен 11–15 нм для серии образцов *S1–S6* и 25–35 нм для образца *S7*.

Из полученных данных можно сделать вывод, что после отжига на воздухе формируется поликристаллическая структура, в которой присутствуют фазы как монооксида SnO, так и диоксида олова SnO<sub>2</sub> с размерами кристаллитов  $\approx 12$  нм. В результате отжига в атмосфере аргона у проводящих пленок присутствует фаза монооксида, размеры кристаллитов которой составляют порядка 12 нм и практически не изменяются при отжиге до температур менее 800 °С, и фазы диоксида олова, с возрастанием температуры отжига до 800 °С размеры кристаллитов увеличиваются до 25–35 нм. Отжиг при температуре 800 °С приводит к разрушению фазы монооксида олова и значительному росту фазы диоксида олова. Полученные результаты подтверждают предположения об изменении структуры и фазового состава пленок, высказанные выше на основе анализа данных импедансной спектроскопии.

## Закключение

В работе обосновано использование метода импедансной спектроскопии для исследования



влияния отжига в инертной среде на электропроводность на переменном токе и структурные свойства тонких пленок диоксида олова.

Разработана методика изготовления пленок SnO<sub>2</sub> различного стехиометрического состава, которая заключается в двухступенчатом окислении металлических пленок олова, полученных с помощью магнетронного распыления на постоянном токе, и последующем отжиге в инертной среде в интервале температур 300 – 800 °С.

Использование метода импедансной спектроскопии позволило установить, что в процессе окислительного отжига формируется поликристаллическая пленка диоксида олова, электропроводность которой можно варьировать отжигом в инертной среде, в результате которого происходит перекристаллизация пленок и изменение ее стехиометрического состава, а также увеличение размеров кристаллитов SnO<sub>2</sub>.

Работа выполнена в рамках задания 3.3.1 ГПНИ «Конвергенция-2020» (подпрограмма «Объединение») и гранта Министерства образования Республики Беларусь для студентов, аспирантов и докторантов.

#### Список использованных источников

1. Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. – Second Edition. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005. – 595 p.

2. Chizhov, A.S. Frequency-dependent electrical conductivity of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> / A.S. Chizhov, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov // Inorganic Materials. – 2013. – Vol. 49, no. 10. – P. 1000–1004.

3. Богданов, К.П. Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова / К.П. Богданов, Д.Ц. Димитров, О.Ф. Луцкая, Ю.М. Таиров // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, № 10. – С. 1158–1160.

4. Громов, В.Ф. Механизмы сенсорного эффекта в кондуктометрических датчиках на основе диоксида олова для детектирования газов-восстановителей / В.Ф. Громов, Г.Н. Герасимов, Т.В. Бельшева, Л.И. Трахтенберг // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. 52, № 5. – С. 80–87.

5. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов / П. Кофстад; пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – 396 с.

6. Godinho, K.G. Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO<sub>2</sub> / K.G. Godinho, A. Walsh, G.W. Watson // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113. – P. 439–448.

7. Bansal, S. Charge transport mechanism in high conductivity undoped tin oxide thin films deposited by

reactive sputtering / S. Bansal, D.K. Pandya, S.C. Kashyap // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 524. – P. 30–34.

8. Васильев, Р.Б. Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики с варьруемым размером кристаллитов / Р.Б. Васильев [и др.] // ФТП. – 2006. – Т. 40, № 1. – С. 108–111.

9. Ginley, D. Handbook of Transparent Conductors / D. Ginley, H. Hosono, David C. P. (Eds.) – Associate Editors. – 2011. – 547 p.

10. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // Progress in Surface Science. – 2005. – Vol. 79. – P. 47–154.

11. Zak, A.K. Substrate free synthesis of wide area stannic oxide nano-structured sheets via a sol-gel method using gelatin / A. Khorsand Zak, A. Moradi Golsheikh, W. Haliza Abd Majid, S.M. Banihashemian // Materials Letters. – 2013. – Vol. 109. – P. 309–312.

12. Гаськов, А.М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров / В.В. Кривецкий, М.Н. Румянцова, А.М. Гаськов // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 10. – С. 917–941.

13. Ksenevich, V.K. Fabrication and characterization of transparent tin dioxide films with variable stoichiometric composition / V.K. Ksenevich, D.V. Adamchuk, V.B. Odzhaev, P. Zhukowski // Acta Physica Polonica A. – 2015. – Vol. 128. – P. 861–863.

14. Домашевская, Э.П. Механизмы окисления тонких металлических пленок олова / Э.П. Домашевская [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 3. – С. 328–333.

15. Garkin, L.N. Impedance Spectroscopy of Metal-Oxide Nanocomposites / L.N. Garkin [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2004. – Vol. 30. – P. 461–470.

16. Sluyters-Rehbach, M. Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature, and representation. Part I: cells with metal electrodes and liquid solutions / M. Sluyters-Rehbach // Pure and Appl. Chem. – 1994. – Vol. 66, no. 9. – P. 1831–1891.

17. Гнеденков, С.В. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 6–16.

18. Attaran-Kakhki, E. Fabrication and characterization of silver-tin dioxide core-shell structured nanocomposite particles / E. Attaran-Kakhki, M. Khosravi-Nouri, N. Shahtahmassebi, G. Zohuri // Materials Physics and Mechanics. – 2013. – No. 17. – P. 29–32.

19. Agilan, S. Structural and ferromagnetic investigation of the size effects in pure and Co doped SnO<sub>2</sub> nano-particles / S. Agilan, M. Saravanakumar, N. Muthukumarasamy, V. Rukkumani // Int. J. Chem. Sci. – 2015. – Vol. 13, no. 2. – P. 605–612.

20. Borojerdian, P. Structural and Optical Study of SnO Nanoparticles Synthesized Using Microwave-Assisted Hydrothermal Route / P. Borojerdian // Int. J. Nanosci. Nanotechnol. – 2013. – Vol. 9, no. 2. – P. 95–100.

21. Comini, E. Oxidation of Sn thin films to SnO<sub>2</sub>. Micro-Raman mapping and X-ray diffraction studies / E. Comini [et al.] // *J. Mater. Res.* – 1998. – Vol. 13, no. 9. – P. 2457–2460.
22. Ristića, M. Dependence of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particle size on synthesis route / M. Ristića, M. Ivanda, S. Popović, S. Musića // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2002. – Vol. 303, no. 2. – P. 270–280.

Research was carried out within the framework of project 3.3.1 funded by the State Program of Scientific Research «Convergence – 2020» (subprogram «Integration») and the grant of the Ministry of Education of the Republic of Belarus for the students, postgraduate students and doctoral candidates.

## References

1. Barsoukov E., Macdonald J. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications. Second Edition. John Wiley & Sons, 2005, 595 p.
2. Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. Frequency-dependent electrical conductivity of nanocrystalline SnO<sub>2</sub>. *Inorganic Materials.* 2013, vol. 49, no. 10, pp. 1000–1004. doi: 10.1134/S0020168513100014
3. Bogdanov K.P., Dimitrov D.Tz., Lutskaya O.F., Tairov Yu.M. Equilibrium of native point defects in tin dioxide. *Semiconductors*, 1998, vol. 32, no. 10, pp. 1033–1035. doi: 10.1134/1.1187560
4. Gromov V.F., Gerasimov G.N., Belysheva T.V., Trachtenberg L.I. Mechanisms of sensory effect in the conductivity sensor based on tin dioxide for detecting gas-reducing. *Journal of the Russian Chemical Society named D.I. Mendeleev*, 2008, vol. 52, no. 5, pp. 80–87 (in Russian).
5. Kofstad P. Deviation from stoichiometry, diffusion and electrical conductivity in the simple metal oxides: Tr. from English. Moscow, Mir Publ., 1975, 396 p. (in Russian).
6. Godinho K.G., Walsh A., Watson G.W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C.*, 2009, vol. 113: pp. 439–448. doi: 10.1021/jp807753t
7. Bansal S., Pandya D.K., Kashyap S.C. Charge transport mechanism in high conductivity undoped tin oxide thin films deposited by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 524, pp. 30–34. doi: 10.1016/j.tsf.2012.09.062
8. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Gas'kov A.M. Impedance spectroscopy of the ultrafine-grain SnO<sub>2</sub> ceramic with variable grain size. *Semiconductors*, 2006, vol. 40, no. 1, pp. 104–107. doi: 10.1134/S1063782606010180
9. Ginley D., Hosono H., David C.P. Handbook of transparent conductors. 2011, 547 p. doi: 10.1007/978-1-4419-1638-9
10. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 2005, vol. 79, pp. 47–154. doi: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002
11. Zak K.A., Golsheikh M.A., Haliza Abd Majid W., Banihashemian S.M. Substrate free synthesis of wide area stannic oxide nano-structured sheets via a sol-gel method using gelatin. *Materials Letters*, 2013, vol. 109, pp. 309–312. doi: 10.1016/j.matlet.2013.07.084
12. Krivetsky V.V., Rumyantsev M.N., Gaskov A.M. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 10, pp. 917–941. doi: 10.1070/RC2013v082n10ABEH004366
13. Ksenevich V.K., Adamchuk D.V., Odzhaev V.B., Zhukowski P. Fabrication and characterization of transparent tin dioxide films with variable stoichiometric composition. *Acta Physica Polonica A.*, 2015, vol. 128, pp. 861–863.
14. Ryabtsev S.V., Chuvenkova O.A., Popov A.E., Chernyshov F.M., Riabtseva N.S., Domashevskaya E.P. The mechanisms of oxidation of thin metal films of tin. *Condensed Matter and interphase boundaries*, 2012, vol. 14, no. 3, pp. 328–333 (in Russian).
15. Garkin. L.N. Tomaev V.V., Moshnikov V.A., Miroshkin V.P., Zhivago A.Yu. Impedance spectroscopy of metal-oxide nanocomposites. *Glass Physics And Chemistry*, 2004, vol. 30, no. 5, pp. 461–470. doi: 10.1023/B:GPAC.0000045928.95952.ba
16. *Sluyters-Rehbach M.* Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature, and representation. part i: cells with metal electrodes and liquid solutions. *Pure and Appl. Chem.*, 1994, vol. 66, no. 9, pp. 1831–1891.
17. Gnedenkov S.V. Sinebryukhov S.L. Impedance spectroscopy in the study of charge transfer. *Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2006, vol. 5, pp. 6–16. (in Russian).
18. Khosravi-Nouri M, Shahtahmassebi N., Attaran-Kakhki E., Zohuri G. Fabrication and characterization of silver-tin dioxide core-shell structured nanocomposite particles. *Materials Physics and Mechanics*, 2013, vol. 17, pp. 29–32.
19. Saravanakumar M., Agilan S., Muthukumarasamy N., Rukkumani V. Structural and ferromagnetic investigation of the size effects in pure and co doped SnO<sub>2</sub> nano particles. *Int. J. Chem. Sci.*, 2015, vol. 13, no. 2, pp. 605–612.
20. Borojerdian P. Structural and optical study of SnO nanoparticles synthesized using microwave-assisted hydrothermal route *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, vol. 9, no. 2, pp. 95–100.
21. Comini E., Sangaletti L., Depero L., Allieri B., Pioselli F., Sberveglieri G., Zocchi M. Oxidation of Sn thin films to SnO<sub>2</sub>. Micro-Raman mapping and x-ray diffraction studies. *J. Mater. Res.*, 1998, vol. 13, no. 9. doi: 10.1557/JMR.1998.0343
22. Ristića M., Ivanda M., Popović S., Musića S. Dependence of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particle size on synthesis route. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, vol. 303, no. 2, pp. 270–280. doi: 10.1016/S0022-3093(02)00944-4