Изменение характера электропроводности в тонких пленках оксида индия—олова вследствие структурно-фазовой перестройки при термическом отжиге

© Н.С. Паращук[1], Ю.Е. Бонюшкин[1,2], А.Д. Курилов[1], А.А. Морозов[1], А.В. Нуриев[1], С.А. Стахарный[1], Д.Н. Чаусов[1]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия
[2] Государственный университет просвещения, 105005 Москва, Россия

E-mail: parashchuk.ns@mail.u

Поступила в Редакцию 1 июня 2026 г.
В окончательной редакции 6 июля 2026 г.
Принята к публикации 15 июля 2026 г.

Исследовано влияние статического и динамического отжига на электрические и микроструктурные свойства пленок оксид индия—олова, осажденных в инертной и кислородсодержащей атмосферах. Установлено, что наличие кислорода в процессе осаждения приводит к наличию нерастворимой фазы SnO, приводящей к металлическому типу проводимости при низких температурах и резкому переходу к полупроводниковому поведению после отжига. Показано, что присутствие кислорода при осаждении формирует устойчивые оксидные кластеры олова, которые не растворяются при 300 °C и определяют немонотонный характер электропроводности.

Ключевые слова: тонкие пленки, фазово-структурный переход, поверхности, термический отжиг.

DOI: 10.61011/FTP.2026.04.63693.9976

1. Введение

Оксид индия In_2O_3, легированный оловом Sn (далее — ITO), является эталонным материалом для создания прозрачных электродов благодаря возможности достижения высокой проводимости при сохранении прозрачности [1–3]. Физические свойства пленок ITO определяются взаимодействием множества факторов, среди которых можно выделить дефекты решетки, состояние легирующей примеси и стехиометрию структуры [4–6]. Исходный In_2O_3 является вырожденным полупроводником n-типа, а за счет относительно слабой связи In—O возможно возникновение дефектов в виде кислородных вакансий. В этом случае состав можно представить как $In_2O_{3-x}(V)_x$, где V — дважды заряженная вакансия. Концентрация V зависит от условий осаждения, при этом каждая V дает два электрона проводимости, обеспечивая в нелегированном In_2O_3 концентрацию свободных носителей $\sim 10^{19}$ см$^{-3}$. Легирование оловом позволяет внести дополнительные доноры вплоть до $\sim 10^{21}$ см$^{-3}$ за счет замещения иона индия In^{3+} ионом олова Sn^{4+}, что приводит к проводимости $\sim 10^4$ См $\cdot$ см$^{-1}$, и тогда состав ITO можно представить как $In_{2-y}Sn_yO_{3-2y-x}(V)_x$ [7,8].

Осаждение пленок ITO в инертной атмосфере Ar позволяет сформировать пленки с избыточными кислородными вакансиями и высокой концентрацией свободных носителей, однако из-за низкой подвижности носителей, обусловленной разупорядочением структуры, такие пленки часто являются аморфными или нанокристаллическими [9]. Напротив, введение реактивного газа O_2 в процессе напыления подавляет образование вакансий, способствует более полному окислению как In и Sn, но при этом может приводить к формированию вторичных фаз (например, SnO или SnO_2), не растворимых в решетке In_2O_3 [8]. Таким образом, присутствие O_2 в процессе осаждения пленки кардинально меняет дефектную подсистему и распределение легирующей примеси.

Термический отжиг в воздушной атмосфере является стандартным приемом для улучшения кристалличности и активации доноров в ITO, однако характер протекающих при этом процессов существенно зависит от исходного фазового и структурного состояний, определяемых условиями осаждения. Для пленок, полученных в инертной атмосфере Ar, отжиг инициирует рекристаллизацию из аморфной фазы, рост кристаллитов и полное встраивание Sn^{4+} в позиции In^{3+} [9]. В то же время пленки ITO, осажденные с добавлением кислорода, содержат устойчивые оксидные фазы Sn и обладают частично упорядоченной структурой [8], что при отжиге может приводить к конкурирующим процессам и фазово-структурным переходам.

Таким образом, цель данной работы заключается в установлении фазово-структурных переходов, происходящих в тонких пленках ITO при термическом отжиге, и установлении влияния наличия O_2 в процессе осаждения на характер этих переходов.

Исследуемые образцы

Образец	Давление, мТорр	Поток Ar, $см^3 \cdot мин^{-1}$	Поток O_2, $см^3 \cdot мин^{-1}$	R_s, Ом/квадрат
#1	2.5	50	–	658 ± 18
#2	1	50	1	107 ± 2
#3	2.5	50	1	209 ± 8

2. Методика эксперимента

2.1. Нанесение образцов

Пленки ITO толщиной 150 нм получены постоянным (DC) магнетронным напылением из мишени In_2O_3:SnO_2 (90 : 10 мас.%) диаметром 150 мм. Подложками служили дисплейные стекла ($25 \times 25 \times 1.1$ мм). Расстояние до мишени 200 мм, мощность 400 Вт, скорость осаждения ~ 0.4 нм/с. Напыление проводили в атмосфере Ar с добавлением O_2 для части образцов. Режимы осаждения приведены в таблице.

Контроль толщин в реальном времени осуществлен кварцевыми датчиками Inficon, а их калибровка осуществлялась эллипсометром Elli-SE и профилометром AMBIOS XP-200.

2.2. Измерение поверхностного сопротивления

Поверхностное сопротивление R_s измерялось четырехконтактным зондом JG ST2258C (погрешность $\sim 0.5\,\%$ в диапазоне 50 мкОм/квадрат$-$1 МОм/квадрат).

2.3. Рентгенодифракционный анализ

Рентгенодифракционный анализ выполнен на Bruker D8 Discover A25 DaVinci Design ($CuK_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54178$Å).

2.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Изображения просвечивающей электронной микроскопии получены с помощью микроскопа Zeiss Libra 200 FE HR.

2.5. Термический отжиг

Термический отжиг осуществлен с помощью прецизионной плиточной печки Томьаналит ПЛ-01 с точностью удержания температуры 1 °C.

2.5.1. Статический отжиг

Режим статического отжига подразумевал измерение R_s в процессе ступенчатого нагрева от комнатной температуры ~ 20 °C до 300 °C с шагом 5 °C и выдержкой 3 мин на шаге.

2.5.2. Динамический отжиг

Режим динамического отжига подразумевал измерение R_s с интервалом 1 мин при фиксированных температурах 80, 195 и 245 °C.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Электрические свойства образцов

Нашей первоначальной задачей было исследование изменения поверхностного сопротивления R_s образцов #1, 2 и 3 в процессе статического отжига. Образец #1, нанесенный в инертной атмосфере, продемонстрировал монотонное снижение сопротивления вплоть до температуры 245 °C, после чего каких-либо изменений не наблюдалось (рис. 1, *a*). Высокое исходное сопротивление указывает на аморфную структуру после осаждения, а значительное уменьшение сопротивления с ростом температуры ($dR_s/dT < 0$) (рис. 1, *b*) свидетельствует о формировании полупроводниковой кристаллической микроструктуры. Несмотря на то что образцы #2 и 3 изначально обладали сравнительно низким R_s, при повышении температуры сопротивление незначительно возрастало, с резкими увеличениями при ~ 160 °C для #2 и ~ 210 °C для #3. Металлический характер проводимости ($dR_s/dT > 0$) сохранялся вплоть до экстремумов, после которых наблюдалось резкое падение сопротивления вплоть до предельной температуры ~ 300 °C, при этом характер проводимости после достижения экстремумов становился полупроводниковым ($dR_s/dT < 0$). Данное поведение обусловлено исходно сформированной микроструктурой образцов, а различие температур экстремумов для #2 и 3 связано с разными парциальными давлениями в процессе осаждения.

Особый интерес в результатах статического отжига представляет изменение характера зависимости dR_s/dT для образцов #2 и 3, а именно переход от металлической проводимости к типичной полупроводниковой, что может свидетельствовать о фазово-структурной перестройке в пленке ITO. Смена знака температурного коэффициента сопротивления объясняется тем, что в исходном состоянии образцы #2 и 3 изначально находятся в состоянии с металлическим типом проводимости, а после отжига выше экстремума концентрация носителей может снизиться до невырожденного уровня, а также формируются потенциальные барьеры на границах кристаллитов, характерные для поликристаллических полупроводников, что и приводит к отрицательному температурному коэффициенту сопротивления.

Для анализа релаксационных процессов нами был проведен динамический отжиг при фиксированных температурах 80, 195 и 245 °C (рис. 2). При 80 °C значения R_s образцов #2 и 3 оставались неизменными, тогда как у образца #1 сопротивление заметно снизилось в первые минуты, после чего наблюдалась медленная релаксация. Это указывает на то, что уже при 80 °C в образце #1

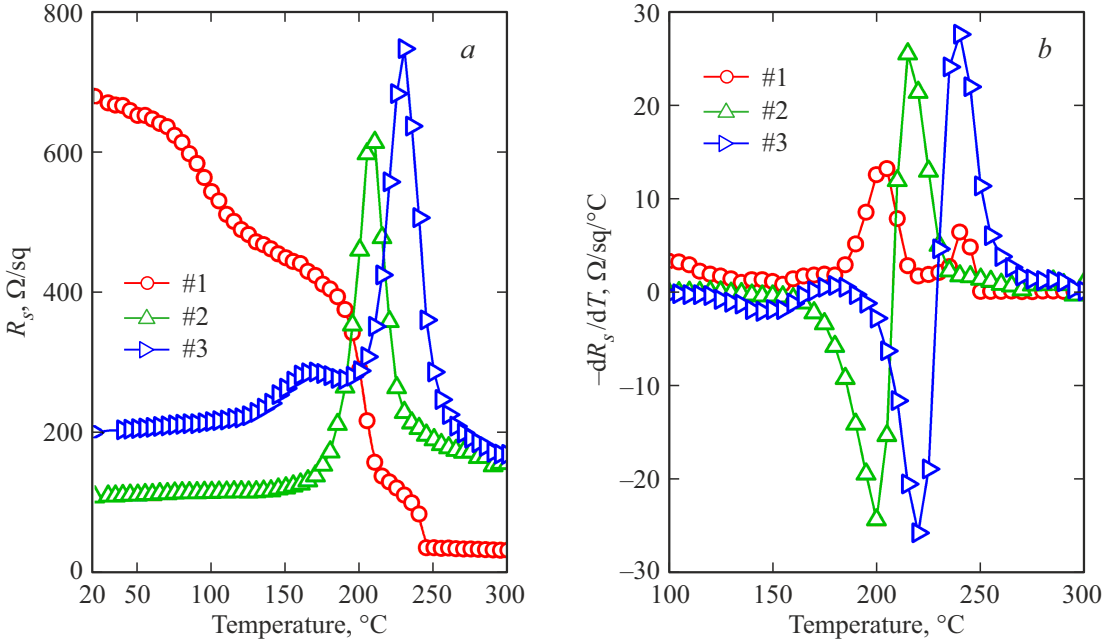


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления R_s (a), производной dR_s/dT (b) от температуры при статическом отжиге.

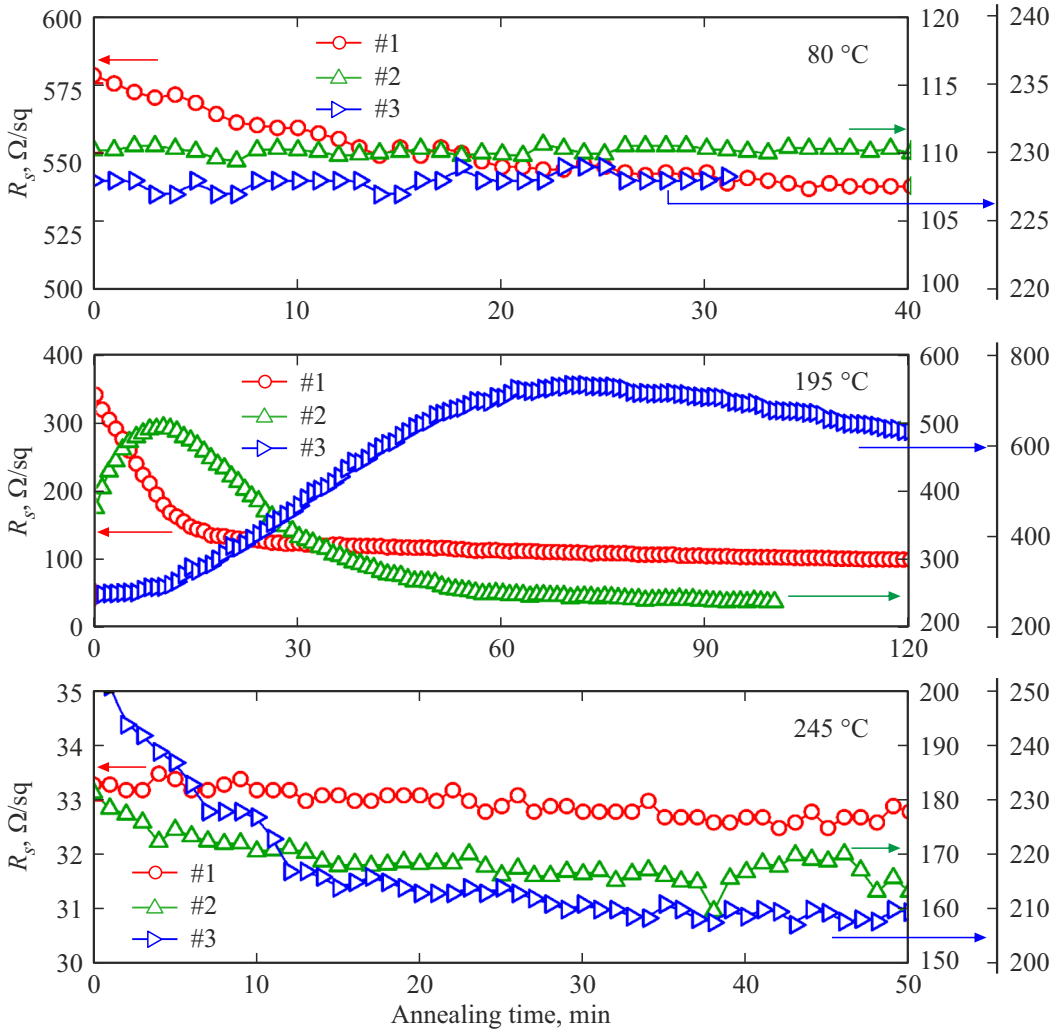


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления R_s от времени при динамическом отжиге на температурах 80, 195 и 245 °C.

запускаются процессы перекристаллизации, тогда как в образцах #2 и 3 при такой температуре значимых изменений не происходит. При 195 °C все три образца показали зависимость R_s от времени: у #1 оно резко снизилось, затем медленно снижалось далее; образцы #2 и 3 вели себя качественно одинаково, но различались по времени достижения экстремума R_s. При 245 °C все образцы демонстрировали медленный спад R_s. Таким образом, результат динамического отжига подтвердил переход от металлической к полупроводниковой проводимости вследствие структурно-фазовой перестройки в образцах #2 и 3.

3.2. Микроструктурные свойства образцов

Для подтверждения изменения микроструктурных свойств нами был произведен рентгенодифракционный анализ образцов #1 и 2 до статического отжига при температуре 300 °C и после него (рис. 3). До отжига в образцах #1 и 2 отсутствуют какие-либо экстремумы, соответствующие характерным фазам ITO. Образец #1 является полностью аморфным, что объясняет наличие высокого поверхностного сопротивления R_s до отжига (рис. 1, #1). В образце #2 наблюдается формирование кристаллической фазы SnO, что говорит о частичном окислении Sn в процессе осаждения и неполной растворимости в структуре ITO. Именно эта фаза препятствует эффективному легированию и сохраняет металлический тип проводимости при начальных температурах отжига (рис. 1).

После проведения отжига при температуре 300 °C оба образца приобретают преимущественные ориентации, характерные для паттерна ITO. В случае #1 пиков, соответствующих SnO, не обнаружено, что свидетельствует о полной растворимости Sn в решетке In_2O_3, а в случае #2 данные пики остались неизменными, что свидетельствует об образовании устойчивых оксидных кластеров олова в процессе осаждения в кислородсодержащей атмосфере. Данные кластеры не растворяются при 300 °C и блокируют эффективное легирование, поэтому конечное сопротивление образца #2 остается выше, чем у #1. Более того, наличие нерастворенной SnO-фазы коррелирует с наблюдаемым переходом „металл–полупроводник“, поскольку исходное состояние ($dR_s/dT > 0$) обусловлено дефектной структурой с высокой концентрацией носителей, а после отжига выше температурного экстремума наблюдается снижение концентрации носителей и формирование потенциальных барьеров на границах кристаллитов, что в результате приводит к полупроводниковому характеру ($dR_s/dT < 0$).

Для визуализации микроструктуры были выполнены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. На изображении образца #1 (рис. 4, *a*) наблюдается однородная мелкодисперсная структура с размытыми границами между зернами, что характерно для аморфного или нанокристаллического состояния.

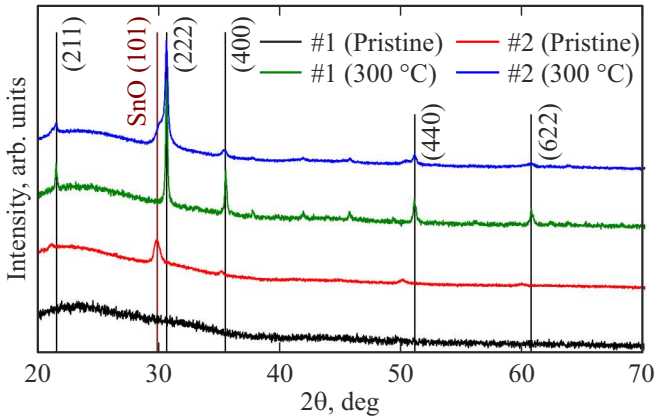


Рис. 3. Результаты рентгенодифракционного анализа для образцов #1 и 2 до отжига и после него.

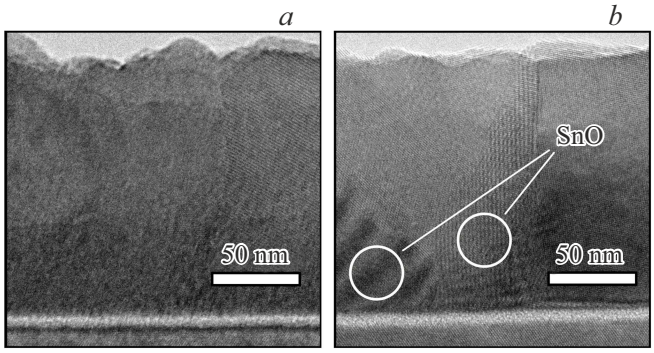


Рис. 4. Изображения просвечивающей электронной микроскопии образцов #1 (*a*) и #2 (*b*) до отжига.

Отсутствие четких кристаллографических контрастов и низкая контрастность изображения свидетельствуют о слабой степени атомного упорядочения. В случае образца #2 (рис. 4, *b*) наблюдается та же аморфная микроструктура с включениями SnO-фаз.

Следует отметить, что наличие вторичной фазы SnO само по себе не позволяет однозначно судить о концентрации свободных носителей заряда. Результирующие электрические свойства пленок определяются не только количеством олова, вошедшего в твердый раствор In_2O_3, но и концентрацией кислородных вакансий, распределением дефектов, состоянием межзеренных границ и степенью кристалличности материала. Поэтому наличие фазы SnO не исключает возможности наблюдения металлического характера температурной зависимости сопротивления.

Таким образом, наблюдаемое поведение исходных образцов определяется не одним фактором, а совокупностью процессов, включающих распределение олова между твердой фазой In_2O_3 и вторичной фазой SnO, наличие остаточных кислородных вакансий, особенности дефектной структуры пленок, а также состояние межзеренных границ. Именно совместное влияние этих фак-

торов определяет эффективную концентрацию и подвижность носителей заряда и, как следствие, температурную зависимость сопротивления.

4. Заключение

В работе проведено комплексное исследование электрических и микроструктурных свойств тонких пленок ITO, полученных магнетронным распылением в атмосфере чистого Ar и с добавлением O_2, в процессе статического и динамического отжига. Установлено, что условия осаждения определяют исходное фазовое состояние: инертная атмосфера приводит к формированию аморфной полупроводниковой структуры с низкой электропроводностью, а кислородосодержащая — к формированию нерастворенной SnO-фазы и более высокой электропроводности за счет металлического типа проводимости, переходящего в полупроводниковый при отжиге. Структурно-фазовая перестройка „металл–полупроводник“ обусловлена снижением концентрации носителей и формированием потенциальных барьеров на границах кристаллитов, тогда как нерастворенные кластеры SnO блокируют достижение минимального сопротивления.

Таким образом, ключевым фактором, определяющим электрическое поведение ITO при отжиге, является наличие устойчивых оксидных фаз олова, возникающих при напылении в кислородсодержащей среде. Осаждение в чистом аргоне позволяет полностью избежать этого эффекта и получить пленки с максимальной проводимостью после отжига. Результаты устанавливают прямую связь между условиями синтеза, микроструктурой и типом проводимости, что важно для целенаправленного получения прозрачных электродов с заданными свойствами.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 26-19-00337).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K. Ellmer. Nature Photonics, **6**, 809 (2012). https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282
[2] M. Morales–Masis, S. De Wolf, R. Woods–Robinson, J. Ager, C. Ballif. Adv. Electron. Mater., **3**, 1600529 (2017). DOI:10.1002/aelm.201600529
[3] N.S. Parashchuk, A.D. Kurilov, Yu.Ye. Bonyushkin, S.A. Stakharny, A.V. Nuriev, A.A. Morozov, D.N. Chausov. Infocommun. and Radio Technol., **10**, 16 (2024).
[4] A. Walsh, C. Richard A. Catlow. J. Mater. Chem., **20**, 10438 (2010). https://doi.org/10.1039/c0jm01816c
[5] A. Kosarian, M. Shakiba, E. Farshidi. IEEJ Trans. Electrical and Electronic Engin., **13**, 27 (2018). https://doi.org/10.1002/tee.22494
[6] S. Yang, J. Zhong, B. Sun, X. Zeng, W. Luo, X. Zhao, Y. Shu, J. Chen, J. He. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **30**, 13005 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-01662-w
[7] I. Hamberg, C.G. Granqvist. J. Appl. Phys., **60**, 123 (1986). DOI:10.1063/1.337534
[8] Yu.S. Zhidik, P.E. Troyan, V.V. Kozik, S.A. Kozyukhin, A.V. Zabolotskaya, S.A. Kuznetsova. Russian Phys. J., **63**, 1139 (2020). https://doi.org/10.1007/s11182-020-02167-4
[9] L.P. Amosova. Semiconductors, **49**, 414 (2015).

Редактор Г.А. Оганесян

Metal-to-semiconductor conductivity transition in indium tin oxide thin films via thermally induced structural rearrangement

N.S. Parashchuk [1], Yu.Ye. Bonyushkin [1,2], A.D. Kurilov [1], A.A. Morozov [1], A.V. Nuriev [1], S.A. Stakharniy [1], D.N. Chausov [1]

[1] Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia
[2] State university of education, 105005 Moscow, Russia

Abstract This study investigates the effect of static and dynamic annealing on the electrical and microstructural properties of indium tin oxide films deposited in inert and oxygen-containing atmospheres. The presence of oxygen during deposition is found to induce an insoluble SnO phase, which gives rise to metallic conductivity at low temperatures and a sharp transition to semiconducting behavior upon annealing. Furthermore, oxygen present during deposition is shown to form stable tin oxide clusters that remain undissolved at 300 °C and determine the non-monotonic temperature dependence of electrical conductivity.