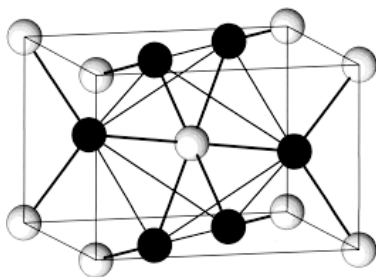


**С.И. Рембеза Е.С. Рембеза  
Т.В. Свистова Н.Н. Кошелева**

# **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК**

**Монография**



**Воронеж 2017**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет»

С.И. Рембеза Е.С. Рембеза  
Т.В. Свистова Н.Н. Кошелева

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

Монография

Воронеж 2017

УДК 538.975  
ББК 22  
С 387

Синтез и свойства металлооксидных пленок: монография [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (5,6 Мб) / С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева. - Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024x768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-7731-0525-1

В монографии систематизированы результаты многолетних исследований авторов в области синтеза ряда металлооксидных пленок (диоксид олова, оксид цинка), а также их основных свойств и применения.

Представленные материалы могут быть полезными для научных сотрудников, инженеров, работающих в этой области, преподавателей, докторантов, аспирантов, студентов старших курсов.

Табл. 8. Ил. 103. Библиогр.: 221 назв.

Научный редактор д-р техн. наук, проф. М.И. Горлов

Рецензенты: кафедра физики полупроводников  
и микроэлектроники Воронежского  
государственного университета  
(зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук,  
проф. Е.Н. Бормонтов);  
д-р техн. наук, проф. А.В. Строгонов

ISBN 978-5-7731-0525-1

© Рембеза С.И., Рембеза Е.С.,  
Свистова Т.В., Кошелева Н.Н.,  
2017

© Оформление. ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный  
технический университет», 2017

## ВВЕДЕНИЕ

Монография посвящена описанию свойств и практическому применению широкозонных металлооксидных полупроводников  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . С середины XX века эти материалы использовались в газовой сенсорике, как чувствительные элементы, а в конце века нашли новые применения в прозрачной и гибкой электронике, в преобразователях энергии и даже в качестве магнитных материалов для элементов памяти.

В первой главе приведены структурные и физико-химические свойства массивных образцов и монокристаллов  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Приведены теоретические и экспериментальные данные о зонной структуре металлооксидов и о влиянии дефектов на их электрические свойства. Показано, что отклонение от стехиометрии и дефицит кислорода приводят к синтезу материалов n-типа проводимости.

Вторая глава содержит описание основных способов синтеза пленок  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , методов контроля структуры, фазового и элементного состава, а также исследования морфологии поверхности. Приведены примеры экспериментальных результатов, полученных при синтезе металлооксидных пленок.

Третья глава посвящена изложению экспериментальных результатов синтеза и исследований пленок  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Описаны структурные и электрофизические свойства металлооксидов и их применение в качестве датчиков токсичных и взрывоопасных газов.

В четвертой главе рассматриваются перспективы применения пленок  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  в газовой сенсорике, микроэлектронике, в преобразователях энергии и элементах памяти.

В данной монографии первая глава написана доцентом Свицовой Т.В., вторая глава – профессором Рембеза Е.С., третья глава – доцентом Кошелевой Н.Н., введение, заключение и четвертая глава написаны профессором Рембезой С.И. Авторы благодарят всех аспирантов, магистрантов, инженеров и бакалавров кафедры полупроводниковой электроники и нанoeлектроники Воронежского государственного технического университета, чьи выпускные квалификационные работы были использованы при написании монографии.

Монография предназначена для студентов, аспирантов и научных работников, занимающихся исследованиями в области синтеза и свойств металлооксидных широкозонных полупроводников.

# 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

## 1.1. Диоксид олова

Диоксид олова (IV) – бинарное неорганическое соединение, оксид металла олова с формулой  $\text{SnO}_2$ . Диоксид олова представляет собой белый аморфный порошок или бесцветные кристаллы с решеткой типа рутила, нерастворимые в воде [1]. В природе данное соединение встречается в виде минерала – касситерита, который в чистом виде бесцветен, примеси придают ему различные цвета [2]. Касситерит (от греч. *kassiteros* – олово) – главный рудный минерал для получения олова, содержащий до 78,8 % олова (рис. 1.1). Образует отдельные выделения, зерна, сплошные массивные агрегаты, в которых зерна минерала достигают размера 3 - 4 мм и даже больше.

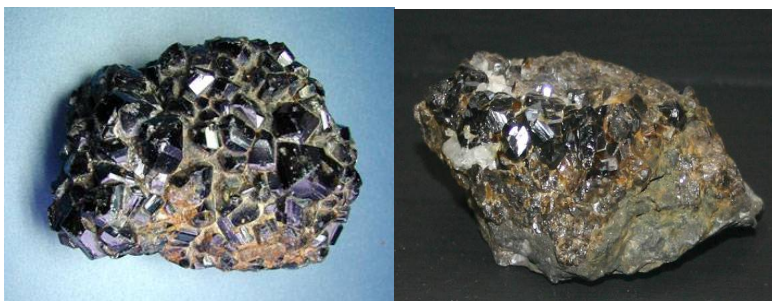


Рис. 1.1. Кристаллы касситеритовой оловянной руды

### 1.1.1. Кристаллическая структура $\text{SnO}_2$

Оксиды олова – это тетрагональные кристаллы  $\text{SnO}_2$ , пространственная группа  $D_{4h}^{14} - P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2}{m}$  и  $\text{SnO}$  пространственная группа

$D_{4h}^7$ . Энергетические уровни кристаллов  $\text{SnO}_2$ , и аморфных пленок обеспечиваются 2s-, 2p-уровнями кислорода и 5s-, 5p-, 5d-уровнями Sn. Для олова очень велико спин-орбитальное расщепление, ширина запрещенной зоны  $E_g(\text{SnO}_2) = 3,54$  эВ [3].

Диоксид олова относится к диоксидам металлов четвертой группы, для которых характерен полиморфизм в связи с их изоструктурностью, однако, встречаются и одинаковые формы, например, структура рутила, которая существует для одной из модификаций  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{PbO}_2$  (рис. 1.2) [4].

Диоксид олова имеет тетрагональную структура типа рутила и является наиболее стабильным соединением в системе  $\text{Sn} - \text{O}$ . Катионы  $\text{Sn}^{4+}$  окружены кислородными октаэдрами, анионы  $\text{O}^{2-}$  находятся в центре треугольников  $\text{OSn}_3$ . Структуру можно представить как цепи связанных ребрами октаэдров  $\text{SnO}_6$ . Между собой цепи сочленены вершинами октаэдров. Параметры тетрагональной элементарной ячейки (рис. 1.2) составляют  $a = b = 4,7374 \text{ \AA}$  и  $c = 3,1864 \text{ \AA}$  [5].

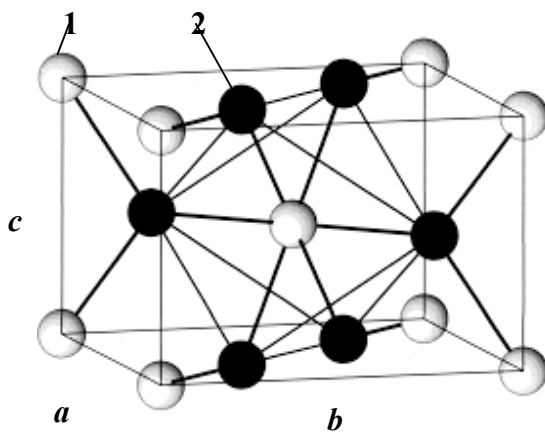
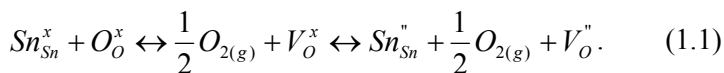


Рис. 1.2. Элементарная ячейка кристаллической структуры диоксида олова [4] типа рутила ( $\text{TiO}_2$ ): 1 – атом олова; 2 – атом кислорода;  $a = b \neq c$

Поверхности кристаллов образуют грани, обладающие наименьшей свободной энергией. Для тетрагонального  $\text{SnO}_2$  расчетная энергия идеальных поверхностей возрастает в ряду: (110); (101); (100); (001). Экспериментально это подтверждается путем выделения вкладов каждого типа граней в поверхность монокристаллов. При построении сечения решетки любой из указанных плоскостей оказывается, что над поверхностью выступают ряды так называемых мостиковых анионов  $\text{O}^{2-}$ , имеющих координационное число, равное 2.

Катионный состав наиболее термодинамически стабильной поверхности SnO<sub>2</sub> (110) соответствует шестикоординированным Sn<sup>4+</sup>, связанным с мостиковыми анионами, чередующимися в равной мере с рядами Sn<sup>4+</sup>, имеющими координационное число, равное 5, и связанными с внутривоскостными атомами кислорода. Мостиковые анионы связаны с катионами Sn<sup>4+</sup> менее прочно, вследствие чего кислород может десорбироваться в газовую фазу, оставляя на поверхности вакансии кислорода V<sub>o</sub><sup>x</sup>. Поскольку последние несут пары электронов, они могут ионизироваться, высвобождая один или два электрона в зону проводимости оксида либо восстанавливая катионы Sn<sup>4+</sup> до Sn<sup>2+</sup>. Эти процессы можно отобразить квазихимическими уравнениями, используя символику Крегера – Винка:



Известно, что анионные вакансии (доноры) являются основным типом собственных точечных дефектов в структуре SnO<sub>2</sub>. Исследования диоксида олова показали, что отклонение от стехиометрии в кислороддефицитной фазе SnO<sub>2-δ</sub> составляет δ ≅ 10<sup>-4</sup> при T = 1000 °C и давлении кислорода p(O<sub>2</sub>) = 0,1 бар и пропорционально p(O<sub>2</sub>)<sup>-1/6</sup>. Это предполагает образование двукратно ионизированных вакансий кислорода V<sub>o</sub><sup>''</sup>.

Квантово-химические расчеты показали, что наряду с кислородными вакансиями в структуре SnO<sub>2</sub> энергетически выгодно образование междоузельных катионов Sn<sub>i</sub><sup>''''</sup>. Они, как ожидается, должны способствовать дефициту кислорода за счет образования стабильных пар (Sn<sub>i</sub><sup>''''</sup> + V<sub>o</sub><sup>''</sup>), в которых реализуется степень окисления Sn<sup>+2</sup>. К тому же локальная структура ячейки, содержащей такой ассоциат, сходна со структурой SnO. Экспериментальные исследования монокристаллических поверхностей SnO<sub>2</sub> показали, что их реальная структура гораздо сложнее рассмотренных моделей, поскольку в ней высока концентрация структурных дефектов: ступеней, дислокаций, доменов. Наибольшая степень разупорядоченности характерна для поверхности (110) [6].

Образование нейтральных вакансий может быть представлено следующей реакцией:



Ионизация кислородных вакансий происходит по схеме



Из условия электронейтральности для кристаллической решетки, получим

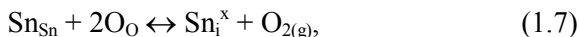
$$n = [V_o^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}], \quad (1.5)$$

где  $n$  – концентрация квазисвободных электронов.

Отклонение состава от стехиометрии  $x$  для  $SnO_{2-x}$  может быть представлено следующим образом:

$$x = [V_o^x] + [V_o^\bullet] + 2[V_o^{\bullet\bullet}]. \quad (1.6)$$

Объяснение нестехиометрии за счет присутствия межузельных атомов олова может быть описано реакциям:



Условие электронейтральности можно записать как

$$n = [Sn_i^{4+}]. \quad (1.9)$$

Если преобладают нейтральные дефекты  $[Sn_i^x] \gg [Sn_i^{4+}]$ , то отклонение от стехиометрии  $y$  для  $Sn_{1+y}O_2$  будет  $y \cong [Sn_i^x]$ ; если же  $[Sn_i^{4+}] \gg [Sn_i^x]$ , то отклонение будет  $y \cong [Sn_i^{4+}]$  [7].

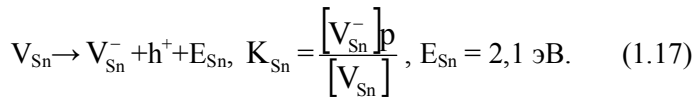
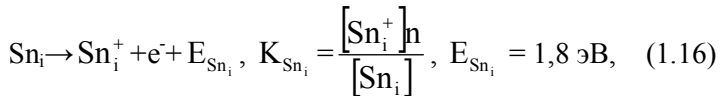
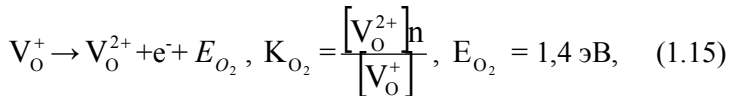
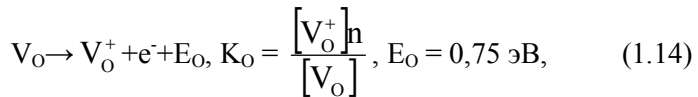
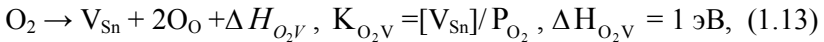
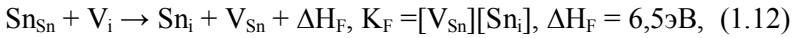
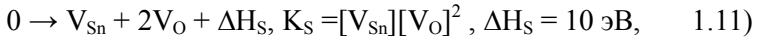
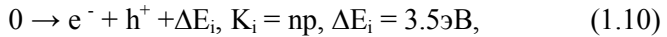
Электрическая проводимость  $SnO_2$  обусловлена его нестехиометрией. Были получены резистивные образцы [8], проводимость которых изменялась на порядок за счет контроля парциального давления кислорода и концентрации вакансии по кислороду  $V_o$  при нанесении пленок и в последующих процессах [9].

В работе [10] представлена модель собственных дефектов в диоксиде олова. В ней рассматривается термодинамический анализ равновесия электрически активных и нейтральных собственных де-



фектов в  $\text{SnO}_2$  в широком диапазоне температур и давлений кислорода. В качестве основного типа дефектов выбраны дефекты по Шоттки, дефекты по Френкелю в подрешетке олова, а также вакансии Sn при обработке в кислороде диоксида олова стехиометрического состава.

За  $n$ -тип проводимости в  $\text{SnO}_2$  отвечают межузельное Sn и вакансии в подрешетке кислорода, за  $p$ -тип - вакансии в подрешетке Sn. Процессы образования и ионизации этих дефектов, а также константы равновесия реакций представлены в виде уравнений [10]:



Кроме уравнений (1.10) – (1.17), авторы работы [10] учитывали уравнения электронейтральности и материального баланса:

$$n + [V_{\text{Sn}}^-] = p + [V_{\text{O}}^+] + 2[V_{\text{O}}^{2+}] + [\text{Sn}_i^+], \quad (1.18)$$

$$\Delta = [V_O] + [V_O^+] + [V_O^{2+}] - 2\{[V_{Sn}] + [V_{Sn}^-] - [Sn_i^-] - [Sn_i^+]\}. \quad (1.19)$$

Решая систему уравнений (1.10) – (1.19), рассчитали концентрации точечных дефектов и носителей заряда в зависимости от давления кислорода для температур от 500 до 1400 °С. В качестве примера результаты расчета для  $T = 923$  °С представлены на рис. 1.3, где стрелки с обозначением НВ указывают границы области гомогенности фазы SnO<sub>2</sub>. Кривые соответствуют концентрациям: 1 –  $[V_{Sn}]$ , 2 –  $[V_O^{2+}]$ , 3 –  $p$ , 4 –  $[V_{Sn}]$ , 5 –  $[V_O^+]$ , 6 –  $n$ , 7 –  $[V_O]$ , 8 –  $[Sn_i^+]$ , 9 –  $[Sn_i^-]$ .

Преобладающим типом дефектов в пределах области гомогенности SnO<sub>2</sub> при реальных давлениях кислорода являются дважды ионизированные вакансии кислорода  $V_O^{2+}$ .

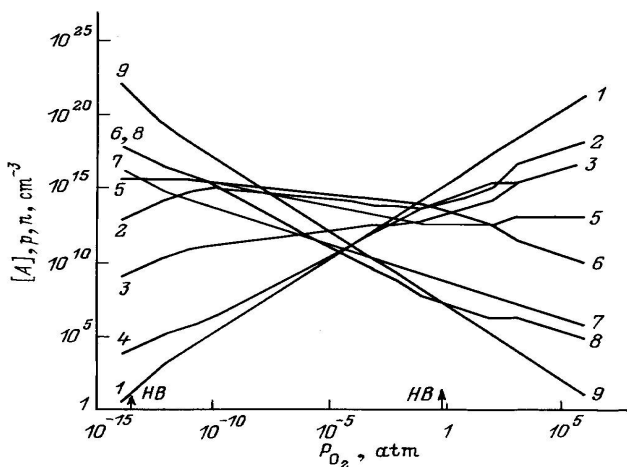


Рис. 1.3. Диаграмма равновесия собственных точечных дефектов в SnO<sub>2</sub> при  $T = 923$  °С [10]:  $[A]$ ,  $p$ ,  $n$  – концентрации дефектов  $A$  и носителей заряда

По результатам термодинамического анализа зависимости концентрации точечных дефектов и носителей заряда от парциального давления кислорода и температуры рассчитывается диаграмма состояний диоксида олова  $P_{O_2} - T - x$  (рис. 1.4) [10]. Штриховые линии – изоконцентраты состава при отклонениях  $\delta$  в атомных долях: 1 –  $10^{-6.75}$ , 2 –  $10^{-6}$ , 3 –  $10^{-4.5}$ , 4 –  $10^{-3}$ .

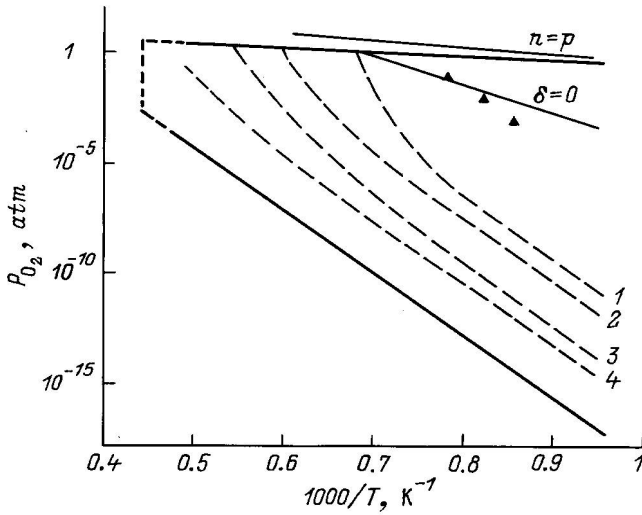


Рис. 1.4. Диаграмма состояния диоксида олова  $P_{\text{O}_2} - T - x$  [10]

Из диаграммы состояния диоксида олова  $P_{\text{O}_2} - T - x$  делается вывод, что в пределах области гомогенности в исследуемом диапазоне температур фаза  $\text{SnO}_2$  имеет  $n$  – тип проводимости, но может иметь избыточное содержание кислорода по отношению к стехиометрическому составу ( $\text{SnO}_{2+x}$ ). При этом избыточный кислород находится в электронейтральном состоянии. Таким может быть либо межузельный кислород, либо вакансии в подрешетке Sn, которая создает глубокий акцепторный уровень.

### 1.1.2. Зонная структура $\text{SnO}_2$

Диоксид олова относится к соединениям группы  $A^{\text{IV}}B_2^{\text{VI}}$ . Теоретически и экспериментально их энергетические спектры исследованы весьма неодинаково. Достаточно надежные расчеты зон и опытные спектральные измерения в широкой области энергии оксидов металлов IV подгруппы отсутствуют. Это обусловлено большими трудностями, связанными с выращиванием крупных и совершенных монокристаллов и учетом собственных моментов межионных сил взаимодействия [4].

До сих пор количественно не решен вопрос о соотношении трех конкурирующих компонентов межатомных составляющих сил

взаимодействий. Применение хорошо известной теории химической связи в  $A^{IV}B^{VI}$  приводит к противоречиям: одни опыты свидетельствуют об очень большой ионности  $A^{IV}B^{VI}$ , другие о ковалентности [11]. Выход из этих противоречий основывается на учете металлизации связей и выводе о том, что в  $A^{IV}B^{VI}$  связи не являются преимущественно ионными.

Благодаря особенностям диаграмм состояния многие соединения  $A^{IV}B^{VI}$  в отличие от других бинарных кристаллов характеризуются большими отклонениями от стехиометрии, что существенно усложняет получение совершенных образцов с малой концентрацией носителей тока и исследование их свойств. По-видимому, это и объясняет сравнительно небольшой объем известных до недавнего времени исследований зонной структуры многих из  $A^{IV}B^{VI}$  [11].

Остановимся на результатах расчетов зон кристалла  $SnO_2$  тетрагональной модификации типа рутила. Элементарная ячейка содержит две молекулы, а зона Бриллюэна представляет параллелепипед (рис. 1.5).

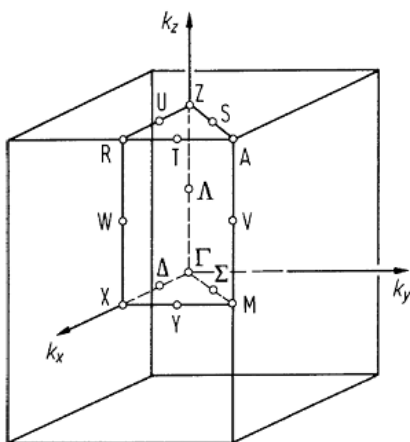


Рис. 1.5. Зона Бриллюэна тетрагональных оксидов  $GeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $PdO_2$  [11]

В результате расчета [11] для  $SnO_2$  самые верхние валентные зоны в точках направлений  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $Y$ ,  $\Sigma$  и нижние зоны проводимости в точках направлений  $\Lambda$ ,  $\Delta$  получились очень плоскими с локализацией потолка валентной зоны в направлении  $\Gamma$  и дна зоны проводимости в

направлении  $\Delta$  и  $\Lambda$ . Зоны на многих направлениях делятся на группы с интервалами между ними около 2 – 4 эВ.

Дно зоны проводимости расположено в направлении  $\Gamma$ , остальные зоны выше на 3,5 эВ. Валентная зона состоит из сложного переплетения многих зон шириной около 4,5 эВ; остовные зоны 4d (Sn) и 2p (O) лежат ниже верха валентной зоны на 9 и 16,5 эВ с шириной около 5,5 и 1,4 эВ соответственно. Валентная зона  $\text{SnO}_2$  очень плоская с потолком в направлении точки R, другие ближайшие максимумы валентной зоны находятся в направлении точек X и  $\Gamma$  и ниже абсолютного экстремума в точке R на 0,4 и 0,5 эВ соответственно. Как отмечают авторы приведенных расчетов [11], найденная оптимальная конфигурация  $\text{Sn}^{4+}\text{O}^{2-}$  еще не означает, что  $\text{SnO}_2$  – сильно ионное соединение, так как из-за значительного перераспределения зарядов вдоль связей устанавливается преимущественно ковалентный характер межзонных взаимодействий. Среди принятых в расчетах зон  $\text{SnO}_2$  упрощений наиболее важны три:

- из самих расчетов, основанных на постоянстве потенциала между сферами ионов, следует, что на самом деле потенциал непостоянен;

- для тетрагональной структуры важен учет несферических компонентов потенциала внутри сфер;

- неучет спин-орбитальных эффектов, значительных для р-уровней Sn (около 1 эВ).

Главная трудность в расчетах состояла в правильном выборе потенциала кристалла, который берется в виде суперпозиции атомных потенциалов компонент. Основное внимание уделяется в расчетах ионности по моделям нейтральных атомов крайне ионных  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{O}_2^{2-}$  или промежуточного слоя. При расчетах приняты сферические ионные потенциалы обоих ионов с постоянным потенциалом между сферами.

К сожалению, как утверждают авторы [11], результаты расчетов зон  $\text{SnO}_2$  настолько сильно расходятся в принципиальных вопросах строения зон, что пока не удается установить причину этого расхождения.

Рассмотрение простой зонной структуры  $\text{SnO}_2$  в приближении Гудинафа [12] показывает, что уровень Ферми должен лежать вблизи верхнего края (или выше него) разрыхляющей полосы, первично образованной взаимодействием  $\sigma$ -типа между  $e_g$ -орбиталями катиона и  $sp^2$ -орбиталями кислорода [4]. Из этого следует, что диок-

сид олова должен быть широкозонным полупроводником. Детальный анализ края УФ-поглощения монокристаллов  $\text{SnO}_2$  подтверждает это предположение и дает ширину запрещенной зоны по одним источникам около 3,8 эВ [4], по другим порядка 3,53 эВ [3].

Зонная структура для невозбужденного состояния диоксида олова представлена на рис. 1.6 [13].

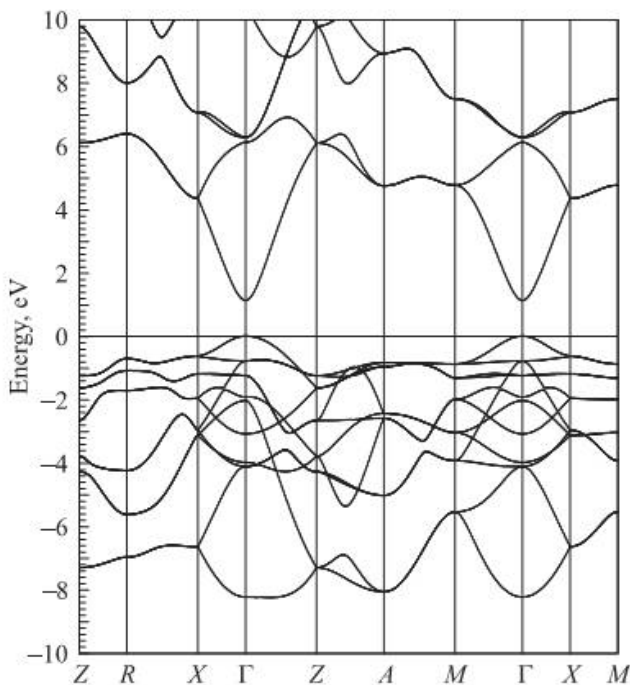


Рис. 1.6. Зонная структура  $\text{SnO}_2$  [13]

При вычислении электронной структуры в невозбужденном состоянии использовалась обычная элементарная ячейка и 5000 точек  $k$  в зоне Бриллюэна. В качестве зонных учитывались 4s-, 4p-, 4d-, 5s-, 5p-состояния олова и 2s- и 2p-состояния кислорода. Видно, что, согласно расчету,  $\text{SnO}_2$  обладает полупроводниковым прямозонным типом зонной структуры с шириной запрещенной щели 1,26 эВ. Эта величина близка к полученным в расчетах [14, 15] значениям 1,08 и около 1,5 эВ соответственно, но заметно меньше экспериментального значения 3,6 эВ [16], что объясняется систематической недооцен-

кой ширины запрещенной зоны полупроводников в рамках теории функционала электронной плотности [17]. Ширина валентной зоны оказалась равной 8,24 эВ, что хорошо согласуется как с теоретическим значением 8,3 эВ [18], так и с экспериментальными значениями, лежащими по различным данным в пределах от 7,5 [19] до 9 эВ [20].

В формирование зоны проводимости состояния олова и кислорода вносят примерно равный вклад: s-состояния олова локализованы у дна зоны, а затем по мере увеличения энергии доминирующими становятся p-состояния олова. 2p-состояния кислорода имеют несколько пиков: при 5,2; 8,8; 10,9 и 12,6 эВ [13].

### 1.1.3. Энергетический спектр уровней дефектов в SnO<sub>2</sub>

Несмотря на широкое применение диоксида олова, результаты его исследований носят противоречивый характер. Это относится к литературным данным по энергетическому спектру уровней в запрещенной зоне. В работах [10, 21, 22] с помощью различных методов исследования были найдены донорные уровни с энергиями активации в пределах от 0,2 до 1,9 эВ, физическая природа которых точно не объяснена.

В SnO<sub>2</sub> наблюдались донорные уровни с энергиями активации 0,21; 0,33; 0,52; 0,6; 0,72 эВ [22]. У пленочных образцов SnO<sub>2</sub> донорные уровни, как правило, неглубоки. Значения их энергий активации находятся в пределах до 0,15 эВ и тем меньше, чем выше их концентрация  $N$ . При  $N \approx 10^{19}$  см<sup>-3</sup> уровни расщепляются в примесную зону, которая, при увеличении до  $N \approx 10^{20}$  см<sup>-3</sup> перекрывается с зоной проводимости. Энергетические уровни в SnO<sub>2</sub> приведены на схеме энергетических уровней монокристаллов SnO<sub>2</sub> (рис. 1.7). Обнаружены следующие уровни [21]:

- стабильный полностью скомпенсированный уровень электронных ловушек, лежащий на 0,21 эВ ниже дна зоны проводимости;
- стабильный уровень дырочных ловушек, лежащий на 0,33 эВ над потолком валентной зоны, который при низкой температуре может выступать как центр сенсibilизации;

- два важных уровня электронных ловушек: более мелкий полностью скомпенсирован и обычно находится на расстоянии 0,52 эВ под зоной проводимости, более глубокий (частично скомпенсирован) на расстоянии 0,6 эВ под зоной проводимости;

– другие дискретные уровни лежат на расстояниях 1; 1,3; 1,8 эВ от дна зоны проводимости.

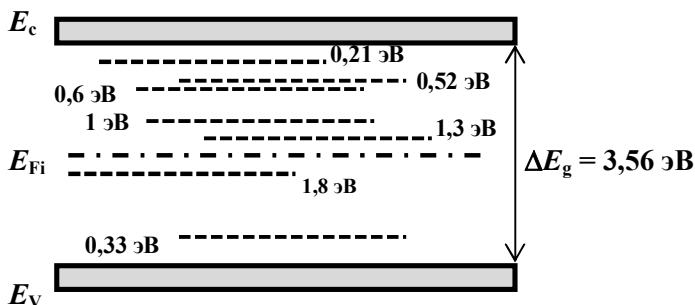


Рис. 1.7. Энергетическая зонная диаграмма SnO<sub>2</sub> [21]

При обычных условиях SnO<sub>2</sub> является материалом *n*-типа, т.е. уровень Ферми располагается в верхней половине запрещенной зоны. Электронный тип проводимости SnO<sub>2</sub> и положение уровня Ферми определяется наличием кислородных вакансий [V<sub>O</sub><sup>2+</sup>]. В кристалле SnO<sub>2</sub> так же, как и в ряде других металлооксидных полупроводников, электроны проводимости генерируются при ионизации кислородных вакансий (доноры), содержащих локализованные электроны, сравнительно слабо связанные с кристаллической решеткой оксида [23]. Электронные уровни таких доноров расположены вблизи зоны проводимости. Как показано в [23, 24], кристаллы SnO<sub>2</sub> содержат кислородные вакансии с различными уровнями энергии в запрещенной зоне полупроводника. По данным различных авторов уровни энергии, связанные с кислородными вакансиями, расположены вблизи зоны проводимости на расстоянии: 0,015 – 0,049 эВ [23], 0,150 эВ [6].

#### 1.1.4. Физические свойства кристаллов SnO<sub>2</sub>

Молекулярная масса SnO<sub>2</sub> составляет: 150,6888; содержание кислорода – 66,67 % ат. или 21,23 % по массе; плотность  $d = 6,95 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $T_{\text{пл}} = 1127 \text{ }^\circ\text{C}$ , подвижность электронов 50 - 60 см<sup>2</sup>/(В·с) [3].

Как известно, олово образует два оксида – SnO и SnO<sub>2</sub> [3, 4, 25]. Оксиды SnO и SnO<sub>2</sub> в реакциях проявляют зачастую противоположные свойства. Первый обычно окисляется до производных Sn



(IV), имеет тетрагональную структуру. Структура характеризуется тем, что атомы металла и кислорода имеют четверную координацию, однако кислород расположен в тетраэдре из атомов металла, тогда как атомы металла занимают положение в вершине квадратной пирамиды, состоящей в основании из атомов кислорода. Оксид SnO неустойчив при нагревании и выше 160 °С разлагается по реакции диспропорционирования на SnO<sub>2</sub> и металлическое олово. В связи с окислением на воздухе определить истинную температуру плавления SnO трудно; в работе [4] указано, что SnO плавится с разложением при 1042 °С. Электрические свойства SnO не изучены. Примером окислительных реакций могут служить окисление SnO до SnO<sub>2</sub> при умеренном (до 300 - 400 °С) нагреве на воздухе под действием NO<sub>2</sub>, паров воды, CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, конверсии CO в углекислый газ или этилового спирта в ацетальдегид при нагревании. При прокаливании в водороде до 700 °С оба оксида восстанавливаются до металлического олова, что дает основание использовать их в некоторых процессах каталитического окисления. Температура плавления SnO<sub>2</sub> равна 1625 °С, в расплаве SnO<sub>2</sub> быстро диссоциирует на Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в газовой фазе и кислород.

Основные физические свойства монокристаллического полупроводника диоксида олова, близкие к свойствам поликристалла, приведены в табл. 1.1 [3].

Таблица 1.1

Основные физические свойства монокристаллического диоксида олова [3]

Название параметра	Условное обозначение	Единицы измерения	Величина параметра
Температура инконгруэнтного плавления	$T_{\text{плав. инконг.}}$	°С	1625
Стандартная энтропия	$S^0$	Дж/кмоль·град	$56,52 \cdot 10^3$
Стандартная энтальпия (теплота) образования	$\Delta H^0_f$	Дж/кмоль	$-581,13 \cdot 10^6$
Плотность твердой фазы	$d$	г/см <sup>3</sup>	6,95

Продолжение табл. 1.1

Название параметра	Условное обозначение	Единицы измерения	Величина параметра
Удельная теплоемкость при постоянном давлении	$C_p$	Дж/кмоль·град	349,598
Ширина запрещенной зоны	$\Delta E$	эВ	3,53
Подвижность электронов	$\mu_n$	см <sup>2</sup> /В·с	50 – 60
Концентрация носителей тока	$n$	см <sup>-3</sup>	$2,8 \cdot 10^{14}$
Удельное сопротивление	$\rho$	Ом·см	$4 \cdot 10^2$
Диэлектрическая проницаемость	$\varepsilon$	–	24
Показатель преломления	$n$	–	2,093

Наибольший интерес для практического применения представляют пленки диоксида олова.

### 1.1.5. Физические свойства пленок SnO<sub>2</sub>

Физические свойства поликристаллических пленок металлооксидных полупроводников зависят от способа изготовления, параметров роста, наличия легирующей примеси, природы подложки, газа-носителя. Кроме того, осуществляемый после изготовления пленок отжиг, также оказывает влияние на электрофизические свойства пленок.

В работе [26] рассмотрена зависимость от способа изготовления структуры и строения тонких пленок SnO<sub>2</sub>. Пленки диоксида олова изготавливали разными методами: химическим осаждением, пульверизацией, методом распыления. Толщина изготовленных слоев составляла около 100 нм. Пленки диоксида олова (образцы А-типа) получали распылением на открытом воздухе спиртового (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) раствора тетраоксида олова SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (15 % воды) на

нагретую (до 450 °С) подложку из кремния (А<sub>1</sub>-тип) или на окисленную кремниевую пластину (А<sub>2</sub>-тип).

Пленки диоксида олова (образцы В-типа) изготовлены методом химического осаждения пара на горячую (350 °С) кремниевую подложку. В качестве реагента использовали расплав SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и влажный воздух в качестве газа-носителя. Поверхностное сопротивление слоев А- и В-типа изменяется в диапазоне 0,5 – 2 кОм/□ в зависимости от условий осаждения пленок.

Пленки диоксида олова (образцы С-типа) изготавливали реактивным распылением мишени из металлического олова в атмосфере кислорода под давлением 0,133 Па. Температура подложки поддерживалась равной около 160 °С. Сопротивление пленок этого типа получалось более 1 МОм/□.

Все три типа слоев SnO<sub>2</sub> являются поликристаллическими со структурой типа кассетерита. Пленки А-типа имеют размер зерна около 50 нм, и двухфазную структуру, то есть содержат SnO<sub>2</sub> и малое количество SnO. Строение поверхностных слоев В-типа характеризуется определенной неоднородностью размера зерен, который изменяется в интервале 20 – 50 нм, слои нестехиометричны. Пленки С-типа являются однородными с размерами зерен менее 20 нм. Данные рентгеновской дифракции показывают только наличие фазы SnO<sub>2</sub>. Сравнивая методы, использованные для нанесения пленок диоксида олова, можно сказать, что пленки С-типа наиболее совершенны: они находятся в монофазе, обладают весьма мелкой поликристаллической структурой и гладкой поверхностью.

По данным работы [27] тонкие пленки диоксида олова, толщиной около  $1,5 \cdot 10^4$  Å, изготовленные методом распыления спиртового раствора хлорида олова, имеют сопротивление около 154 Ом·см для нелегированных пленок и 50 Ом·см для пленок, легированных сурьмой, и обладают оптическим пропусканием порядка 68,2 %.

В табл. 1.2 приведены значения проводимости ( $\sigma$ ), концентрации ( $n$ ) и подвижности ( $\mu$ ) основных носителей заряда для пленок диоксида олова, изготовленных тремя разными методами электроннолучевого, реактивного распыления и нанесением из растворов, с последующим отжигом при температуре 400 °С в течение 2 – 3 ч.

Очевидно, что значения проводимости, концентрации и подвижности основных носителей варьируются в зависимости от способа изготовления пленок.

Таблица 1.2

Электрические параметры пленок диоксида олова, изготовленных тремя различными способом [26]

Наименование параметра	Способ изготовления пленок диоксида олова		
	Реактивное распыление	Электронно-лучевое распыление	Нанесение из растворов
	25 °С	25 °С	25 °С
Проводимость $\sigma$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	0,88	0,11	0,67
Концентрация $n$ , $\cdot 10^{17}$ см <sup>-3</sup>	27,1	2,0	0,43
Подвижность $\mu$ , см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	2,03	3,42	96,5

Оптические свойства слоев SnO<sub>2</sub> [28] характеризуются относительно высокими коэффициентами пропускания (80 – 90 %). Оптическое бесцветное стекло марки К8, применяемое в качестве подложки, имеет прозрачность более 90 %. Максимальное поглощение света составляет не более 20 %, минимальное – около 10 %. Незначительное уменьшение толщины слоя диоксида олова приводит к значительному увеличению коэффициента оптического пропускания. При толщинах 0,07 – 0,09 мкм средняя величина оптического пропускания пленок диоксида олова составляет (81 – 83) %. SnO<sub>2</sub> прозрачен для видимого света и отражает ИК-излучение с длиной волны больше 2 мкм.

Исследование спектров оптического пропускания пленок SnO<sub>2</sub> позволяет определить коэффициент поглощения света в пленках. По виду спектральной зависимости коэффициента поглощения можно определить тип оптических переходов (прямые или непрямые переходы), приводящих к появлению избыточных носителей в зоне проводимости, оценить величину запрещенной зоны, а также степень отклонения состава пленок от стехиометрии.

В работе [29] приведены результаты исследования структуры и основных физических свойств пленок диоксида олова, изготовленных по золь-гель технологии. Для приготовления золя было взято 5 г

порошка хлорида олова ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). В качестве растворителя использовался изопропиловый спирт ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) – 25 мл. Перемешивание осуществлялось на магнитной мешалке с подогревом (ИКА RH basic 2) при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Таким образом, было изготовлено три образца золь-гель пленок  $\text{SnO}_2$ : образец № 1 по истечению 8 ч. после изготовления, то есть когда раствор еще полностью был золев; образец № 2 после 10 ч, когда раствор уже начал густеть, и образец № 3 после 12 ч, когда раствор уже представлял собой вязкий гель молочного цвета. Далее был осуществлен изотермический отжиг образцов при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Спектры пропускания золь-гель пленок  $\text{SnO}_2$  представлены на рис. 1.8. Установлено, что прозрачность образца № 3, изготовленного из геля, более высокая, чем у образцов № 1 и № 2, изготовленных до гелеобразования. Прозрачность образца № 3 в видимом диапазоне составила 75 %.

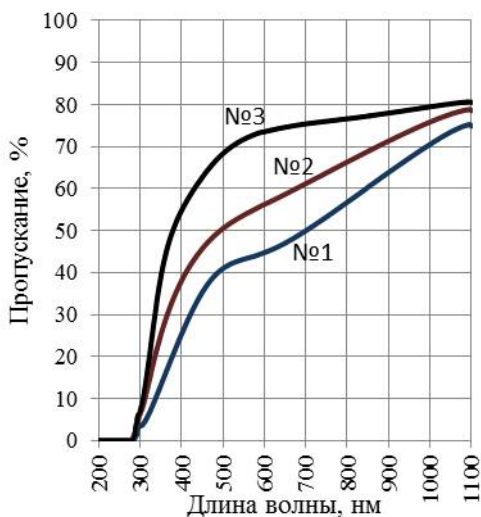


Рис. 1.8. Спектры пропускания образцов  $\text{SnO}_2$  № 1, № 2 и № 3 после отжига  $300\text{ }^\circ\text{C}$  1 ч. [29]

Диоксид олова  $\text{SnO}_2$ , является прямозонным полупроводником, а для прямых переходов спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha = f(h\nu)$  представляется в координатах

$(ahv)^2 = f(hv)$ . Таким образом,  $(ahv)^2$  линейно зависит от энергии световых квантов в некотором интервале. Продолжение этой прямой до пересечения с осью абсцисс позволяет определить ширину запрещенной зоны  $E_g$  для прямых разрешенных переходов. Зависимости  $(ahv)^2$  от энергии света для образцов SnO<sub>2</sub> № 1, № 2 и № 3 представлены на рис. 1.9.

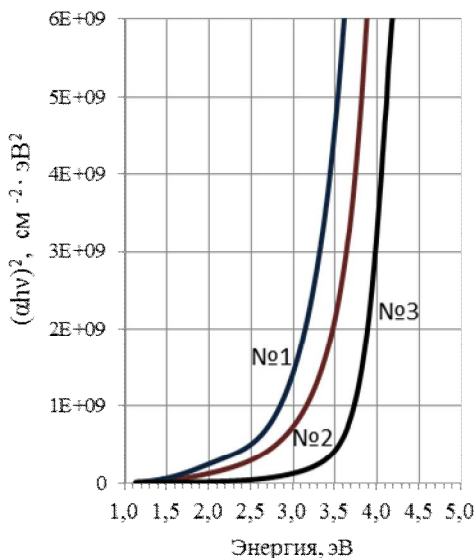


Рис. 1.9. Зависимости  $(ahv)^2$  от энергии света для образцов SnO<sub>2</sub> № 1, № 2 и № 3 [29]

По зависимостям  $(ahv)^2$  от энергии световых квантов, представленным на рис. 1.9, была определена ширина запрещенной зоны диоксида олова. Для образца № 1  $E_g \approx 3$  эВ, для образца № 2  $E_g \approx 3,3$  эВ и для № 3  $E_g \approx 3,7$  эВ. Значение ширины запрещенной зоны для образца № 3 ближе всего к истинному значению ширины запрещенной зоны SnO<sub>2</sub> при комнатной температуре ( $E_g = 3,6$  эВ). Ширина запрещенной зоны образцов № 1 и № 2 меньше истинного значения, так как пленка SnO<sub>2</sub>, синтезированная золь-гель методом на различных стадиях созревания раствора обладает нестехиометричностью по кислороду.

Результаты измерений электросопротивления, подвижности и концентрации свободных носителей зарядов золь-гель пленок SnO<sub>2</sub> представлены в табл. 1.3.

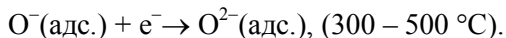
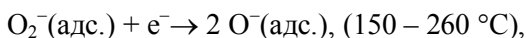
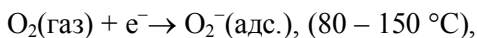
Таблица 1.3

Результаты измерения сопротивления, подвижности и концентрации свободных носителей зарядов [29]

№ образца	$R_s$ , кОм/□	$\rho$ , Ом·см	$\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с	$n$ , см <sup>-3</sup>
1	223,19	22,32	37,9	$7,39 \cdot 10^{15}$
2	294,32	29,43	61,69	$3,44 \cdot 10^{15}$
3	947,93	142,19	54,07	$8,13 \cdot 10^{14}$

Обнаружено, что более низким сопротивлением обладают образцы № 1 и № 2, которые были синтезированы перед гелеобразованием. Образец № 3, изготовленный из геля и обладающий самой высокой прозрачностью, наоборот, имеет большое сопротивление.

При исследовании температурных зависимостей поверхностного сопротивления пленок диоксида олова обнаружено, что независимо от способа получения температурная зависимость электросопротивления пленок диоксида олова включает две составляющие (рис. 1.10) [30]. Первая составляющая – это полупроводниковый характер зависимости до температур 150 – 200 °С, обусловленный ионизацией мелких примесных донорных уровней и характеризующийся экспоненциальным уменьшением электросопротивления. Вторая составляющая – это зависимость в интервале температур 200 – 400 °С, обусловленная адсорбцией кислорода из воздуха кислородными вакансиями пленки и характеризующаяся возрастанием электросопротивления. Известно, что диоксид олова – широкозонный полупроводник, его n-тип проводимости обусловлен присутствием в объеме кислородных вакансий, которые играют роль центров хемосорбции для атмосферного кислорода. В зависимости от температуры на поверхности пленки диоксида олова может находиться адсорбированный кислород в форме ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>. Переход от одной формы к другой различается температурой и видом реакции:



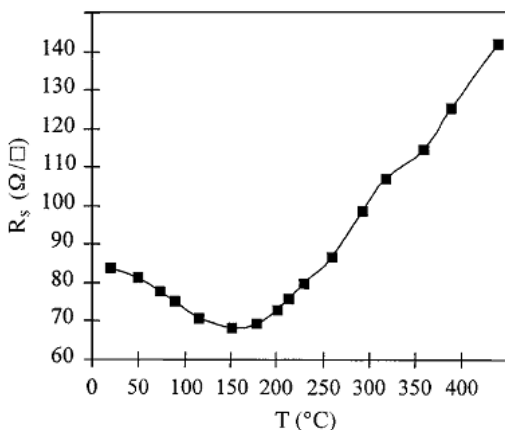


Рис. 1.10. Температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок диоксида олова [30]

Хемосорбированный на поверхности диоксида олова кислород захватывает электроны с донорных уровней, индуцируя истощение поверхностных уровней по сравнению с объемными состояниями, тем самым увеличивая электросопротивление пленок. Таким образом, температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок диоксида олова обусловлена двумя конкурирующими процессами: в интервале температур 20 – 150 °C электропроводность пленок диоксида олова обусловлена ионизацией примесных состояний, в интервале от 150 °C и выше – хемосорбцией кислорода, а рассеивание носителей заряда обусловлено, в основном, тепловыми колебаниями решетки [31, 32].

### 1.1.6. Газочувствительные свойства пленок SnO<sub>2</sub>

В настоящее время диоксид олова нашел широкое применение в полупроводниковых датчиках газа. Принцип действия полупроводниковых датчиков газов основан на изменении физических параметров полупроводниковых материалов, происходящих при их контакте с газом. К физическим параметрам, изменяющимся при адсорбции газов на поверхности полупроводников, относятся: электропроводность, работа выхода, подвижность свободных носителей заряда, поверхностная концентрация носителей заряда, время жизни



неравновесных носителей заряда, коэффициент оптического отражения, коэффициент поглощения и другие. Эти характеристики являются потенциальными выходными параметрами датчиков газов, но не все они имеют широкое практическое применение. Для металлооксидных полупроводников, таких, как диоксида олова, наиболее информативным параметром является электропроводность (сопротивление) материала, так как незначительное изменение концентрации анализируемого газа вызывает значительное изменение электросопротивления [33].

В рабочем интервале температур газовых датчиков (200 – 500 °С) вакансии по кислороду в SnO<sub>2</sub> являются хемосорбционными центрами для атмосферного кислорода, который захватывает электроны с донорных уровней. На поверхности пленки возникает потенциальный барьер Шоттки, а под поверхностью образуется обедненный слой (область положительного пространственного заряда). Влияние хемосорбции на электрические свойства диоксида олова можно охарактеризовать двумя параметрами: эффективная толщина области истощения и высота барьера Шоттки. В зависимости от структуры межзеренных контактов в SnO<sub>2</sub> отмечают три возможных механизма электропроводности: механизмы объемных и поверхностных ловушек, а также перенос заряда через барьер Шоттки [34].

При анализе механизмов изменения электропроводности в поликристаллических пленках SnO<sub>2</sub> необходимо учитывать очень много различных факторов. В ряде работ [34 – 38] отмечается, что газовая чувствительность металлооксидного полупроводника сильно зависит от размеров зерна в пленке и ее микроструктуры. На поверхности поликристаллического полупроводникового оксида образуется обедненный электронами поверхностный слой (ОПЗ) глубиной L, где L определяется дебаевской длиной экранирования L<sub>D</sub> и величиной поверхностного потенциала [32]. Дебаевская длина описывается выражением:

$$L_D = \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{n q^2} \right)^{1/2}. \quad (1.20)$$

Дебаевская длина L<sub>D</sub> зависит от температуры. Толщина области пространственного заряда обычно связана с дебаевской длиной соотношением:

$$L=L_D\left(\frac{2eV_S}{kT}\right)^{1/2}, \quad (1.21)$$

где  $eV_S$  – поверхностный потенциал;  $kT$  – тепловая энергия.

В работе [34] отмечено, что в основном  $L \cong 2L_D$  независимо от величины температуры при условии, что  $eV_S \ll kT$ .

Зерна размером  $D$ , входящие в состав поликристаллической пленки металлоксидного полупроводника, могут контактировать между собой через границы зерен, через узкие каналы между зернами или же контакт осуществляется в основном через узкие перешейки и в отдельных местах через границы зерен.

В зависимости от соотношения размера зерна ( $D$ ) и толщины области пространственного ( $L \cong 2L_D$ ) различают три модели электрической проводимости и соответствующие им механизмы газовой чувствительности металлоксидных полупроводников:

- зернограничная модель ( $D \gg 2L_D$ ) присуща толстым пленкам, с высокой концентрацией носителей зарядов, сопротивление пленки определяется сопротивлением зернограничных контактов;

- модель «бутылочного горла» ( $D \geq 2L_D$ ) присуща пленкам средней толщины, проводимость осуществляется в основном каналами между зернами и частично границами зерен, сопротивление пленки определяется в основном сопротивлением каналов;

- модель ультрамалых частиц ( $D < 2L_D$ ) присуща тонким пленкам, электронная проводимость осуществляется зерном в целом, сопротивление пленки определяется объемом зерна [34].

Рассмотрим подробнее каждую из этих моделей.

Ихокура в работе [39] предложил использовать модель, в которой слой поверхностного заряда образуется на зернах пленки за счет отрицательно заряженных ионов кислорода, как показано на рис. 1.11, что приводит к образованию двойного барьера Шоттки на границах зерен.

В этой модели плотность носителей заряда на границах зерен возрастает с уменьшением содержания адсорбированного кислорода, вызванным реакцией между горючим газом и адсорбированным кислородом, что снижает высоту барьера и уменьшает сопротивление. Электроны проводимости должны двигаться от одного зерна к другому через потенциальный барьер. Высота этих барьеров меняется в зависимости от окружающей атмосферы.

Модель двойного Шоттки слоя имеет следующие особенности:

- область высокой проводимости, не связанная с изменением концентрации газа в воздухе, находится в зернах, и сопротивление зерен пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением их границ;
- основной ток протекает через внутреннюю область зерен [37].

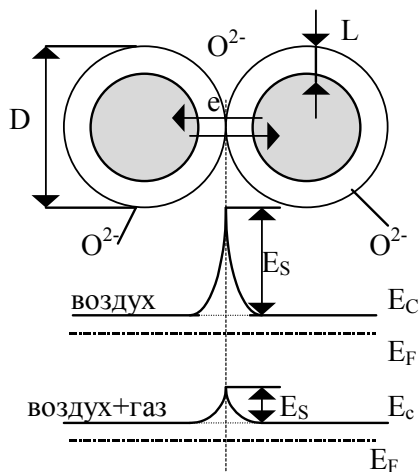


Рис. 1.11. Схема, иллюстрирующая зернограничную модель (модель двойного барьера Шоттки) и профиль зоны проводимости на границе зерен [36]:  $D$  – диаметр зерна;  $L$  – ширина области пространственного заряда;  $E_S$  – высота потенциального барьера;  $E_C$  – дно зоны проводимости;  $E_F$  – уровень Ферми

Митсудо в работе [40] предложил модель, в которой электроны проводимости движутся через каналы соединяющие отдельные зерна, сопротивление которых контролирует сопротивление всей пленки (рис. 1.12). В этой модели толщина слоя поверхностного пространственного заряда меняется в зависимости от процесса адсорбции кислорода, и при этом меняется площадь соединительной части – «бутылочного горла».

В работах [35, 36] отмечается, что на примере модели «бутылочного горла» можно показать, что электрическое сопротивление и газовая чувствительность поликристаллического металлооксидного полупроводника сильно зависят от размеров зерна. Электрическое сопротивление канала определяется геометрией его диаметра, дебаевской длиной и концентрацией носителей в этой области. Согласно данным электронной микроскопии диаметр канала  $X$  пропорционален размеру зерна  $D$  с коэффициентом пропорциональности  $k$ :  $X = kD$ , где  $k = (0,8 \pm 0,1)$ , если размер зерна в пленке  $D = (4 - 27)$  нм.

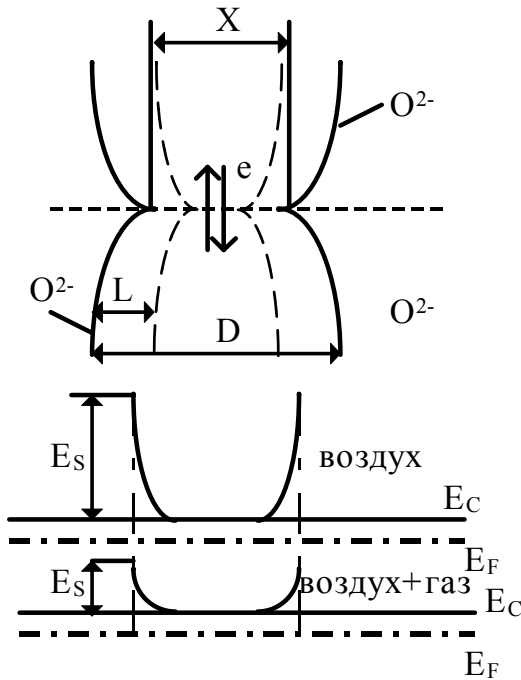


Рис. 1.12. Схема, иллюстрирующая модель «бутылочного горла» и профиль зоны проводимости [36]. Обозначения те же, что на рис. 1.11;  $X$  – диаметр канала

Модель «бутылочного горла» предполагает, что электрическое сопротивление узкого канала преобладает над электрическим сопротивлением зерен. Также считают, что концентрация электронов

внутри зерна и у поверхности в области пространственного заряда  $n_0$  и  $n_L$  соответственно. При таких условиях газовая чувствительность пленки ( $S$ ) может быть представлена отношением электрического сопротивления в канале на воздухе ( $r_a$ ) к такому же сопротивлению в газе ( $r_g$ ):

$$S = \frac{r_a}{r_g} = \left\{ (1 - x)^2 + \frac{n_L}{n_0} \left[ 1 - (1 - x)^2 \right] \right\}^{-1}, \quad (1.22)$$

где  $x = 2L_D/X$ .

Таким образом, модель «бутылочного горла» объясняет качественно, почему  $S$  возрастает резко, когда  $D$  приближается к  $2L_D$ . Количественно эта модель позволяет анализировать экспериментальные результаты в том случае, если известен размер зерна в пленке, определена длина дебаевского экранирования, а также проведены измерения температурных зависимостей электрических параметров пленки (сопротивления, концентрации и подвижности основных носителей заряда) на воздухе и в исследуемом газе.

Анализ микроструктуры поликристаллических пленок  $\text{SnO}_2$  [36] показывает, что, хотя кристаллиты в пленке контактируют в среднем с четырьмя соседями через перешейки, зернограничными контактами полностью пренебречь нельзя. Совокупность кристаллитов лучше описывать как набор кристаллитов, контактирующих в большинстве случаев через перешейки и в отдельных местах через границы зерен. В этом случае для объяснения механизма изменения электропроводности в металлооксидных полупроводниках Ипоматсу и др. в работе [37] предлагают модель ультрамалых частиц (рис. 1.13).

Отличительными чертами этой модели являются:

- в тонких пленках диоксида олова нет четкой разницы между свойствами внутри зерен и на их поверхности, поэтому плотность носителей заряда в объеме зерен и на их поверхности изменяется одновременно с изменением количества кислорода, адсорбируемого поверхностью  $\text{SnO}_2$ ;

- сопротивление всего сенсора определяется сопротивлением границ зерен с добавлением малого вклада их поперечного сечения [37, 38].

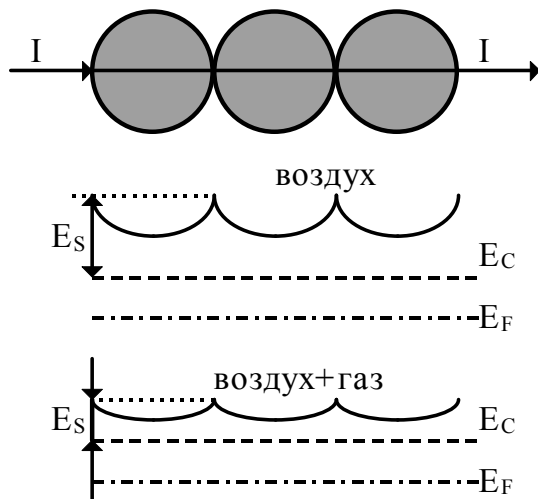


Рис. 1.13. Схема, иллюстрирующая модель ультрамалых частиц и профиль зоны проводимости [38].  
Обозначения те же, что на рис. 1.11

Газовая чувствительность ( $S$ ) диоксида олова сильно зависит от размеров кристаллитов ( $D$ ), особенно для области малых размеров  $D$ . Она возрастает резко, когда  $D$  уменьшается настолько, что становится сравнимой с удвоенной дебаевской длиной [36]. То есть пленки, в которых изменение проводимости осуществляется по модели «бутылочного горла», обладают более высокой чувствительностью, чем пленки, где изменение проводимости осуществляется по зернограничной модели, а пленки, в которых изменение проводимости осуществляется по модели ультрамалых частиц, обладают более высокой чувствительностью, чем пленки, где изменение проводимости осуществляется по модели «бутылочного горла». Таким образом, максимальную газовую чувствительность могут обеспечивать пленки, в которых изменение проводимости осуществляется по модели «бутылочного горла» или модели ультрамалых частиц. Следовательно, чтобы получить пленки, обладающие максимальной газовой чувствительностью, нужно стремиться уменьшить размер зерна в пленке.

Газовая чувствительность пленок определяется как отношение сопротивления пленки на воздухе ( $R_B$ ) к сопротивлению пленки при напуске в кювету известной концентрации исследуемого газа ( $R_G$ ):  $S_g = R_B/R_G$ . Чаще газовую чувствительность представляют в терминах изменения проводимости:  $S_g' = (G_G - G_B)/G_B = G_G/G_B - 1$ , где  $G_G = 1/R_G$  – проводимость пленки в исследуемом газе,  $G_B = 1/R_B$  – проводимость пленки в воздухе. Итак,  $S_g' = R_B/R_G - 1 = S_g - 1$  [38]. Установившаяся зависимость газовой чувствительности  $S_g'$  от концентрации определяемого газа представляет собой статическую характеристику газовой чувствительности пленки SnO<sub>2</sub>. Зависимость  $S_g'$  от времени контактирования пленки с газовой средой – динамическую характеристику [41].

Газовые датчики на основе SnO<sub>2</sub> обладают высокой чувствительностью к водороду в воздухе, интервал определения которого составляет (0,001 – 2) об. %, так и к водороду в гелии – интервал определения (0,0001 – 2) об. %. Датчики на основе диоксида олова позволяют также определять сероводород в воздухе в интервале (0 – 300) мг/м<sup>3</sup>, фреон в воздухе – (0 – 10000) мм/м<sup>3</sup>, пары этилового спирта – (0 – 200) мг/м<sup>3</sup> и пары хлора – (0 – 200) мг/м<sup>3</sup> в воздухе [42].

Датчики на основе диоксида олова можно применять для определения окиси углерода (угарный газ). В случае диоксида олова диапазон измерения концентрации CO составляет (500 – 3000) ppm [33].

В работе [41] исследовалась газовая чувствительность пленок диоксида олова, легированных сурьмой, изготовленных магнетронным напылением на подложках из стекла и окисленного кремния к парам этилового спирта, ацетона, изопропилового спирта и водорода. Определены рабочие температуры, при которых чувствительность к парам исследуемого вещества максимальна 300 °C для водорода, 330 °C для этанола, 360 °C для ацетона и 400 °C для изопропилового спирта. Статические характеристики исследованы при соответствующих рабочих температурах в интервале концентраций 100 – 20000 ppm (рис.1.14).

Динамические характеристики газовой чувствительности пленок диоксида олова (рис. 1.15) определяют время установления равновесия в системе при изменении газовой среды, которое в смесях ацетон – воздух, этанол – воздух, пропанол – воздух составляет 5 – 10 мин. После удаления пленки из исследуемой смеси сопротивление на воздухе восстанавливается в течение 2 – 3 мин.

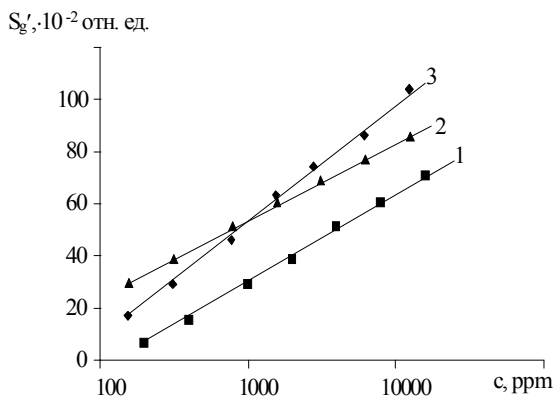


Рис. 1.14. Статические характеристики газовой чувствительности пленок диоксида олова:  
 1 – пары этанола,  $T_{\text{плен.}} = 330^{\circ}\text{C}$ ;  
 2 – пары ацетона,  $T_{\text{плен.}} = 360^{\circ}\text{C}$ ;  
 3 – пары изопропилового спирта,  $T_{\text{плен.}} = 400^{\circ}\text{C}$  [41]

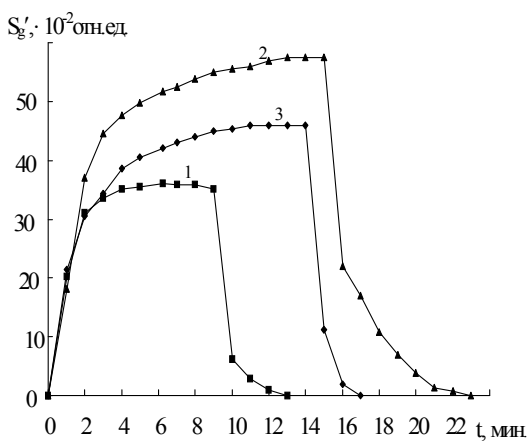


Рис. 1.15. Динамические характеристики газовой чувствительности пленок диоксида олова:  
 1 – пары этанола 1970 ppm,  $T_{\text{плен.}} = 330^{\circ}\text{C}$ ;  
 2 – пары ацетона 1560 ppm,  $T_{\text{плен.}} = 360^{\circ}\text{C}$ ;  
 3 – пары изопропилового спирта 1535 ppm,  $T_{\text{плен.}} = 400^{\circ}\text{C}$  [41]



### 1.1.7. Химические свойства SnO<sub>2</sub>

Химическая стойкость слоев SnO<sub>2</sub> весьма велика. Они не разрушаются водой и ее парами, устойчивы к воздействию растворов большинства солей и кислот, но разрушаются при воздействии плавиковой кислоты или кипячении со щелочами. Для удаления слоя диоксид олова со стекла необходима либо длительная полировка, либо обработка его смесью HCl и порошка металлического Zn, как катализатора. В последнем случае слой SnO<sub>2</sub> снимается достаточно быстро: слой протирается ватным тампоном, смоченным в указанной смеси, после чего смывается водой [2]. Кроме того, в работе [26] отмечено, что растворение диоксида олова происходит в HCl в течение 48 ч.

SnO<sub>2</sub> испаряется преимущественно в виде SnO, в парах присутствуют также O<sub>2</sub> и оксиды Sn<sub>n</sub>O<sub>n</sub>, где n = 2, 3 или 4. Диоксид олова не растворим в воде, устойчив в водных растворах кислот, солей, щелочей различных восстановителей.

Нагреванием аморфный диоксид SnO<sub>2</sub> переводят в кристаллическую модификацию [1].

Основные химические свойства диоксида олова приведены в табл. 1.4 [3, 43].

Таблица 1.4

Химические свойства диоксида олова [3, 43]

Реагент	Характер взаимодействия
Водород	Восстанавливается до металлического олова $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах 500 – 600 °С
Углерод	$\text{SnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}$ при температурах 800 – 900 °С
Кислота концентрированная	Растворяется: $\text{SnO}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$
Кислота разбавленная	Растворяется: $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 100 °С
Плавиковая кислота	Разрушение слоя

Реагент	Характер взаимодействия
Натрий углекислый + сера (расплав)	Взаимодействует с образованием тиостаннатов: $\text{SnO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{S} = \text{Na}_2\text{SnS}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$
Гидратированная форма $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	При нагревании до $600\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в кристаллическую: $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
Хлор	При прокаливании взаимодействует с образованием тетрахлорида олова $\text{SnCl}_4$
Щелочи (растворы) Концентрированные щелочи (растворы)	Не взаимодействует При нагревании до $60 - 70\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разрушение слоя $\text{SnO}_2 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .
Щелочи (расплавы)	Взаимодействует с образованием метастаннатов $\text{SnO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при температурах $350 - 400\text{ }^\circ\text{C}$
Оксиды щелочных металлов	Взаимодействуют с образованием ортостаннатов $\text{SnO}_2 + 2\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_4\text{SnO}_4$ при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$

## 1.2. Оксид цинка

Оксид цинка в природе встречается в виде минерала – цинкита. Оксид цинка  $\text{ZnO}$  – это кристаллический материал, являющийся прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны  $3,36\text{ эВ}$ , входящим в группу соединений  $\text{A}_2\text{B}_6$  [43 – 48]. Естественное легирование кислородом делает его полупроводником  $n$ -типа. Соединение  $\text{ZnO}$  представляет собой кристаллы белого цвета на холоде или при обычной температуре и желтые при температуре около  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . При нагревании вещество меняет цвет: белый при комнатной температуре, оксид цинка становится желто-зеленым в зависимости от отклонения от стехиометрии и наличия различных примесей. Объясняется это уменьшением ширины запрещённой зоны и сдвигом края в спектре поглощения из УФ-области в синюю [49].

### 1.2.1. Кристаллическая структура ZnO

Оксид цинка кристаллизуется в следующих структурах (рис. 1.16):

– структура каменной соли – NaCl, структурный тип B1, пространственная группа Fm3m, координационные числа (КЧ)  $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 6$  (октаэдрическое окружение);

– структура сфалерита, или цинковая обманка, структурный тип B3, пространственная группа F43m, координационные числа  $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$  (тетраэдрическое окружение);

– структура вюрцита, структурный тип B4, пространственная группа P6<sub>3</sub>mc, координационные числа  $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$  (тетраэдрическое окружение) [50].

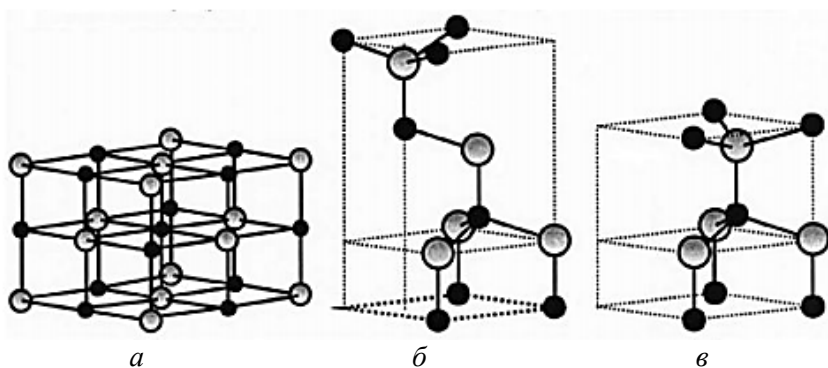


Рис. 1.16. Кристаллическая структура ZnO: *a* – кубический тип NaCl; *б* – кубический сфалерит; *в* – гексагональный тип вюрцита; ○ – атомы цинка; ● – атомы кислорода [50]

Оксид цинка со структурой каменной соли (структурный тип NaCl, параметр элементарной ячейки  $a = 4,271 - 4,294 \text{ \AA}$  [51, 52]) получен при высоких давлениях, также он может существовать в наноструктурированных формах и за счет стабилизации в матрице с кубической структурой (MgO, NaCl) [53]. При давлении 9,8 ГПа (27 °C) происходит структурный переход «вюрцит – структура типа NaCl» (рис. 1.17). Гистерезис перехода между двумя фазами, который наблюдается при давлении от 2 до 9,8 ГПа (27 °C), зависит от температуры и исчезает при  $T > 1027 \text{ °C}$  [54].

Фаза оксида цинка с кубической структурой типа сфалерита является метастабильной, монокристаллы ZnO со структурой цинковой обманки не получены [51, 55]. Данная фаза стабилизирована при гетероэпитаксиальном росте пленок ZnO на подложках с кубической структурой (ZnS, GaAs/ZnS, Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si) [51, 55, 56]. Расчетные значения параметра  $a$  элементарной ячейки лежат в интервале от 4,60 до 4,62 Å. Экспериментальные данные для пленок ZnO, выращенных на подложках ZnS, составляют  $a = 4,37 - 4,47$  Å [51].

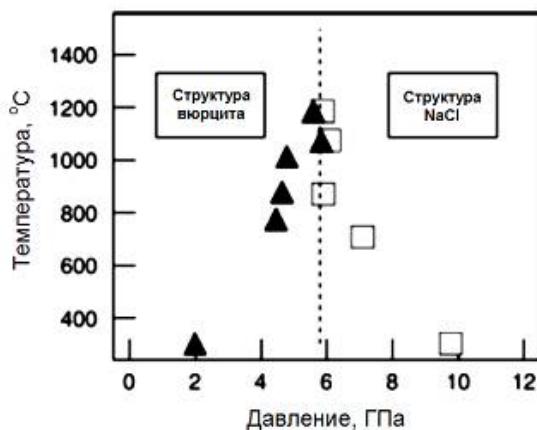


Рис. 1.17. ( $T - P$ )-диаграмма оксида цинка. Квадраты обозначают переход вюрцит – структура типа NaCl, треугольники – обратный переход [54]

Наиболее характерной для оксида цинка является структура вюрцита, которую можно представить как гексагональную плотнейшую упаковку анионов, в которой катионы равномерно занимают половину всех тетраэдрических пустот [57]. Координационные числа цинка и кислорода равны 4 (тетраэдрическая координация). Расстояния Zn – O вдоль оси  $c$  (0,190 нм [54], 0,196 нм [55]) отличаются от таковых между атомами цинка и другими тремя соседними атомами кислорода (0,198 нм [54, 55]).

Приводимые в литературных данных значения параметра элементарной ячейки  $a$  обычно лежат в интервале от 3,2475 до 3,2501 Å, параметра  $c$  – от 5,2042 до 5,2075 Å [51, 58]. Отношение  $c/a$  варьируется от 1,593 до 1,6035 Å, что меньше идеального значения

для кристаллической структуры вюрцита ( $c/a = 3/8 \approx 1,633$ ). Отклонение значения  $c/a$  от идеального обычно объясняют устойчивостью образующейся кристаллической структуры или степенью ионности связи [51]. Вообще тетраэдрическое окружение характерно для ковалентной  $sp^3$  связи, однако характер связей в оксиде цинка находится на границе между ионным и ковалентным [51].

При стандартных условиях синтеза (магнетронное распыление, нанесение методом PVD или методом центрифугирования) ZnO принимает структуру гексагонального вюрцита (рис. 1.18). Эта структура обычно описывается как слегка деформированные гексагональные плотные упаковки атомов O, в которых атомы Zn занимают середину деформированного тетраэдрического междуузлия. Фактически получается четырехкратное согласование атомов Zn кислородом (и атомов O цинком) и объемная структура тетраэдров с вершинами пирамиды  $ZnO_4$  (или  $OZn_4$ ).

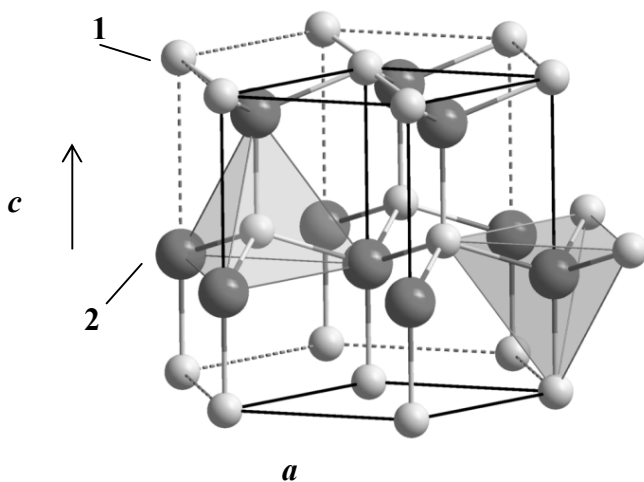


Рис. 1.18. Элементарная ячейка кристаллической структуры оксида цинка (гексагональная структура вюрцита): 1 – атомы Zn; 2 – атомы O. Параметры решетки:  $a = 0,32495$  нм,  $c = 0,52069$  нм [59]

Как видно из рис. 1.18, три атома O в деформированном тетраэдре  $ZnO_4$  расположены на одной плоскости плотной упаковки  $ab$ , тогда как четвертый – на соседнем уровне. В результате структура представляет собой массив вертикальных векторов Zn-O вдоль оси  $c$ ,

что дает ярко выраженную слоистую структуру атомных плоскостей. Параметры решетки:  $a = 0,32495$  нм,  $c = 0,52069$  нм.

В оксиде цинка преобладает концентрация вакансий по кислороду, т.е. донорных дефектов ( $V_O$ ). Вакансии по кислороду  $V_O$  – наиболее распространенные дефекты, их концентрация практически равна концентрации носителей заряда в монокристалле [60]. Как и в других широкозонных оксидах, нейтральные вакансии  $V_O^0$  работают как глубокие уровни, которые влияют на изменение цвета образцов за счет оптических возбуждений вакансий по кислороду ( $V_O^0 \rightarrow V_O^+ + e$ ) и ( $V_O^+ \rightarrow V_O^{2+} + e$ ). Эти возбуждения обуславливают стабильную фотопроводимость и проводящую природу оксидов за счет наличия электронов в зоне проводимости.

Цинк и попадающий в кристалл в процессе напыления или адсорбированный пленкой из окружающей среды водород Н занимают междоузлия ( $Zn_i$  и  $H_i$ ). Водород  $H_i$  был определен экспериментально и теоретически как мелкий донор для ZnO, дающий увеличение концентрации носителей заряда [61]. С другой стороны, в отожженных материалах, в которых концентрация Н снижается посредством десорбции с поверхности, также наблюдается повышенная концентрация носителей заряда. Межузельный ион  $Zn_i$  обычно является донором, но недавние исследования показали, что его энергия формирования слишком велика для создания всей концентрации носителей.

### 1.2.2. Зонная структура ZnO

Зонная структура объемного ZnO вдоль некоторых линий высокой симметрии в зоне Бриллюэна, полученная теоретически с использованием эмпирического гамильтониана сильных связей, приведена на рис. 1.19 [62 – 64]. Отметим, что между занятыми и свободными зонами, обозначенными как  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_{1,5}$ , есть оптическая запрещенная зона  $E_g \approx 3,3$  эВ. Для ZnO граница зоны проводимости находится при  $k = 0$ , точке  $\Gamma$ , которая является также  $k$ -границей валентной зоны. Поскольку для ZnO зона валентности и граница зоны проводимости имеют одно и то же значение  $k$ , материал является прямозонным полупроводником [48]. В зонной структуре материала присутствует шесть зон валентности между минус 6 и 0 эВ (рис. 1.19). Эти шесть зон соответствуют 2p-орбиталям кислорода, вносящим вклад в зонную структуру.

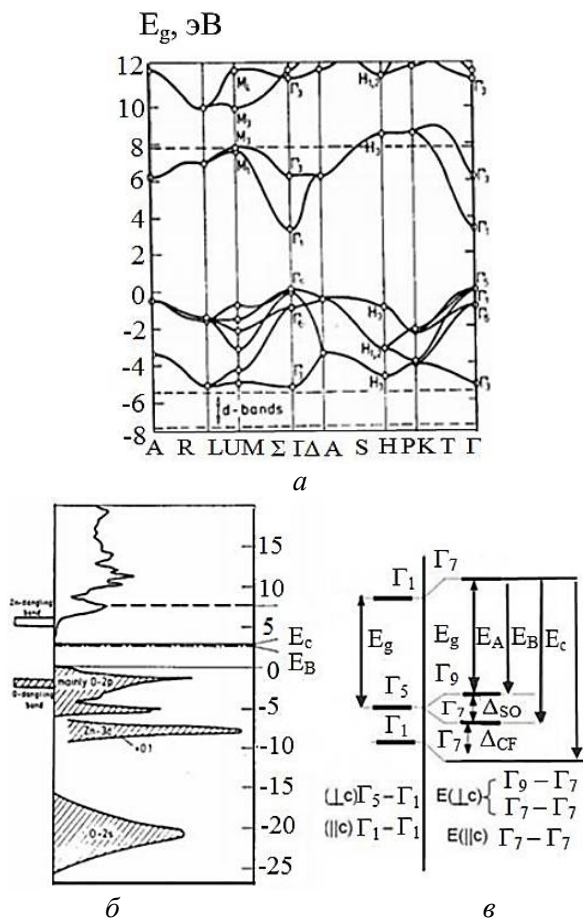


Рис. 1.19. Зонная структура (а), плотность состояний (б) и расщепление валентной зоны (в) благодаря спин-орбитальному взаимодействию в ZnO. Ноль на графиках соответствует верхней границе зоны валентности [48]

Ниже минус 6 эВ, около минус 20 эВ валентная зона заканчивается кислородным 2s-подобным ядру состоянием. Эти специфические состояния не вносят существенного вклада в плотность состояний в зоне проводимости, поэтому они не показаны на рис. 1.19. Для зоны проводимости есть два видимых состояния выше 3 эВ. Они сильно локализованы на Zn и соответствуют незанятым уровням Zn: 3s [62].

Зонная структура ZnO, рассчитанная методом обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA), и плотность состояний представлены на рис. 1.20 [55].

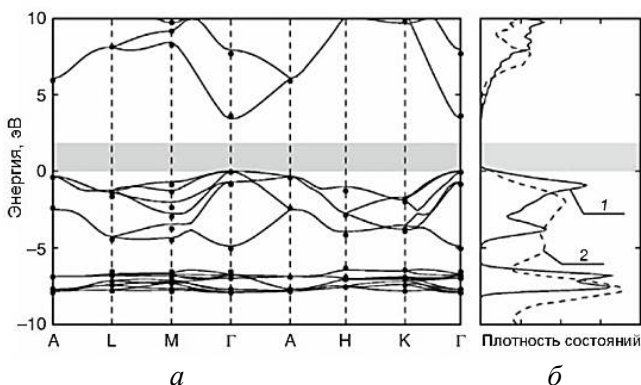


Рис. 1.20. Электронная зонная структура ZnO (а) и плотность состояний (б): расчетная (1) и экспериментальная (2) [55]

Серая область обозначает расчетную величину запрещенной зоны. Зона проводимости сдвинута по шкале энергии для соответствия экспериментальным данным. Глубоко лежащие валентные уровни ( $E - E_v \approx -8.5$  эВ) образованы в основном 3d-орбиталями цинка, тогда как верхние уровни валентной зоны (от минус 5 до 0 эВ) – преимущественно 2p-орбиталями кислорода. Взаимодействие 4s-орбиталей цинка и 2p-орбиталей кислорода отвечает за образование низших уровней зоны проводимости [65]. Вблизи валентной зоны вклад 2p-уровней кислорода уменьшается, он заменяется небольшим вкладом 2s-орбиталей кислорода.

### 1.2.3. Энергетический спектр уровней дефектов в ZnO

Зонная структура объемного ZnO, на которой показаны уровни донорных дефектов, расположенные, как правило, на 0,025 – 0,5 эВ ниже дна зоны проводимости представлена на рис. 1.21, а [66]:  $E_{Zni}$  – уровни собственных дефектов и  $E_D$  – уровни примесей-доноров.

Хемосорбция кислорода приводит к тому, что вблизи поверхности реального полупроводника *n*-типа проводимости образуется поверхностный акцепторный уровень, происходит искривление зон,



образуется поверхностный обедненный слой глубиной  $z_0$  (концентрация электронов меньше, чем в объеме полупроводника) и уменьшается поверхностная проводимость. Образующийся в приповерхностном слое объемный заряд приводит к искривлению зоны проводимости  $E_c$ , валентной зоны  $E_v$ , акцепторного  $E_a$  и донорного  $E_d$  уровней вблизи поверхности (рис. 1.21, б). На рис. 1.21, б  $E_{v,b}$  и  $E_{c,b}$ ,  $E_{v,s}$  и  $E_{c,s}$  – края валентной зоны и зоны проводимости в объеме и на поверхности, соответственно;  $E_F$  – уровень Ферми;  $E_{d,s}$  – уровень донора на поверхности;  $O_2^{gas}$  – молекула  $O_2$  в окружающей атмосфере,  $O_2^{phys}$  – физически адсорбированный кислород,  $O^{-\alpha}_{\beta S}$  – формы хемосорбированного кислорода ( $\alpha, \beta = 1, 2$ ) [67].

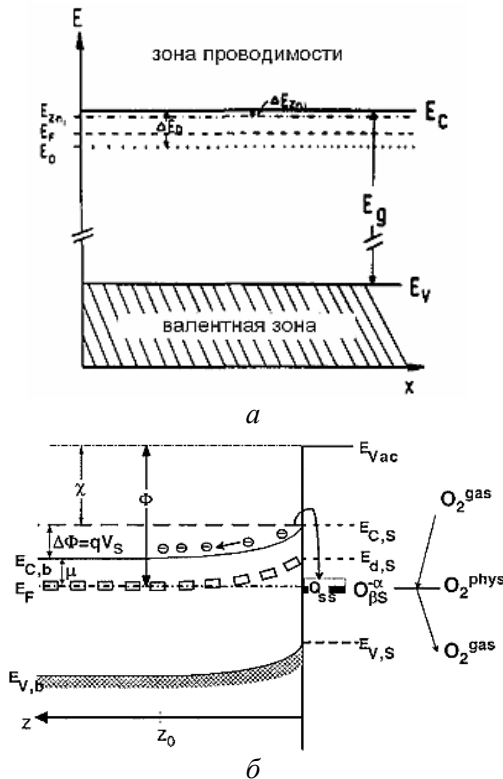


Рис. 1.21. Схема расположения уровней в ZnO для объема полупроводника (а) [66] и зонная диаграмма приповерхностного слоя полупроводника  $n$ -типа проводимости в условиях адсорбции кислорода (б) [67]

На рис. 1.22 приведена схема энергетических уровней собственных электрически активных дефектов в ZnO.

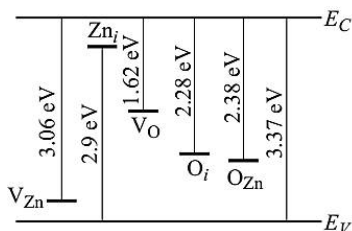
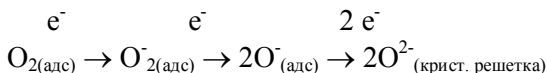


Рис. 1.22. Схема энергетических уровней собственных электрически активных дефектов в ZnO [68]

Обнаружены следующие уровни собственных электрически активных дефектов в ZnO [68]:

- уровень вакансий цинка  $V_{Zn}$ , лежащий на 3,06 эВ ниже дна зоны проводимости;
- уровень межузельных атомов цинка  $Zn_i$ , лежащий на 2,9 эВ над потолком валентной зоны;
- уровень вакансий кислорода  $V_O$ , лежащий на 1,62 эВ ниже дна зоны проводимости;
- уровень межузельных атомов кислорода  $O_i$ , лежащий на 2,28 эВ ниже дна зоны проводимости;
- уровень кислорода в узле цинка  $O_{Zn}$ , лежащий на 2,38 эВ ниже дна зоны проводимости.

Степень искривления зон и величина поверхностного заряда зависят от формы хемосорбированного кислорода. В работе [69] исследовано взаимодействие поликристаллического ZnO, допированного галлием, с кислородом в зависимости от температуры. Показано, что в интервале температур 100 – 189 °C основной формой хемосорбированного кислорода является  $O_2^-$ , тогда как при температурах выше 380 °C на поверхности кислород сорбируется в форме  $O^-$ . Методом ЭПР доказано [59, 70], что при повышении температуры тип преобладающей формы адсорбированного на поверхности кислорода изменяется следующим образом:



Таким образом, при высоких температурах кислород газовой фазы находится в равновесии с оксидом цинка. При низких парциальных давлениях кислорода решеточный кислород переходит в газовую фазу, что приводит к увеличению величины отклонения состава ZnO от стехиометрического. При повышении концентрации кислорода происходят процессы его адсорбции на поверхности оксида цинка и встраивание в структуру, что приводит к понижению концентрации собственных донорных дефектов (вакансий кислорода и междоузельных атомов цинка). Все эти процессы существенным образом влияют на проводимость оксида цинка. Влияние адсорбции кислорода на проводимость материала в наибольшей степени проявляется в случае нанокристаллических образцов, где велика роль поверхности.

#### 1.2.4. Физические свойства кристаллов ZnO

ZnO является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны порядка 3,36 эВ [45] и обладает люминесцентными, фотохимическими, пьезоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами [49]. Естественным образом получается проводимость *n*-типа. Дело в том, что недостаток кислорода в ZnO приводит к возникновению собственных дефектов донорного типа (междоузельный цинк и вакансии по кислороду).

Как и у большинства  $A^{II}B^{VI}$  материалов, связь в ZnO преимущественно ионная, что объясняет его пьезоэлектрические свойства. Материал обладает довольно высокой проводимостью и прозрачностью.

Плотность соединения составляет 5,6 г/см<sup>3</sup> [64, 71]. Оксид цинка достаточно летуч,  $T_{\text{возг}} = 1800$  °С, при этом заметная летучесть ZnO наблюдается уже при температурах порядка 900 °С [72, 73].

В табл. 1.5 приведены основные физические характеристики монокристаллического оксида цинка [3].

#### 1.2.5. Физические свойства пленок ZnO

Электрические свойства нелегированной пленки ZnO *n*-типа проводимости определяются формированием собственных дефектов. Фоновая концентрация зарядов составляет  $10^{16} - 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Подвижность электронов нелегированной пленки ZnO зависит от метода вы-

ращивания и находится в пределах 120 – 200 см<sup>2</sup>/В·с при комнатной температуре. Высокая концентрация зарядов достигается легированием *n*- и *p*-типа и для электронов может составлять порядка 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>, для дырок около 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>. Подвижность зарядов легированной пленки ZnO ниже по сравнению с такой же нелегированной пленкой, вследствие механизмов рассеивания зарядов: рассеивание ионизированной примесью, полярное рассеивание оптическими фононами, рассеивание акустическими фононами (через потенциалы искажения и пьезоэлектрических взаимодействий). Стандартное значение подвижности при комнатной температуре для материалов *n*- и *p*-типа составляет 200 и 5 – 50 см<sup>2</sup>/В·с соответственно. Дырочная подвижность намного меньше подвижности электрона из-за различий в эффективных массах и механизмов рассеивания зарядов.

Таблица 1.5

Основные физические свойства монокристаллического оксида цинка

Название параметра	Условное обозначение	Единицы измерения	Величина параметра
Температура инконгруэнтного плавления	$T_{\text{плав. инконг.}}$	°С	1975
Стандартная энтропия	$S^0$	Дж/кмоль·град	43,54·10 <sup>3</sup>
Стандартная энтальпия (теплота) образования	$\Delta H^0_f$	Дж/кмоль	-348,34·10 <sup>6</sup>
Плотность твердой фазы	$d$	г/см <sup>3</sup>	5,606
Удельная теплоемкость при постоянном давлении	$C_p$	Дж/кмоль·град	494,042
Ширина запрещенной зоны	$\Delta E$	эВ	3,2 – 3,3

Продолжение табл. 1.5

Название параметра	Условное обозначение	Единицы измерения	Величина параметра
Подвижность электронов	$\mu_n$	см <sup>2</sup> /В·с	200
Концентрация носителей тока	$n$	см <sup>-3</sup>	$4,6 \cdot 10^{16}$
Удельное сопротивление	$\rho$	Ом·см	$6,7 \cdot 10^{-1}$
Показатель преломления	$n$	–	2,015 и 2,068

Проводимость для поликристаллических пленок ZnO 8000 См/см, концентрация электронов более  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, подвижность 10 – 40 см<sup>2</sup>/В·с [74]. Малая подвижность при больших концентрациях носителей заряда в основном является следствием сильного рассеяния на ионизованных примесях, когда тепловыми колебаниями решетки можно пренебречь [75], а так же рассеяния на границах зерен.

Кристаллы ZnO проявляют пьезо- и пиросвойства, что объясняется наличием неуравновешенных постоянных дипольных моментов, образующихся за счет полярности ионов кислорода и цинка. Происхождение пьезоэлектрических свойств оксида цинка обусловлено его кристаллической структурой, в которой атомы кислорода и атомы цинка соединены в форме тетраэдра. В такой нецентросимметричной структуре центр положительного или отрицательного заряда может быть смещен вследствие внешнего давления, вызывающего искажения кристаллической решетки. Эти искажения приводят к формированию локальных дипольных моментов. Таким образом, макроскопический дипольный момент проявляется по всему кристаллу. Фактически, среди тетраэдральных полупроводников ZnO имеет самый большой тензор пьезоэлектрических модулей, который является причиной большой величины коэффициента электромеханической связи  $k_t^2 = 1\%$ .

Пьезоэлектрические свойства ZnO применяются в различных устройствах: резонаторах акустических волн, акустооптических модуляторах и т.д. Особенно перспективно использование пленок ок-

сида цинка в качестве пьезоэлектрических слоев в устройствах на основе поверхностных (ПАВ) и объемных (ОАВ) акустических волн (резонаторы, фильтры и др.) для генерации и селекции высокочастотных сигналов. Это обусловлено в первую очередь большой величиной  $k_t^2$  и технологичностью синтеза пленок оксида цинка [76 – 78].

Другой эффект, вызванный нецентросимметричной кристаллической структурой ZnO – это спонтанная поляризация и полярная грань кристалла. Кристаллическая структура ZnO может быть изображена в виде тетраэдрально соединенных между собой атомов кислорода и цинка. Эти тетраэдры располагаются вдоль определенного направления, вдоль которого из-за эффекта спонтанной поляризации положительный заряд и вытесняется отрицательным зарядом. Конечный результат этого процесса – образование полярной грани ZnO [79].

Проводимость и прозрачность ZnO можно менять путем легирования. Для увеличения проводимости обычно используются материалы группы III (B, Al, Ga, In) или группы IV (Pb, Sn) элементов периодической таблицы.

В табл. 1.6 приведены данные по пропусканию и сопротивлению для легированных пленок ZnO, полученных разными технологическими методами [80]. Из нее видно, как путем легирования удастся изменить проводимость пленок.

Наибольшее распространение получило легирование оксида цинка алюминием либо галлием. Результаты экспериментальных работ, представленных в работе [81], показали, что оксид цинка, легированный алюминием (ZnO : Al) или галлием (ZnO : Ga), обладает меньшим удельным сопротивлением и лучшими оптическими свойствами, по сравнению с оксидом олова, легированным фтором (SnO : F) и является одним из самых перспективных тонкопленочных покрытий.

Зависимость проводимости оксида цинка от температуры исследовалась во многих работах [82 – 90]. Для образцов, отожженных при  $T > 1000$  °C [59], и для эпитаксиальных пленок [90] с ростом температуры наблюдается монотонное понижение сопротивления.

Однако в большинстве работ зависимость проводимости оксида цинка от температуры имеет сложный характер: можно выделить несколько участков, которым соответствуют различные процессы (рис. 1.23, *a*): 1 – нагрев от 50 до 300 °C после резкого охлаждения

с 400 °С, 2 – последующее охлаждение до 50 °С, 3 – повторный нагрев до 675 °С, 4 – последующее охлаждение до 50 °С [85].

Таблица 1.6

Технологические методы получения и свойства легированных пленок ZnO [80]

Примесь	Прозрачность в видимой области, %	Минимальное удельное сопротивление, Ом·см	Методы получения
Al	90	$10^{-4}$	Импульсное лазерное осаждение; ВЧ магнетронное распыление; мокрая химия.
Ga	85	$10^{-3}$	Импульсное лазерное осаждение; мокрая химия.
In	80	20	Мокрая химия.
N	80	$10^{-2}$	Активированная плазмой молекулярно-лучевая эпитаксия; ВЧ магнетронное распыление; мокрая химия.

Положение этих областей и минимумов и максимумов, которые обычно присутствуют на зависимостях сопротивления от температуры при  $T < 450$  °С, определяется методом синтеза образцов, скоростью нагревания или охлаждения, способом охлаждения (закалка или медленное охлаждение), временем, в течение которого образцы находились на воздухе при более низких температурах (рис. 1.23, б).

В большинстве случаев выделяют три участка, соответствующие увеличению проводимости на начальном этапе повышения температуры (участок I), затем ее уменьшению (средний интервал температур, участок II) и последующему увеличению (при высоких температурах, участок III).

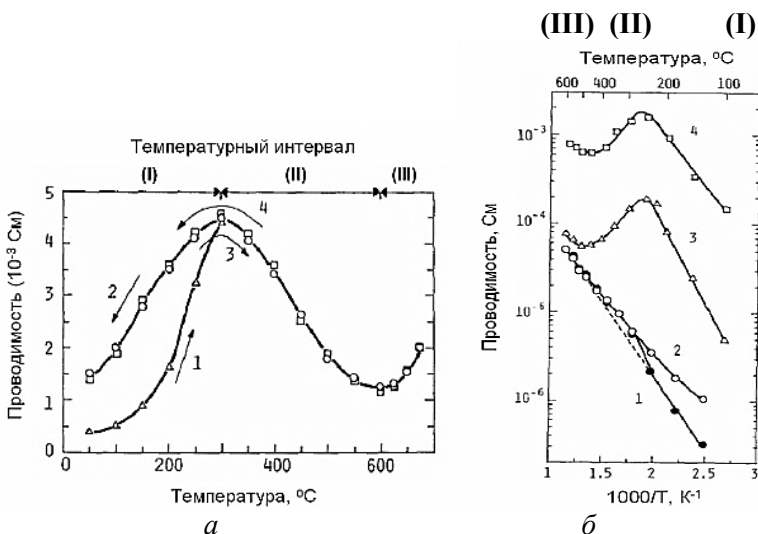


Рис. 1.23. Температурная зависимость проводимости ZnO (атмосферный воздух, давление паров воды 670 Па) (а) и проводимости пленок ZnO (Ga) (б) [85]

Зависимость проводимости тонких пленок ZnO, допированного галлием [90] от температуры приведена на рис. 1.23, б: 1 – нагрев до 600 °C после резкого охлаждения с 600 °C в атмосфере сухого воздуха, 2 – последующее охлаждение в той же атмосфере, 3 – нагрев до 600 °C после того, как образец был медленно охлажден от 300 °C до комнатной температуры во влажном воздухе с давлением паров воды 800 Па, 4 – нагрев до 600 °C в атмосфере влажного азота с давлением паров воды 2670 Па [85, 87 – 89]. С увеличением температуры от 50 до 675 °C проводимость меняется немонотонно. Можно выделить участок увеличения проводимости (участок I, 50 – 350 °C), последующего уменьшения (участок II, 350 – 600 °C) и дальнейшего роста (участок III, 600 – 675 °C). Зависимость сопротивления от температуры с тремя участками наблюдается для пленок в атмосфере влажного воздуха или влажного азота. В атмосфере сухого воздуха проводимость на участках I и II увеличивается и максимум на зависимости проводимости от температуры исчезает. Такое поведение авторы [85] объясняют образованием донорного уровня диссоциативно хемосорбированных молекул воды, которые десорбируются с поверхности при высоких температурах.



В работе [84] для пленок ZnO уменьшение сопротивления на участке I (примерно 30 – 230 °С) авторы связывают с термическим возбуждением электронов в зону проводимости. Резкое увеличение сопротивления на участке II (порядка 230 – 300 °С) авторы объясняют адсорбцией кислорода на поверхности пленок. На участке III (около 300 – 340 °С) сопротивление слабо зависит от температуры, что может быть связано с равновесием между указанными двумя процессами. При температурах выше 340 °С (участок IV) сопротивление снова уменьшается, что связано с преобладанием процессов термического возбуждения электронов и десорбцией кислорода с поверхности полупроводника.

Спектры пропускания пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления при различном соотношении кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub> приведены на рис. 1.24 [91]. Пленки наносились на подложки из стекла ВК-7. Установлено, что средний коэффициент пропускания в видимой области спектра находился на уровне 80 – 85 %. Положение пиков пропускания зависело от оптической толщины наносимых слоев.

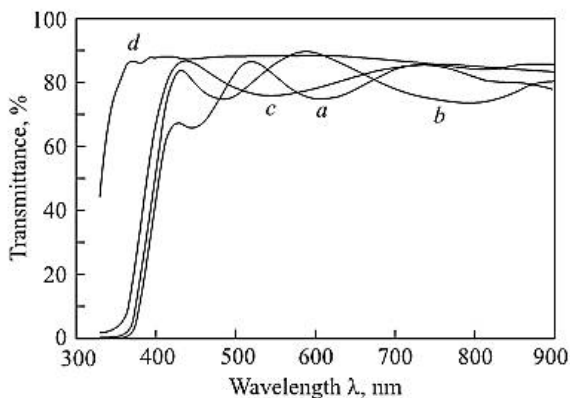


Рис. 1.24. Спектры пропускания пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления при различном соотношении кислорода в смеси газов Ar/O<sub>2</sub>, %: *a* – 0; *b* – 50; *c* – 100; *d* – спектр пропускания исходной подложки [91]

Ширина запрещенной зоны определялась по краю собственного поглощения пленок оксида цинка. Для случая прямых межзон-

ных переходов зависимость между коэффициентом поглощения  $\alpha$  и энергией фотонов  $E$  описывается уравнением  $\alpha(E) = A(E - E_g)^{1/2}$ , где  $A$  – константа, не зависящая от частоты,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны. В идеальном случае при графическом представлении результатов в шкале  $\alpha^2(E)$  экспериментальные точки должны ложиться на прямую с наклоном  $A^2$ , причем при  $\alpha = 0$  эта линия пересекает ось  $E$  в точке  $E = E_g$ . На рис. 1.25 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок оксида цинка, нанесенных при различном содержании кислорода в смеси газов  $Ar/O_2$  ( $U_d = 5,0$  кВ,  $I_d = 200$  мА). На кривой четко выделяется линейный участок, аппроксимация которого дает энергию кванта, соответствующую оптической ширине запрещенной зоны. Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок оксида цинка изменялась от 3,215 до 3,265 эВ при увеличении содержания кислорода в смеси газов  $Ar/O_2$ .

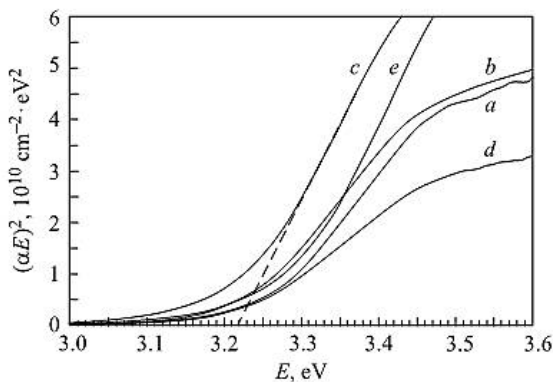


Рис. 1.25. Спектральная зависимость квадрата коэффициента поглощения пленок оксида цинка, нанесенных при различном содержании кислорода в смеси газов  $Ar/O_2$ , %:  
 $a - 0$ ,  $b - 30$ ,  $c - 51$ ,  $d - 74$ ,  $e - 100$  [91]

Другой важной особенностью, которую широко используют для исследования оптических свойств оксида цинка, является фотолюминесценция.

Спектры люминесценции оксида цинка при оптическом и катодном возбуждении имеют две характерные полосы излучения –

узкую полосу в УФ-области ( $\lambda \sim 380$  нм,  $\Delta\lambda \sim 15$  нм), обусловленную прямой рекомбинацией экситонов, и широкую полосу в зеленой области спектра (480 – 530 нм), наблюдаемая почти для всех образцов независимо от метода получения ( $\lambda \sim 500$  нм,  $\Delta\lambda \sim 100$  нм). Соотношение интенсивностей пиков и их полуширина зависят от наличия дефектов в структуре оксида цинка [92]. Полосу излучения в видимой области связывают с наличием в запрещенной зоне донорных или акцепторных уровней, которые обусловлены собственными дефектами или примесями (роль дефектов могут играть вакансии кислорода, междоузельные атомы цинка и другие локальные дефекты решетки).

На рис. 1.26 приведены спектры люминесценции монокристаллического оксида цинка [93]. Монокристаллический оксида цинка синтезирован путем окислительно-восстановительной реакции в водороде под давлением в присутствии галлия, процесс осуществляют при температуре зоны подложки 500 – 670 °С и зоны тигля 720 – 750 °С, после чего проводят отжиг оксида цинка, легированного галлием, на воздухе или в кислороде атмосферного давления при температуре 700 – 750 °С в течение времени  $t \geq 40$  мин, а затем выдерживают его в водороде под давлением при температуре 550 °С в течение времени  $t \geq 10$  мин.

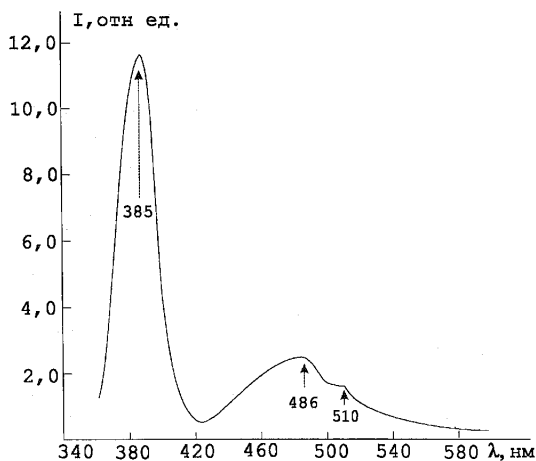


Рис. 1.26. Спектры люминесценции монокристаллического оксида цинка [93]

Полосу люминесценции в ультрафиолетовой области приписывают рекомбинации свободных экситонов, а полосы, расположенные в длинноволновой области, – рекомбинационному излучению электронно-дырочных пар [92].

Известно, что появление полос в видимой области обусловлено наличием различных точечных дефектов структуры оксида цинка, вызванных внесением примесей либо внутренними дефектами кристаллической решетки, а также внешними факторами влияния, в результате чего формируются рекомбинационные центры. Наиболее часто наблюдаемую зеленую полосу с максимумом в диапазоне 450 – 550 нм связывают с наличием кислородных вакансий, хотя некоторые другие примеси также могут играть роль [94].

Таким образом, на оптические свойства (величина поглощения и пропускания в видимой области спектра) оксида цинка оказывают влияние степень кристалличности материала, наличие точечных дефектов и напряжений в кристаллической структуре.

Кроме того, ZnO при комнатной температуре обладает ферромагнетизмом. Чистые и легированные монокристаллы оксида цинка, а также образцы, полученные спеканием обычных крупных порошков (с размером частиц выше 10 мкм), всегда остаются диамагнитными или парамагнитными. Образцы, полученные с помощью импульсной лазерной абляции, почти всегда обнаруживают ферромагнетизм при комнатной температуре. Образцы оксида цинка, синтезированные методами «мокрой химии» или химического напыления из газовой фазы (CVD), обладают промежуточными свойствами. Они могут быть как парамагнитными, так и ферромагнитными [95].

В оксиде цинка, содержащем примеси ионов переходных металлов, в частности, кобальта, наблюдали ферромагнетизм при комнатной температуре [51, 96].

Проведенные на настоящий момент исследования показали, что температура ферромагнитного перехода в оксиде цинка слабо и нерегулярно зависит от концентрации электронов [97]. В то же время, согласно некоторым опубликованным данным, ферромагнетизм в оксиде цинка чувствителен как к концентрации магнитной примеси, так и к кислородной нестехиометрии [97]. В соответствии с этими данными была предложена модель [98], в которой обменное взаимодействие между атомами магнитной примеси осуществляется через электронные состояния доноров с ненулевым спином. Такие состояния, связанные с атомами магнитной примеси, образуют связанные

магнитные поляроны, которые в свою очередь могут формировать поляронные кластеры. При образовании бесконечного кластера происходит переход вещества в ферромагнитное состояние. Следует отметить, что в рамках данной модели ферромагнитное состояние может образовываться при наличии достаточной концентрации любых парамагнитных дефектов, а не только атомов магнитной примеси. Например, роль парамагнитных дефектов могут играть кислородные вакансии, дающие глубокие донорные уровни в запрещенной зоне [99]. Повышенное содержание кислородных вакансий на поверхности наночастиц (по сравнению с объемом материала) было предложено для объяснения недавно обнаруженного ферромагнетизма в некоторых нанокристаллических оксидах металлов, не содержащих примесных атомов с ненулевым магнитным моментом [99, 100].

Кривая зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля при комнатной температуре для ZnO, содержащего 2,9 ат. % Co, приведена на рис. 1.27.

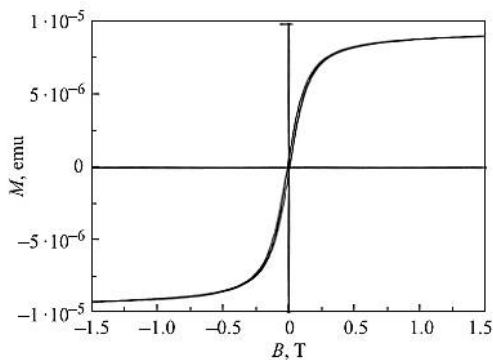


Рис. 1.27. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для ZnO : (2,9 ат. %) Co,  $H_c \approx 80$  Э [101]

Зависимость имеет вид, типичный для ферромагнитного материала. Коэрцитивное поле для данного образца составляет порядка 80 Э. Аналогичные кривые намагничивания были получены для пленок с другим содержанием кобальта (нелегированный образец не исследовался). Для образца с содержанием 6,3 ат. % Co коэрцитивная сила при 300 К составляет 100 Э [101].

При комнатной температуре наблюдается ферромагнетизма в оксидах ZnO, легированных магнитной примесью [102, 103].

В некоторых работ предсказывалось, что легирование рядом переходных металлов должно приводить к ферромагнетизму. Экспериментальные работы по исследованию полумагнитных полупроводников, созданных на основе ZnO, крайне противоречивы. В результате исследований было обнаружено, что ZnO : Co [104], ZnO : Ni [105, 106], и ZnO : Mn [104, 107 – 110] демонстрировали парамагнитное поведение. В то время как в некоторых работах сообщалось о ферромагнетизме, как, например, в образцах ZnO : Co [96, 111, 112], ZnO : Mn [113], ZnO : Ni [114]. В работе [102] было сделано предположение, что легирование металлами, такими как V, Cr, Fe, Co, Ni приведет к возникновению ферромагнетизма в ZnO.

Двойное легирование является одним из путей реализации ферромагнетизма в ZnO. Так, например, в [115] было предложено замещать Zn на Li. Были проведены магнитные измерения на образцах  $Zn_{1-x}Li_xCo_yO$  и  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Было установлено, что ферромагнитная компонента растет с ростом содержания Li, то есть с ростом содержания дырок.

### 1.2.6. Химические свойства ZnO

Оксид цинка является химически стабильным и нетоксичным материалом, плохо растворим в воде, но хорошо растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей,

Оксид цинка амфотерен – реагирует с кислотами и щелочами. Оксид цинка взаимодействует с гидроксидом натрия с образованием цинката натрия. Оксид цинка при взаимодействии с растворами щелочей образует комплексные три- тетра- и гексагидроксоцинкаты ( $Na_2[Zn(OH)_4]$ ,  $Na_2[Zn(OH)_6]$ ).

Оксид цинка растворяется в водном растворе аммиака, образуя комплексный аммиакат.

При сплавлении с щелочами и оксидами металлов оксид цинка образует цинкаты. Цинкаты щелочных металлов растворимы в воде и кристаллизуются из растворов [116].

При сплавлении с оксидами бора и кремния оксид цинка образует стекловидные бораты и силикаты.

Оксид цинка восстанавливается до цинка углеродом, СО, Н<sub>2</sub> и т.д. В соединениях цинк проявляет только степень окисления +2 [44, 117, 118].

Химические свойства ZnO приведены в табл. 1.7 [116].

Таблица 1.7

Химические свойства оксида цинка [116]

Реагент	Характер взаимодействия
Водород	Восстанавливается до металлического цинка $ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$ ,
Углерод	$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$
Кислота	Растворяется с образованием солей: $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$
Водный раствор аммиака	Растворяется, образуя комплексный аммиакат: $ZnO + 4NH_3 + H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$
Оксид бора	Образуются стекловидные бораты: $ZnO + B_2O_3 \rightarrow Zn(BO_2)_2$
Оксид кремния	Образуются стекловидные силикаты: $ZnO + SiO_2 \rightarrow ZnSiO_3$ .
Щелочи	Взаимодействует с образованием цинката: $ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$
Щелочи (растворы)	Образует комплексные три- тетра- и гексагидроксицинкаты, $(Na_2[Zn(OH)_4], Ba_2[Zn(OH)_6])$ : $[Zn(OH)_3]^- + OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$
Щелочи (расплавы)	При сплавлении образует цинкаты: $ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$
Оксиды металлов	При сплавлении образует цинкаты: $ZnO + CoO \rightarrow CoZnO_2$

## 2. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

В современной науке и технике невозможно назвать ни одно направление, где бы ни применялись тонкие пленки. Например, микроэлектроника, вычислительная техника, оптика, ядерная физика (счетчик Гейгера) и др. Поэтому синтез металлооксидных пленок является одной из важнейших нанотехнологий.

### 2.1. Золь-гель метод

Золь-гель технология является одной из самых молодых и перспективных технологий нашего времени. Она позволяет создавать очень широкий ассортимент не только пленок, но и керамических, стекловидных и гибридных монокристаллических материалов, покрытий, порошков, волокон и мембран. При этом *все материалы, получаемые золь-гель методом, являются наноматериалами.*

В середине XX в. понятия золь-гель технология не существовало, а растворы, используемые в золь-гель синтезе, обычно называли коллоидными или полукolloидными. Сам способ именовался «химическим» методом получения того или иного материала. Слово-сочетание «золь-гель» стали применять только в конце 80-х годов для характеристики материалов, формируемых в результате гелеобразования (перехода золя в гель), а также процессов, лежащих в основе этого явления [119, 120].

Таким образом, **золь-гель технология** – это один из способов получения наночастиц, основанный на синтезе коллоидных частиц неорганических и органо-неорганических гибридных материалов [121].

**Золь** – это коллоидная дисперсия твердых частиц в жидкости [122]. Коллоиды – это суспензии, в которых дисперсная фаза так мала (от 1 до 1000 нм), что гравитационными силами можно пренебречь, а доминирующими являются короткодействующие силы, такие как ван-дер-ваальсовы, а также притяжение и отталкивание между поверхностными зарядами. При этом *частицы дисперсной фазы обычно являются не молекулами, но агрегатами, состоящими из множества молекул* [123].

**Гель** состоит из непрерывных твердой и жидкой фаз, имеющих коллоидные размеры (от 1 до 1000 нм) [122]. Образно говоря, можно совершить путешествие из одного конца образца геля в дру-



гой только по твердой фазе или плыть только «водным путем» по жидкой фазе. Эти фазы являются непрерывными взаимопроникающими системами [120].

В современной литературе встречается подразделение на *коллоидные* и *полимерные* золи [119, 120]. В коллоидных золях (золях из макрочастиц) твердая дисперсная фаза образована частицами, а полимерные золи сформированы на основе разветвленных макромолекул. Механизм гелеобразования для коллоидных и полимерных золь различен.

Гель из полимерного золь образуется в процессе полимеризации мономеров и полимеров, находящихся в геле. Постепенно образуется гигантский кластер, который распространяется на весь объем золь, тогда говорят, что произошел переход золь в гель. При этом гель будет состоять, с одной стороны, из непрерывной структурной сетки – твердого скелета (остова), а с другой – из непрерывной жидкой фазы.

При образовании коллоидного геля частицы дисперсной фазы (*мицеллы*) под воздействием дисперсионных сил притяжения взаимодействуют друг с другом, образуя остов неорганического полимера.

В зависимости от типа золь в золь-гель системе происходят совершенно разные химические и физические процессы. Для полимерных гелей характерно наличие ковалентных связей между молекулами и фрагментами молекул, образующих гигантский кластер. Коллоидные гели создаются за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения между агрегатами. При этом в коллоидных системах эти связи могут быть обратимыми, то есть разрушаться в процессе встряхивания, а затем восстанавливаться. В полимерных системах ковалентные связи являются постоянно действующими [120].

Схема золь-гель синтеза представлена на рис. 2.1 [124]. Начинают с того, что из однородного раствора, содержащего все необходимые ингредиенты (алкоксиды, органические и неорганические соли), добавлением специального вещества получают золь – стабильную суспензию наночастиц, которые плавают в растворе, не оседая на дно сосуда. Со временем частицы начинают слипаться, и получается простраивенный каркас геля, в пустотах которого остается растворитель. При высушивании геля образуются наночастицы и другие нанообъекты.

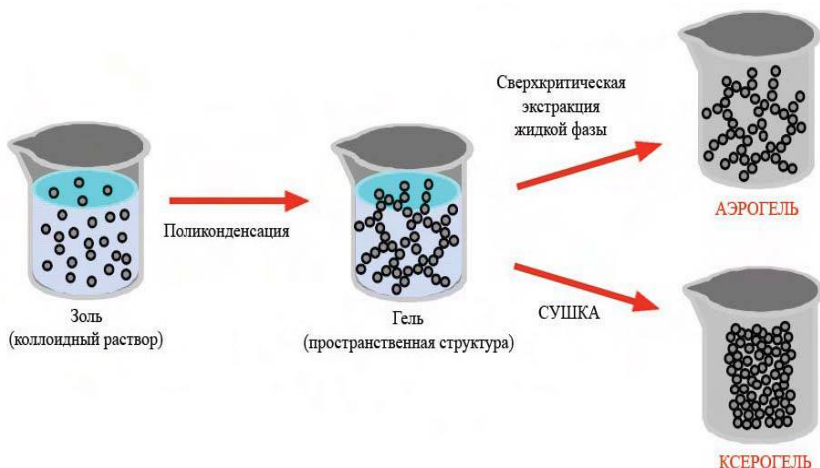


Рис. 2.1. Схематичное представление золь-гель процесса

Формирование геля согласно современным представлениям начинается с образования фрактальной структуры золя, роста фрактальных агрегатов, которые, сталкиваясь друг с другом, сцепляются между собой, как это описывает *теория перколяции* (теория протекания) [125, 126]. Около *точки гелеобразования* случайно расположенные соседние кластеры, состоящие из полимеров или агрегатов частиц, соединяются вместе, образуя единую структурную сетку. Точка гелеобразования соответствует *порогу протекания (перколяции)*, когда образуется единый стягивающий кластер, как бы расширившийся по всему объему. Процесс гелеобразования можно контролировать по изменению вязкости раствора (рис. 2.2.) [29]. После прохождения точки гелеобразования золь теряет подвижность и застудневает, преобразуясь в так называемый «мокрый гель».

Анализ представленного на рис. 2.2 графика показывает, что образование геля начинается через 10 ч. после приготовления раствора. К этому же времени раствор полностью становится непрозрачным и приобретает молочный цвет.

Формирование геля не останавливается в точке гелеобразования – в процессе выдержки во времени гель «стареет», при этом обычно происходит усадка гелей. Усадка геля включает деформацию сетки геля и удаление жидкости из пор.

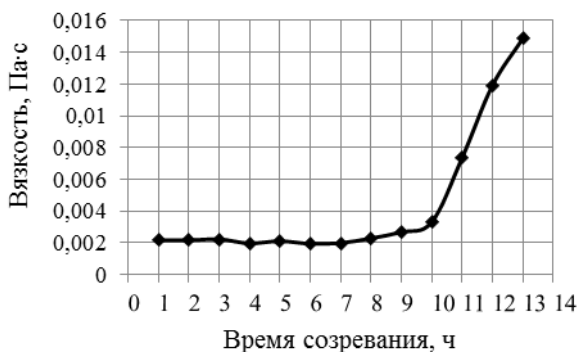


Рис. 2.2. Кривая зависимости динамической вязкости раствора от времени [29]

Процесс удаления растворителя из геля (сушка) играет исключительно важную роль в золь-гель методе. В зависимости от метода его осуществления могут быть получены различные продукты синтеза (рис. 2.1). Высушенный гель называют *ксерогелем*, который характеризуется высокой пористостью и площадью поверхности. *Аэрогель*, обладающий чрезвычайно низкой плотностью, – это ксерогель, в котором сохранился скелет мокрого геля, а поры взамен удаленной жидкой фазы заполнены воздухом.

Преимуществами золь-гель технологии, как и многих других методов химической гомогенизации или «мягкой химии», являются низкие температуры процессов и гомогенность на молекулярном уровне, что достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в исходном растворе [127]. Поэтому использование этой технологии особенно полезно для получения сложных оксидов металлов, неорганно-органических гибридных материалов, чувствительных к высоким температурам, метастабильных, люминесцентных, наноструктурированных, поверхностно-модифицированных материалов, мембран и т.д.

Кроме того, золь-гель метод по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ обладает упрощенной технологической схемой синтеза и позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на ее достижение. Полученные данным методом продукты характеризуются монофазной кристаллической структурой, обла-

дающей высокой степенью совершенства; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз.

Общими особенностями этих продуктов являются сохранение наноразмеров структурных элементов и достаточно высокие значения удельной поверхности (сотни м<sup>2</sup>/г), хотя объемная плотность может отличаться в сотни раз. Большинство продуктов золь-гель синтеза используется в качестве прекурсоров при получении оксидных нанопорошков, тонких пленок или керамики. Золь-гель метод эффективен также для получения ксерогелей с выраженной квазиоднородной структурой. Так, например, ксерогель V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O является основой для синтеза нанотрубок оксида ванадия.

Таким образом, все выше перечисленное и делает золь-гель метод столь популярным.

Рассмотрим физико-химические процессы, протекающие в золе. Вещества, благодаря которым в водных растворах образуются золи, называются *прекурсорами*. Как правило, это соединения, способные к гидролизу: алкоксиды металлов (Me(OR)<sub>n</sub>, где М – металл, OR – алкоксиальные группы, например, CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>), алкоксисоединения, соли, кислоты.

Для алкоксисоединений можно написать три основополагающие реакции, протекающие в золь-гель системах с помощью, например, тетраэтоксисилана и ответственные за процессы структурообразования в золях [119, 120].

Гидролиз с образованием силанолов:



Конденсация с образованием латентной воды при взаимодействии силанолов:



Конденсация спирта при взаимодействии силанолов с алкоксисоединениями:



Скорость и степень полноты их протекания зависит от ряда химических и технологических факторов:

- природы и количества алкосисоединения;
- количества воды;
- кислотности среды (рН);
- природы и количества органических растворителей;
- приемов гомогенизации золь-гель систем;
- температуры и длительности процесса синтеза.

Одним из наиболее распространенных прекурсоров, особенно часто применяемых в золь-гель технологии, является типичный представитель алкокисоединений этиловый эфир ортокремниевой кислоты, или тетраэтоксисилан (ТЭОС). В предельном случае, если предположить, что реакция гидролиза ТЭОС идет до конца, ее можно представить в следующем виде:



Константа равновесия этой реакции вычисляется по формуле

$$K = \frac{[H_4SiO_4] \cdot [C_2H_5OH]^4}{[(C_2H_5O)_4Si] \cdot [H_2O]^4}. \quad (2.1)$$

По мере протекания гидролиза ТЭОС равновесие сильно смещается вправо. Для сдвига равновесия влево и замедления скорости реакции гидролиз ТЭОС обычно осуществляют в присутствии этанола.

В работе [29] разработана методика золь-гель синтеза прозрачных тонких пленок диоксида олова с параметрами, пригодными для изготовления элементов конструкции прозрачного полевого транзистора. Из измерений вязкости жидкости определено время созревания геля из раствора соли хлорида олова в изопропиловом спирте. Установлено, что 12 ч. является оптимальным временем созревания раствора для изготовления пленок, обладающих высокой прозрачностью, а 8 ч. – для изготовления пленок, обладающих низким сопротивлением. Исследованы электрические и оптические свойства тонких пленок SnO<sub>2</sub>, изготовленных методом центрифугирования из растворов, взятых на разных стадиях созревания геля. Установлено, что по электрическим и оптическим параметрам наилучшими свойствами обладают пленки, изготовленные из раствора хлорида олова через 12 ч. после изготовления раствора.

## 2.2. Метод магнетронного распыления

Особое место в технологии тонких пленок и покрытий принадлежит методам физического осаждения в вакууме. Здесь под вакуумом понимается разряженное состояние газовой среды в технологической камере при давлении не более 10 Па (0,1 Торр). Методы вакуумной технологии выгодно отличаются от других по управляемости и воспроизводимости результатов, низкому уровню привносимых загрязнений, возможности нанесения материалов сложного состава с практически любой структурой. Эти технологии обеспечивают повышенную адгезию наносимых слоев к подложке, стойкость к механическим воздействиям и коррозии. Немаловажно и то, что эта технология является экологически чистой, она не приводит к проблеме утилизации токсичных отходов [128].

До середины 70-х годов прошлого столетия тонкие слои наносились на подложки в вакууме в основном методом термического испарения исходного материала. После создания промышленных распылительных систем ситуация в технологии тонких пленок изменилась [129 – 123].

Принцип магнетронного напыления основан на распылении материала, из которого изготовлена мишень для магнетрона, при его бомбардировке ионами рабочего газа, образующимися в плазме тлеющего разряда (обычно это аргон) (рис. 2.3). Основные элементы магнетронной распылительной системы – катод, анод и магнитная система, предназначенная для локализации плазмы у поверхности мишени – катода. Магнитная система, расположенная под катодом, состоит из центрального и периферийных постоянных магнитов, расположенных на основании из магнитомягкого материала. На катод подается постоянное напряжение от источника питания.

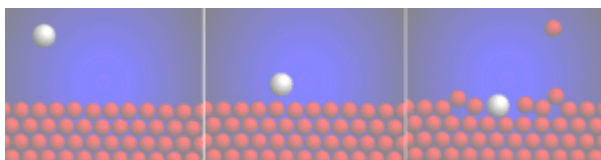


Рис. 2.3. Процесс распыления мишени ионами аргона

Рассмотрим физически основы метода. При столкновении ионов с поверхностью мишени происходит передача момента им-

пульса материалу [128, 134]. Падающий ион вызывает каскад столкновений в материале (рис. 2.4). После многократных столкновений импульс доходит до атома, расположенного на поверхности материала, который отрывается от мишени и высаживается на поверхности подложки. Среднее число выбитых атомов на один падающий ион аргона называют *эффективностью процесса*, которая зависит от угла падения, энергии и массы иона, массы испаряемого материала и энергии связи атома в материале. В случае испарения кристаллического материала эффективность также зависит от расположения кристаллической решетки. Покидающие поверхность мишени частицы осаждаются в виде плёнки на подложке, а также частично рассеиваются на молекулах остаточных газов или осаждаются на стенках рабочей вакуумной камеры.

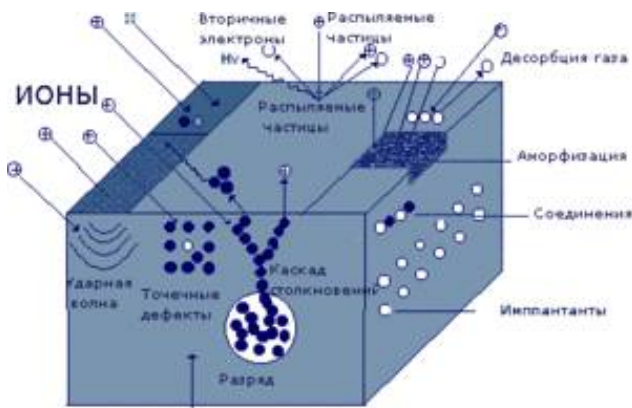


Рис. 2.4. Физические процессы, происходящие в материале при его бомбардировке ионами газа

Принцип работы магнетрона основан на том, что в отличие от тлеющего разряда, где электрон, не испытывающий столкновений, будет свободно ускоряться электрическим полем, пока не покинет область катодного падения потенциала (темное катодное пространство), наличие поперечного магнитного поля заставляет электрон искривлять свою траекторию под действием силы Лоренца (рис. 2.5). При достаточной величине магнитного поля электрон вернется на катод с почти нулевой энергией и вновь начнет ускоренное движение

под действием электрического поля. Траекторией его движения будет циклоида, электрон дрейфует вдоль поверхности катода в направлении, перпендикулярном как электрическому, так и магнитному полю. Электрон находится в «ловушке», покинуть которую он может, только совершив столкновение с другой частицей. Тогда он перейдет на новую траекторию, расположенную чуть дальше от катода, и так до тех пор, пока не ослабнут поля, магнитное – за счет удаления от полюсов магнитной системы, электрическое – за счет плазменной экранировки. За счет наличия ловушки многократно возрастает эффективность ионизации эмитированными электронами, что позволяет, в отличие от обычного диодного разряда, получать высокую плотность ионного тока, а значит, и высокие скорости распыления при относительно низких давлениях порядка 0,1 Па и ниже. Для того, чтобы ловушка работала эффективно, необходимо исключить утечку электронов на анод вдоль силовых линий магнитного поля, а траектории дрейфа должны быть замкнуты.

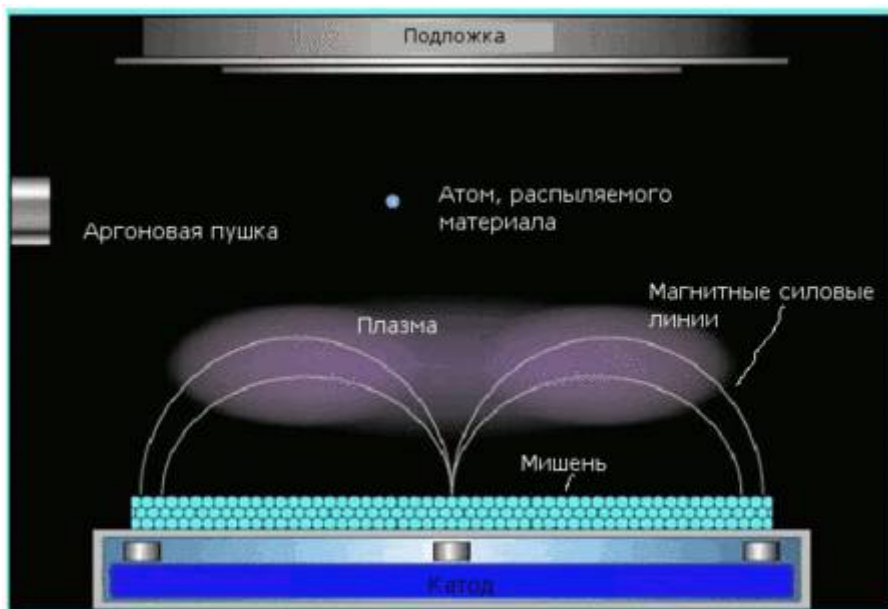


Рис. 2.5. Принцип работы магнетрона



Магнетронное распыление с использованием источника энергии постоянного тока (DC) используется для нанесения проводящих покрытий на изделия, а с использованием источника энергии переменного тока (AC) для реализации нанесения диэлектрических покрытий (оксидов, нитридов, карбидов и др.).

Для напыления сложных соединений, например, оксидов и нитридов, применяется так называемое реактивное магнетронное напыление. К плазмообразующему газу (аргону) добавляют реактивный газ (например, кислород или азот). В плазме магнетронного разряда реактивный газ диссоциирует, высвобождая активные свободные радикалы, которые взаимодействуют с осаждёнными на подложку распылёнными атомами, формируя химическое соединение.

Основные преимущества магнетронного способа распыления, при использовании мишени для магнетрона – высокая скорость распыления и точность воспроизведения состава распыляемого материала.

Установка магнетронного напыления позволяет получать покрытия практически из любых металлов, сплавов и полупроводниковых материалов без нарушения стехиометрического состава. В зависимости от состава рабочей атмосферы (долей кислорода, азота, диоксида углерода, сернистых газообразных соединений) можно получать плёнки различных составов. Скорость конденсации при магнетронном распылении зависит от силы тока разряда или мощности и от давления рабочего газа.

Для получения тонких пленок диоксида олова, легированных сурьмой, платиной или палладием, использовался метод магнетронного распыления оловянной мишени (99,98 %) в атмосфере смеси Ar (25 %) и O<sub>2</sub> (75 %) на стеклянные подложки без предварительного подогрева [30, 135, 136].

На установке, изготовленной на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М (рис. 2.6) [137], были получены многокомпонентные нанокомпозиты на основе диоксида олова Sn-Si-O, Sn-Zr-O, Sn-Y-O, Sn-Mn-O. Использовалась составная мишень, которая представляла собой наборную мишень из полосок (1 см) SnO<sub>2</sub> с закрепленными на ее поверхности узкими (5 мм) пластинами кварца (SiO<sub>2</sub>), циркония, иттрия или марганца, размещавшимися на мишени с переменным шагом. Изменяя число пластин и расстояние между ними, можно было изменять соотношение объемов напыляемых слоев диоксида олова и

соответствующих примесей, управляя таким образом составом и удельным электрическим сопротивлением материала. Напыление проводилось в смеси аргона и кислорода, соотношение концентраций которых было равно 3/4. В качестве подложек были использованы пластины стекла или окисленного кремния [138 – 146].



Рис. 2.6. Модернизированная установка магнетронного распыления УВН-2М

Для получения многокомпонентных нанокмозитов  $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $x = 0,5 - 1$ ) использовались мишени для магнетронного распыления диаметром 40 мм и толщиной 3 мм из порошков  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , которые измельчались в агатовой ступке, засыпались в разборную пресс-форму и помещались под пресс с усилием 10 т. Спрессованные заготовки необходимого состава  $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$  для  $x = 0 - 1$  по массе отжигались на воздухе при 1200 °С в течение 2 ч. В

качестве подложек использовались полированные пластины монокристаллического кремния n-типа КЭФ-4.5 (100), либо кварцевое стекло К8. Распыление мишеней и синтез пленок осуществлялись на стандартной установке магнетронного распыления ВУП-5М на частоте 13,56 МГц при давлении аргона 0,4 Па и температуре подложки 400 °С [147, 148].

Для изготовления тонких пленок состава  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ , ( $x = 0 - 1$ ) использовались чистые порошки  $\text{SnO}_2$  (99,97 %) и  $\text{ZnO}$  (99,97 %), синтезированные гидротермальным методом в Анатолийском университете (г. Эскишехир, Турция) в рамках совместного Российско-Турецкого проекта РФФИ-TUBITAK. Из порошков  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  методом холодного прессования изготавливались керамические мишени в виде брусков размером  $1 \times 8 \text{ см}^2$ . Керамические бруски, собранные в виде наборной мишени, содержали 23 фрагмента ( $1 \times 8 \text{ см}^2$ )  $\text{SnO}_2$  либо  $\text{ZnO}$  и пять фрагментов  $\text{ZnO}$  либо  $\text{SnO}_2$  такого же размера, расположенных с переменным шагом, чтобы в одном режиме распыления можно было получить пленки  $\text{SnO}_2$  с разным содержанием в них  $\text{ZnO}$ . Распыление мишеней  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  осуществлялось на переменном токе на оригинальной установке, изготовленной на базе вакуумного поста УВН-2М в атмосфере аргона в течение 5 ч. В качестве подложек образцов использовались 10 полосок стекла (ГОСТ 9284-75) размером  $76 \times 25 \times 1 \text{ мм}$ , которые располагались напротив мишеней на расстояниях 60 – 80 мм [149 – 151].

Следует заметить, что при напылении на подложку без дополнительного подогрева структура оксидной пленки является в основном аморфной. Следовательно, необходима кристаллизация пленок, которая осуществлялась их отжигом на воздухе при температуре 500 °С в течение 4 ч. Был также предложен метод импульсного отжига на воздухе некогерентным световым излучением ксеноновых ламп на промышленной установке лучевой обработки УОЛ.П-1 с диапазоном длин волн излучения от 200 нм до 1600 нм. Излучательными элементами установки являлись три ксеноновые газоразрядные лампы ИНП-16250 А, работающие в импульсном режиме. Выбор длительности импульса 0,3 с обусловлен тем, что это время оказалось достаточным для полного прогрева пленки  $\text{SnO}_2$  толщиной порядка 1 мкм при световом воздействии с одной стороны образца. Плотность энергии излучения и температура образцов определялись расчетным методом [152].

## 2.3. Рентгеноспектральный микроанализ

**Рентгеноспектральный микроанализ** – это методика, позволяющая с помощью электронного микроскопа или специального электронно-зондового микроанализатора («микронзонд») получить информацию о химическом составе образца в произвольно выбранном участке микроскопических размеров.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) является неразрушающим методом исследования. Исследуемый образец помещается в вакуумную камеру растрового или просвечивающего электронного микроскопа и облучается сфокусированным направленным пучком электронов высокой энергии. Пучок электронов (электронный зонд) взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной обычно менее нескольких микрон. Рентгеновское излучение появляется в результате двух главных процессов: эмиссии характеристического излучения и эмиссии фонового, или тормозного излучения.

Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней электронной оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке. Переход в нормальное состояние происходит, когда один из электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию, что сопровождается изменением его энергии, а величина изменения определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома. Эта «характеристическая» энергия может высвободиться из атома двумя способами. Один из них – эмиссия рентгеновского фотона с характеристической энергией, специфической для каждого перехода и, соответственно, для определенного элемента. Второй способ – высвобождение Оже-электронов (рис. 2.7).

Эмиссия фотонов рентгеновского излучения фона – тормозного излучения – проявляется, когда электрон падающего пучка испытывает торможение в электрическом поле атома. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Энергия таких фотонов имеет непрерывное распределение от нуля до величины ускоряющего напряжения электронного зонда, то есть испускаемый при этом спектр имеет непрерывный характер. Максимальная энергия фотонов тормозного излучения со-

ответствует энергии электронов пучка, полностью потерявших энергию в результате взаимодействия с полем атома.

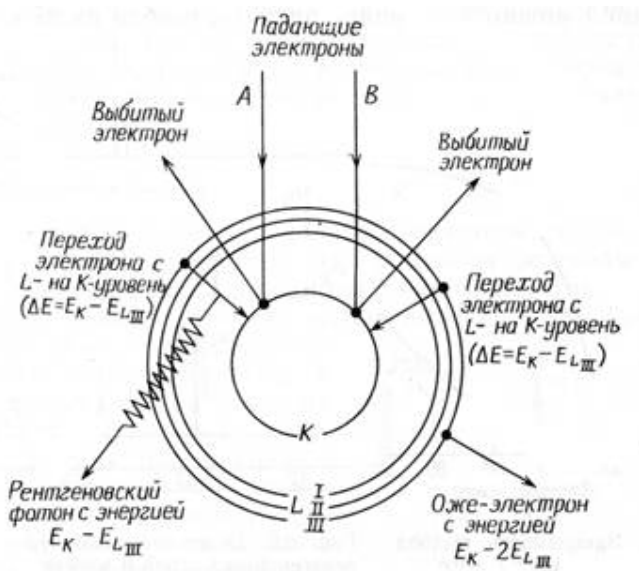


Рис. 2.7. Схема эмиссии характеристического рентгеновского излучения и Оже-электронов под действием электронной бомбардировки

Для рентгеноспектрального анализа можно использовать энергодисперсионный спектрометр, который сортирует фотоны по их энергии. Почти любой современный электронный микроскоп может быть оснащен таким спектрометром как дополнительной приставкой.

Метод РСМА позволяет проводить *качественный* и *количественный анализ*. Задачей *качественного анализа* является определение всех химических элементов, входящих в состав исследуемого объекта. Качественный анализ применяется, когда о составе объекта ничего неизвестно, и необходим для последующего количественного анализа.

*Количественный анализ* определяет, в каких количественных соотношениях находятся элементы, образующие исследуемое вещество, то есть результатом количественного анализа может быть хи-

мическая формула вещества или доли (проценты) каждого химического элемента.

В разных случаях используются *весовые* или *атомные доли* (*проценты*). **Весовая доля элемента** это отношение массы элемента в веществе к массе всего вещества (например, в воде весовая доля водорода составляет примерно  $2/18 = 1/9$ ). **Атомная доля элемента** это отношение количества атомов элемента к количеству всех атомов вещества (для воды атомная доля водорода составляет  $2/3$ ).

Количественный РСМА основан на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце, с интенсивностями соответствующих линий в надлежащем стандартном образце известного состава, при известных токах зонда и идентичных прочих аналитических условиях (одинаковое ускоряющее напряжение, одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковое состояние поверхности и др.). Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей на образце и стандарте с известной концентрацией определяемого элемента в последнем (рис. 2.8). Для учета различий в составах образца и стандарта вводится поправка на матричные эффекты.

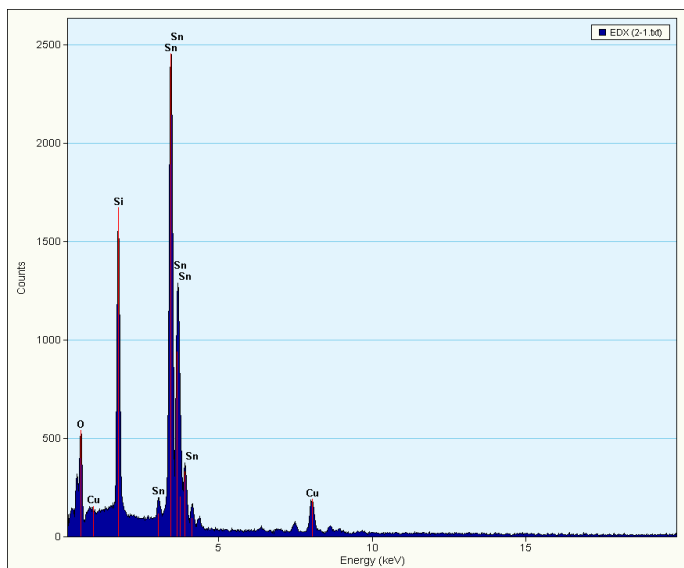


Рис. 2.8. Вид спектра для анализа элементного состава пленки Sn-Si-O

На рис. 2.9 – 2.11 приведены примеры результатов количественного РСМА, выполненного с помощью микроскопа JEOL JXA-840. Показан элементный состав пленок нанокompозитов Sn-Si-O с содержанием кремния от 0,55 до 3,9 ат. % Sn-Mn-O с содержанием марганца от 0,5 до 7 ат. % и Sn-Y-O с содержанием иттрия от 0,4 до 6 ат. %. Содержание кислорода определяется расчетным методом.

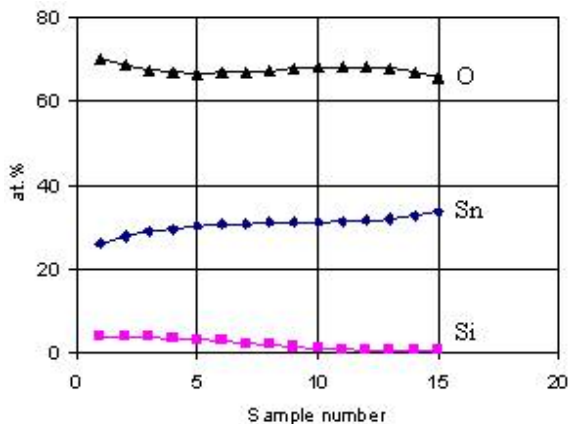


Рис. 2.9. Элементный состав (ат. %) нанокompозита Sn-Si-O [142]

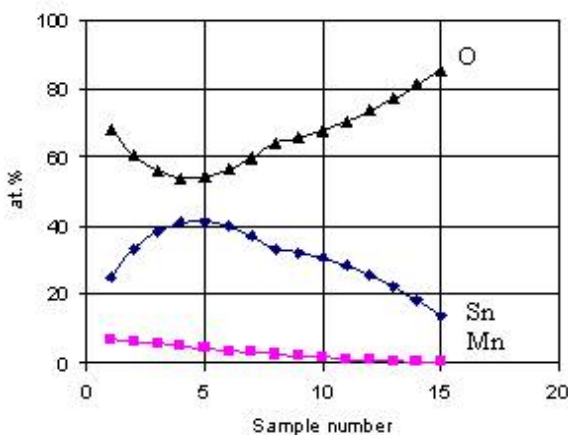


Рис. 2.10. Элементный состав (ат. %) нанокompозита Sn-Mn-O [142]

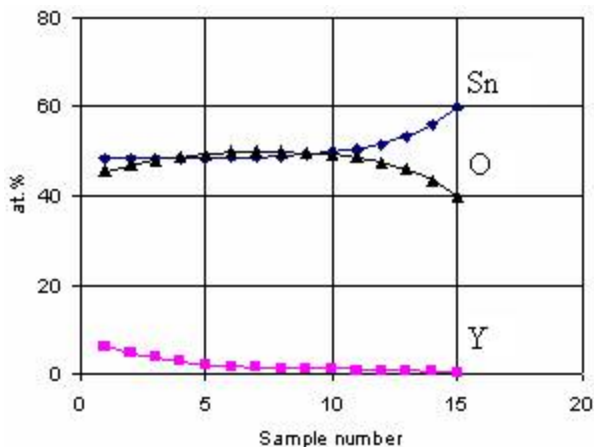


Рис. 2.11. Элементный состав (ат. %) нанокompозита Sn-Y-O [144]

## 2.4. Рентгенографический фазовый анализ

*Фазовым анализом* называется установление числа фаз в исследуемом образце, их идентификация (качественный анализ) и определение количественного содержания фаз (количественный анализ).

Одним из современных и простых методов определения фазового состава кристаллических тел является *рентгеновский*. В основу метода положено явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку. Под *фазой* понимают часть вещества, отделенную от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком [153].

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке описывается условием Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи;  $\theta$  – угол под которым наблюдается дифракция;  $n$  – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»);  $\lambda$  – длина волны



монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл (рис. 2.12).

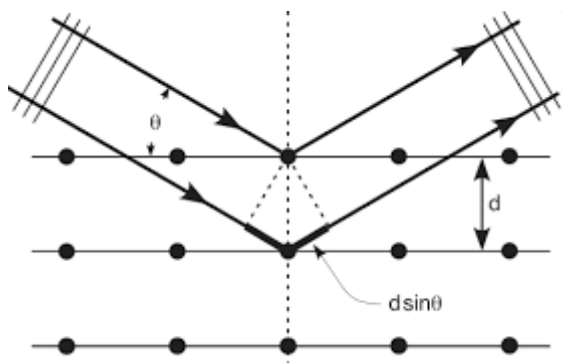


Рис. 2.12. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке

Исследуемый, как правило, плоский образец устанавливают на пути луча, исходящего из рентгеновской трубки (первичного луча). Интенсивность рассеянных образцом (вторичных) рентгеновских лучей регистрируется детектором. И плоскость образца, и детектор могут вращаться относительно направления первичного луча, при этом угол поворота детектора в наиболее распространенной методике « $\theta - 2\theta$ » в два раза больше угла поворота образца. На пути луча присутствуют монохроматоры или фильтры, обеспечивающие съемку дифрактограммы на одной длине волны рентгеновского излучения, значение которой зависит от материала анода. Например, у трубки с медным анодом длина волны излучения равна  $1,54178 \text{ \AA}$ .

На рис. 2.13 приведена принципиальная схема такого эксперимента, где звездочкой обозначен источник рентгеновских лучей,  $2\theta$  – угол их рассеяния, О – след плоскости исследуемого образца, Д – детектор рентгеновского излучения. Таким образом, результат эксперимента представляет собой дифрактограмму – кривую зависимости интенсивности рассеянного луча от угла рассеяния.

Образец и детектор вращаются небольшими шагами, между которыми в течение времени экспозиции производится подсчет числа рентгеновских квантов, рассеянных образцом и попавших на де-

тектор. Затем эти числа поступают в управляющий компьютер, образуя дифрактограмму в виде файла.

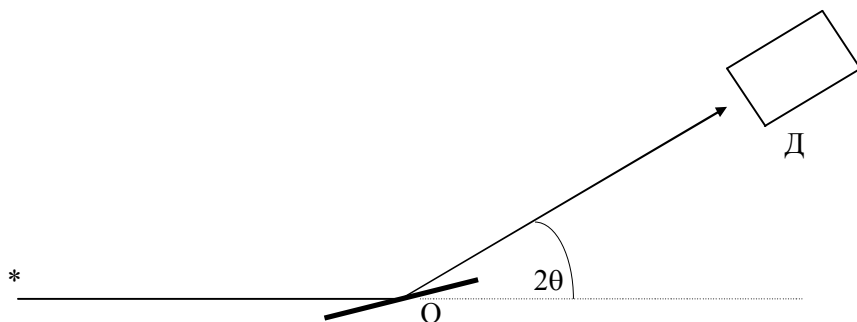
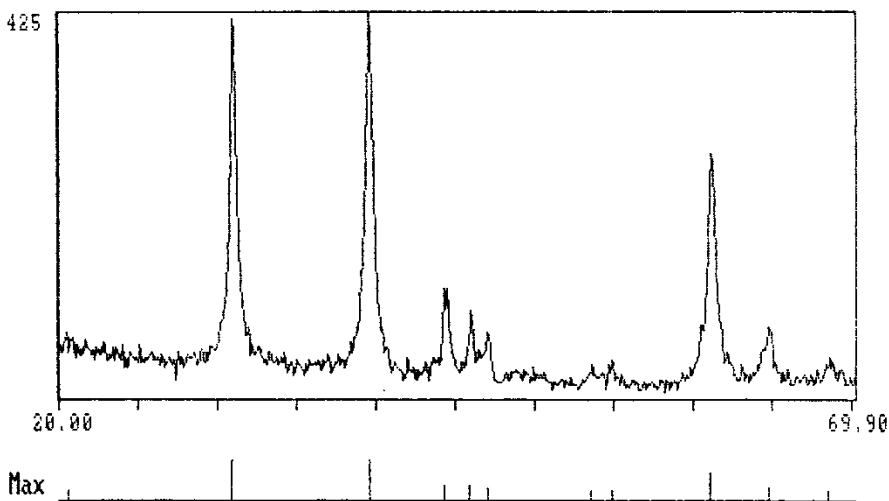


Рис. 2.13. Схема рентгеновского эксперимента

*Качественный фазовый анализ* базируется на точном определении положения и интенсивности линий дифракционных спектров.

От каждой фазы на рентгенограмме возникает свой набор интерференционных линий (рис. 2.14). Относительные интенсивности и определенные по рентгенограмме межплоскостные расстояния ( $d$ ) называют рентгеновской характеристикой вещества. Самые сильные линии данного вещества называют реперными. По таким линиям обычно и выявляют фазы. Из экспериментального набора межплоскостных расстояний выбирают три или пять самых интенсивных рефлексов. Межплоскостные расстояния отобранных линий сопоставляются с величинами, имеющимися в справочных таблицах. Критерием правильности определения вещества будет полное совпадение (в пределах погрешности эксперимента) всех межплоскостных расстояний и отвечающих им интенсивностей рефлексов. Для выполнения качественного фазового анализа часто пользуются «Рентгенометрической картотеккой», издаваемой до 1970 года Американским обществом по испытанию материалов (ASTM), содержащей более 25000 карточек. Менее полными являются справочники, изданные на русском языке [154, 155].

Рентгенограммы многофазной системы представляют собой результат наложения рентгенограмм отдельных фаз, интенсивности которых пропорциональны количеству фазы в системе. Минимальное количество вещества, при котором еще заметны реперные линии, определяет чувствительность фазового анализа.



SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	PdSn	PdSn	PdSn	PdSn	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
(110)	(101)	(200)					(211)	(220)

Рис. 2.14. Дифрактограмма пленки SnO<sub>2</sub>, легированной Pd 1,5 вес. % [135]

*Количественный рентгеновский фазовый анализ* основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы, распределенной в исследуемом многофазном поликристаллическом образце. При одинаковом содержании определяемой фазы интенсивность дифракционного отражения будет меняться в зависимости от величины среднего коэффициента поглощения рентгеновских лучей в образце. Необходимо либо найти эту зависимость и определить коэффициент поглощения образца, либо использовать методы, позволяющие устранить влияние фактора поглощения.

Рентгенофазовый анализ позволяет также определять размер поликристаллов исследуемого образца, который рассчитывается по ширине пика на полувысоте (рис. 2.15). Для этого берут максимальный из анализируемых пиков. Размер зерен поликристалла оценивается по формуле Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{(B - b)\cos\theta}, \quad (2.3)$$

где  $k$  – константа (0,89);  $D$  – диаметр частицы;  $\lambda$  – длина волны излучения;  $B$  – полная угловая ширина рефлекса на половине высоты максимального из анализируемых пиков;  $b$  – угловая ширина на полувысоте кремниевого эталона (111 рефлекс при  $2\theta = 28,44^\circ$ ). Чем больше размер частиц, тем уже пики на рентгеновском спектре.

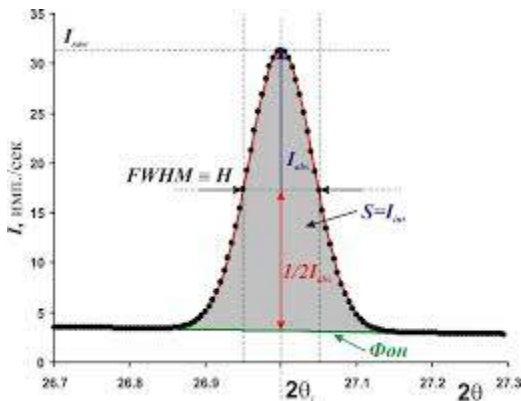


Рис. 2.15. Расчет ширины пика на полувысоте для определения размера кристаллитов в исследуемом образце

Мерой чувствительности рентгеновского фазового анализа служит минимальное количество вещества в смеси, дающее достаточный для определения наличия в образце комплект ее характерных рефлексов. Для разных фаз и разных смесей фаз чувствительность различна. Она тем больше, чем выше «отражательная» способность атомных плоскостей фазы, присутствие которой надо обнаружить, и чем слабее фон дифрактограммы. Существенно и соотношение коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы. Вещества, сильно рассеивающие рентгеновское излучение, легко обнаружить в слабо рассеивающей смеси. Соединения же легких элементов в смеси с соединениями тяжелых элементов можно обнаружить лишь при их больших содержаниях.

## 2.5. Атомно-силовая микроскопия

Для определения морфологии, то есть рельефа, поверхности используется **атомно-силовой микроскоп** (АСМ) (*AFM — atomic-force microscope*) – это сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения – от десятков ангстрем вплоть до атомарного. С помощью атомно-силового микроскопа можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности [156].

Атомно-силовой микроскоп был создан в 1986 году Гердом Биннигом, Кельвином Куэйттом и Кристофером Гербером в Цюрихе (Швейцария), как модификация изобретенного ранее сканирующего туннельного микроскопа [157].

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное острие, располагающееся на конце упругой консоли, называемой *кантилевером*. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под острием приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности. Величина изгиба контролируется с помощью лазерного луча (рис. 2.16).

Рассмотрим подробнее, какие силы действуют между зондом и исследуемой поверхностью. Для начала обратимся к взаимодействию двух атомов (молекул).

На очень малых расстояниях все атомы и молекулы притягиваются. Это притяжение имеет чисто квантовую природу. Оно связано с коррелированными, то есть согласованными колебаниями электронов в обоих атомах. Энергия пары атомов, где электроны смещены (поляризованы) одинаковым образом, – чуть меньше, чем энергия пары неполяризованных атомов. И энергия эта спадает с расстоянием между атомами как  $1/r^6$ .

Общая энергия взаимодействия атомов приближённо описывается формулой Леннарда-Джонса:

$$U(r) = E_0 \left( \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right). \quad (2.4)$$

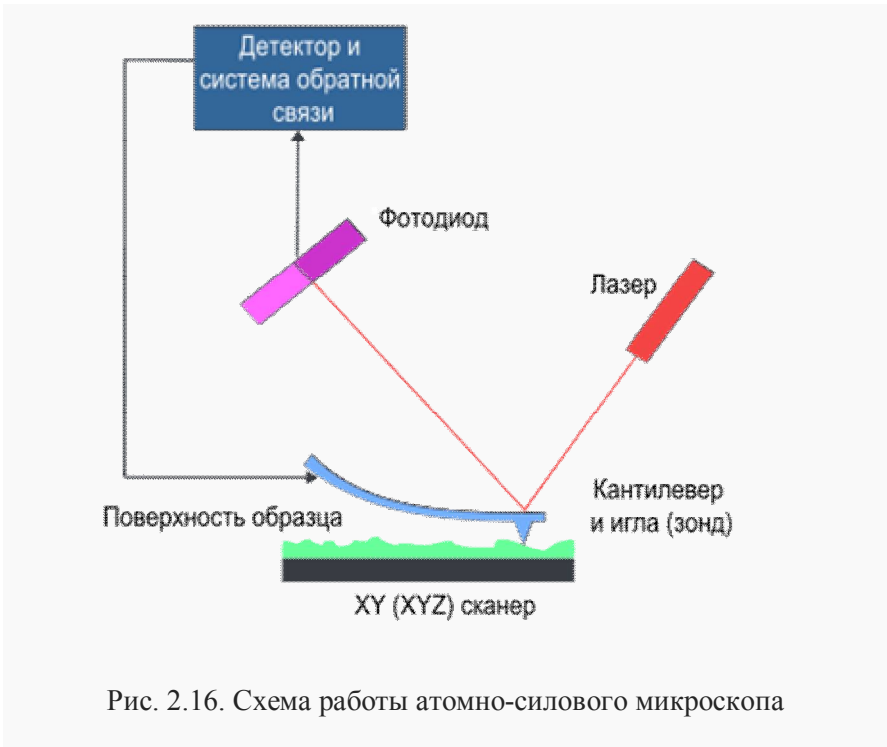


Рис. 2.16. Схема работы атомно-силового микроскопа

Здесь первое слагаемое отвечает за отталкивание, оно начинает «работать» при малых расстояниях, когда вторым, притяжением, уже можно пренебречь (рис. 2.17). При этом  $r_0$  – это расстояние между атомами, соответствующее минимальной энергии системы, то есть наиболее выгодной, а  $r_{min}$  – расстояние, при котором энергия взаимодействия обращается в нуль.

Силу взаимодействия зонда с образцом можно получить, если просуммировать все такие элементарные взаимодействия для каждого атома зонда.

Обычно в приборе в качестве зонда используется игла с площадью острия в один или несколько атомов, закрепленная на кантилевере, который плавно скользит над поверхностью образца. На выступающем конце кантилевера (над шипом) расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера. Когда зонд опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором, а сила, с которой шип притягивается к близлежащим

атомам – пьезодатчиком. Данные фотодетектора и пьезодатчика используются в системе обратной связи, которая может обеспечивать, например, постоянную величину силы взаимодействия между микрозондом и поверхностью образца. В результате, можно строить объёмный рельеф поверхности образца в режиме реального времени. Разрешающая способность данного метода составляет примерно 0,1 – 1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

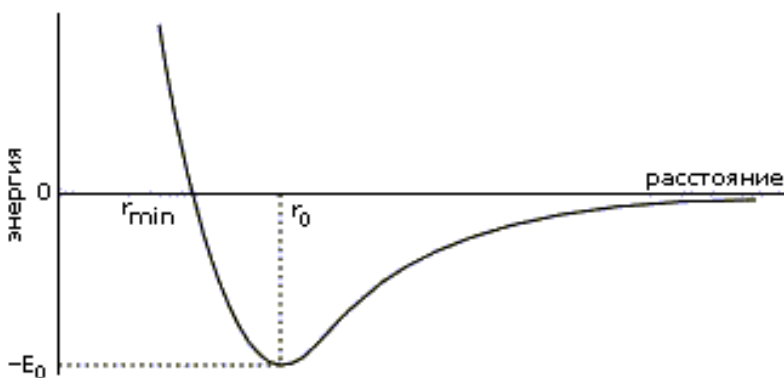


Рис. 2.17. Потенциал Леннарда-Джонса (взаимодействие двух атомов)

Силу взаимодействия зонда с образцом можно получить, если просуммировать все такие элементарные взаимодействия для каждого атома зонда.

Обычно в приборе в качестве зонда используется игла с площадью острия в один или несколько атомов, закрепленная на кантилере, который плавно скользит над поверхностью образца. На выступающем конце кантилера (над шипом) расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера. Когда зонд опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором, а сила, с которой шип притягивается к близлежащим атомам – пьезодатчиком. Данные фотодетектора и пьезодатчика используются в системе обратной связи, которая может обеспечивать, например, постоянную величину силы взаимодействия между микро-

зондом и поверхностью образца. В результате, можно строить объёмный рельеф поверхности образца в режиме реального времени. Разрешающая способность данного метода составляет примерно 0,1 – 1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

Визуализация АСМ кадров производится средствами компьютерной графики, в основном, в виде трехмерных (3D) яркостных изображений. АСМ метод позволяет оценивать морфологию поверхности и размер зерен на ней.

На рис. 2.18 – 2.20 приведены АСМ изображения многокомпонентных пленок на основе диоксида олова, полученных методом магнетронного распыления с различным добавлением примесей.

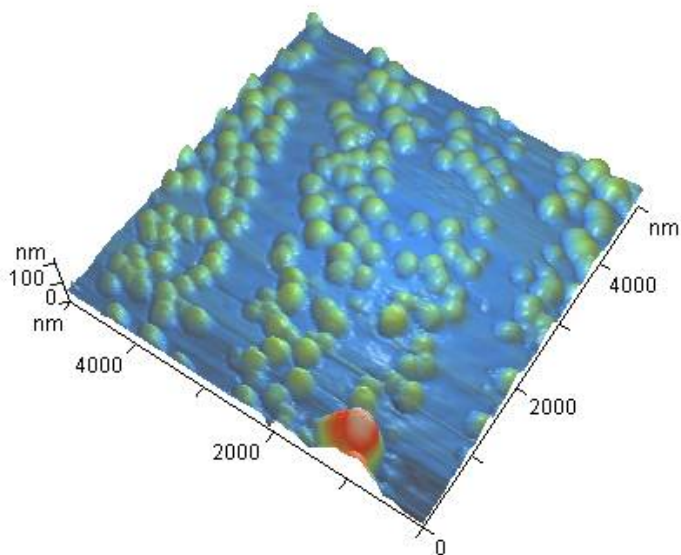


Рис. 2.18. АСМ изображение поверхности композита  $\text{SnO}_2 : \text{Mn}$  (1,6 % ат. Mn) [140]



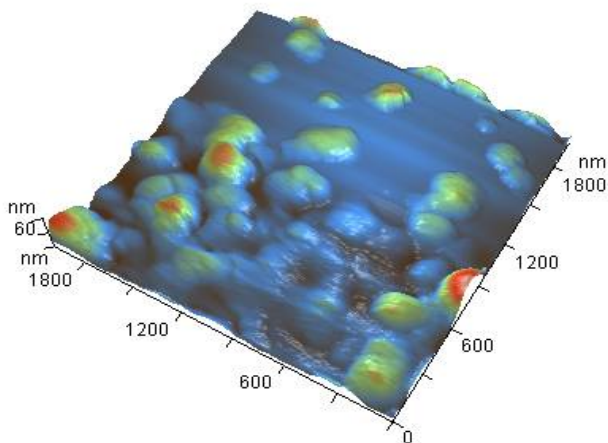


Рис. 2.19. АСМ изображение поверхности нанокompозита SnO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> (0,5 ат. % Zr) [138]

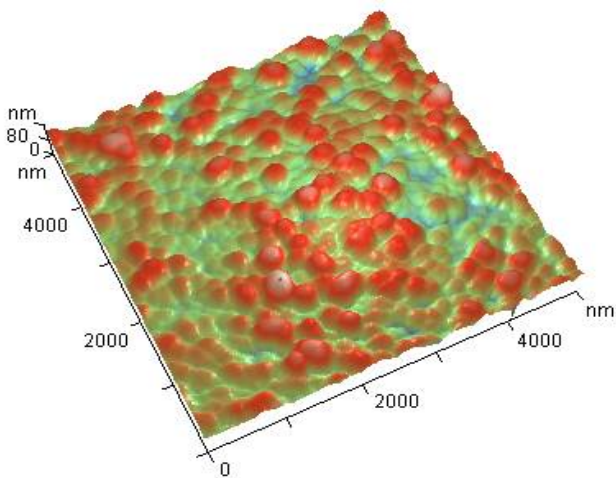


Рис. 2.20. АСМ изображения поверхности нанокompозита Sn-Y-O (0,4 ат. % Y) [143]

Преимущества метода АСМ:

– АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности;

– непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности;

– для работы АСМ не требуется вакуум, большинство режимов могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости (это дает возможность исследования живых кленок);

– дает более высокое по сравнению с другими методами разрешение.

Недостатки метода АСМ:

– небольшой размер поля сканирования (максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка  $150 \times 150$  мкм<sup>2</sup>);

– при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению искажений на получаемом изображении;

– обычный АСМ не в состоянии быстро сканировать поверхность. Для получения АСМ-изображения требуется от нескольких минут до нескольких часов. Из-за низкой скорости развёртки АСМ получаемые изображения оказываются искажёнными тепловым дрейфом, что уменьшает точность измерения элементов сканируемого рельефа.

Практически всегда результаты первоначального сканирования подвергаются математической обработке. Обычно для этого используется программное обеспечение непосредственно поставляемое с микроскопом.

## 2.6. Электронная микроскопия

**Электронная микроскопия** – это метод исследования структур, находящихся вне пределов видимости светового микроскопа и имеющих размеры менее одного микрометра (от 1 мкм до  $1 - 5 \text{ \AA}$ ).

Действие электронного микроскопа основано на использовании направленного потока электронов, который выполняет роль светового луча в световом микроскопе, а роль линз, фокусирующих

электроны, играет электромагнитное поле, создаваемое электромагнитными катушками [158].

Вследствие того, что различные участки исследуемого объекта по-разному задерживают электроны, на экране электронного микроскопа получается черно-белое изображение изучаемого объекта, увеличенное в десятки и сотни тысяч раз (рис. 2.21, б и 2.22).

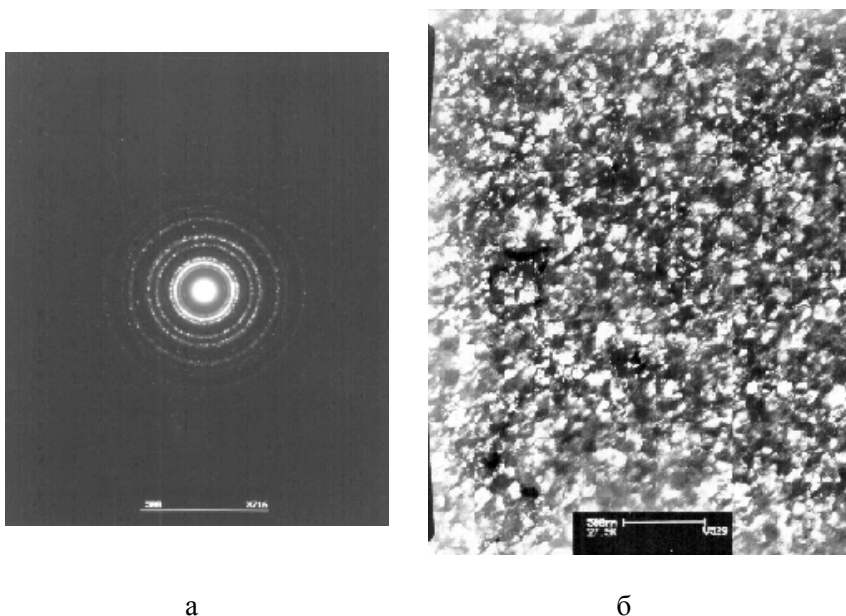


Рис. 2.21. Микрофотографии поверхности легированной сурьмой пленки  $\text{SnO}_2$  после лазерной обработки: а – электронная дифракция пленки  $\text{SnO}_2$ ; б – микроструктура пленки  $\text{SnO}_2$  ( $30000\times$ ) [159]

Образцы, изучаемые электронной микроскопией, находятся в глубоком вакууме, поэтому они подвергаются фиксации и специальной обработке. Кроме того, они должны быть очень тонкими, так как поток электронов сильно поглощается объектом. В связи с этим в качестве объектов используют ультратонкие срезы толщиной 20 – 50 нм, помещенные на тончайшие пленки. Разрешающая сила микроскопов значительно выше, чем световых, и достигает  $1,5 \text{ \AA}$  (0,15 нм), что позволяет получить полезное увеличение в миллионы раз.

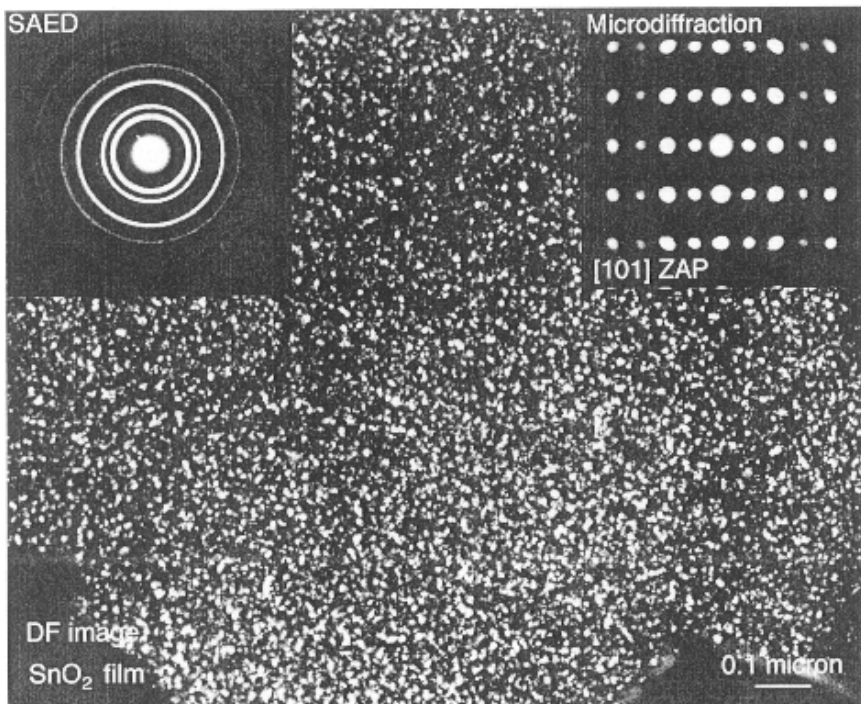


Рис. 2.22. Электронно-микроскопическая фотография поверхности легированной сурьмой пленки  $\text{SnO}_2$ , полученной магнетронным распылением на стекле ( $30000\times$ ). На вставках приведены картины электронной дифракции поверхности пленки  $\text{SnO}_2$ , а также микродифракции на отдельном нанокристалле в пленке  $\text{SnO}_2$  [160]

Применяются *просвечивающая* и *растровая (сканирующая)* электронная микроскопия.

**Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)** является наиболее универсальным классическим методом исследования структурных дефектов кристаллов, их ориентации относительно решетки матрицы, определения их размеров, а также для исследования строения образцов, вплоть до атомарного.

**Растровая (сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ)** применяется для изучения морфологии поверхности кристаллических материалов (рис. 2.23).

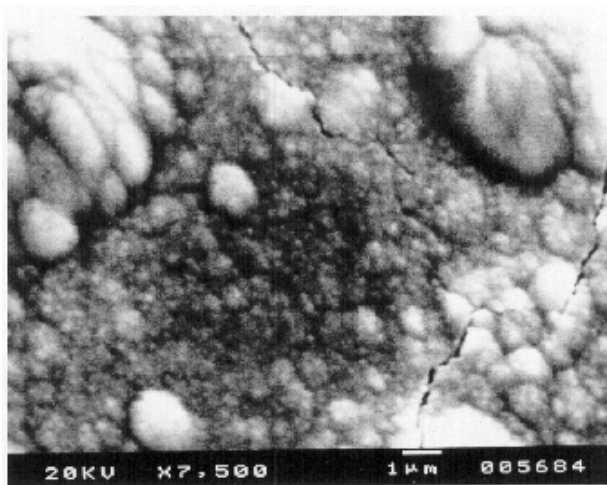


Рис. 2.23. Морфология поверхности легированной сурьмой пленки  $\text{SnO}_2$  после изотермического отжига на воздухе 4 часа при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [159]

Разрешающая способность обычного просвечивающего электронного микроскопа составляет 15 нм. Разрешение наиболее распространенных растровых электронных микроскопов достигает 5 – 10 нм при недостижимой для других видов микроскопов глубине резкости 0,6 – 0,8 мм.

Широкое применение электронной микроскопии в физическом материаловедении связано также с возможностью наблюдения в одном эксперименте как изображения объекта в реальном пространстве, так и его дифракционной картины (рис. 2.21, а, 2.22 и 2.24), поэтому электронная микроскопия является наиболее подходящим методом исследования структур сложных объектов.

Принципиальная оптическая схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 2.25. В электронной пушке 1 катод – раскаленная вольфрамовая нить испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем и проходят через отверстие анода. Полученный узкий интенсивный

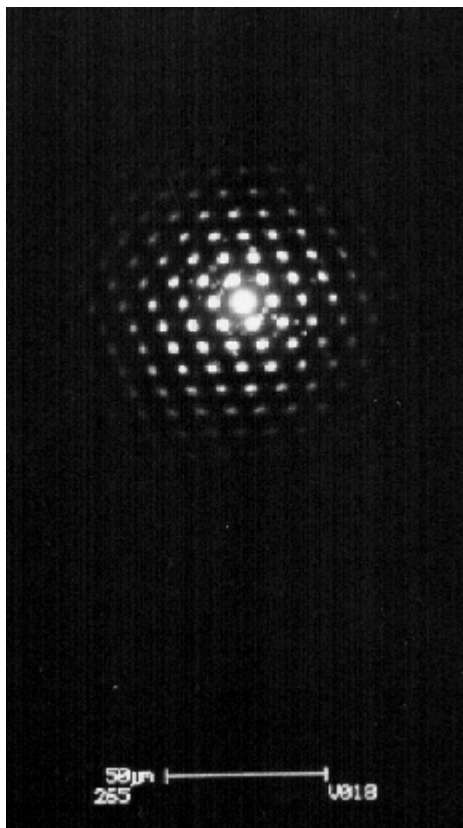


Рис. 2.24. Микродифракция на отдельном нанокристалле в пленке  $\text{SnO}_2$ , легированной сурьмой, после изотермического отжига [159]

пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) 2 электронные лучи, проходя через объект 3, рассеиваются и далее фокусируются объективной линзой 4, формирующей первичное изображение 5 просвечиваемой 1 электронами части объекта. Объективная линза дает увеличение примерно в 100 раз. Следующая за объективной промежуточная линза перебрасывает промежуточное изображение с небольшим увеличением (обычно до 10 раз) 6 в предметную плоскость проекционной линзы 7, а проекционная линза формирует оконча-

тельное сильно увеличенное изображение (проекционная линза дает увеличение до 100 раз). Таким образом, общее увеличение электронного микроскопа может достигать 100 000 раз.

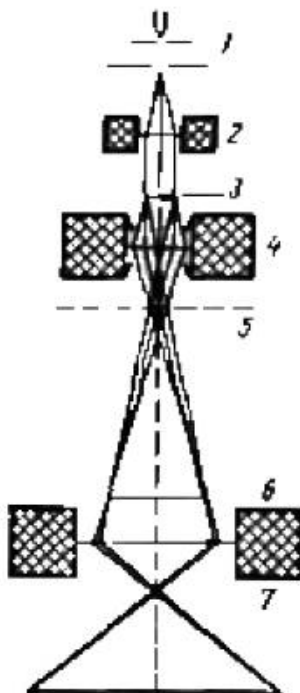


Рис. 2.25. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа: 1 – источник излучения; 2 – конденсор; 3 – объект; 4 – объектив; 5 – первичное промежуточное изображение; 6 – вторичное промежуточное изображение; 7 – проекционная линза

Отдельным видом электронной микроскопии является **просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения** (ВРЭМ) (High-resolution electron microscopy, HREM).

Постоянное совершенствование электронных микроскопов дало возможность к настоящему времени довести разрешение по точкам в рядовых приборах до 0,3 – 0,5 нм. Это позволяет вплотную подойти к интереснейшей проблеме - непосредственному наблюде-

нию структуры дефектов кристаллической решетки на атомном уровне.

Микроскопия высокого разрешения применяется для изучения структуры единичных дефектов – точечных дефектов, дислокаций, дефектов упаковки, межзеренных границ, процессов взаимодействия дефектов различной природы, природы групп атомов окружающих дефекты (примесные атмосферы) и их перемещения в материале кристалла [161, 162]. Особое место в исследованиях связанных с применением электронной микроскопии высокого разрешения занимают работы по идентификации положений атомов различной природы на электронно-микроскопических изображениях (структурные исследования). Очень плодотворными оказались два направления развития – микроскопия высокого разрешения в сочетании с высоким вакуумом ( $10^{-7}$  –  $10^{-10}$  тор) и использование техники видеозаписи с одновременной обработкой видео изображения с помощью иногда весьма сложных программ. Наиболее впечатляющие результаты здесь получены при исследовании чистой поверхности и межзеренных границ в кристаллах различной природы. Успехи, достигнутые в электронной микроскопии высокого разрешения, знаменуют качественно новый этап в развитии структурного анализа. В настоящее время методами микроскопии высокого разрешения решается много задач по прямой расшифровке структурного строения ранее неизвестных кристаллических веществ.

На рис. 2.26 – 2.28 представлены примеры исследований методом ВРЭМ пленок на основе диоксида олова. На каждом снимке четко видны отдельные кристаллиты, причем возможно измерить их размеры, а также определить параметры кристаллической решетки диоксида олова, например, 0,67 нм, что соответствует удвоенному параметру  $c$  и хорошо согласуется с табличными данными (рис. 2.26).

Даже небольшое число приведенных выше примеров применения электронной микроскопии высокого разрешения убедительно показывают насколько уникальным и практически незаменимым является этот метод для понимания происходящих процессов в области физики твердого тела и физического материаловедения.





Рис. 2.26. Микрофотография электронной микроскопии высокого разрешения пленки  $\text{SnO}_2$ , легированной сурьмой, после лазерной термообработки [160]

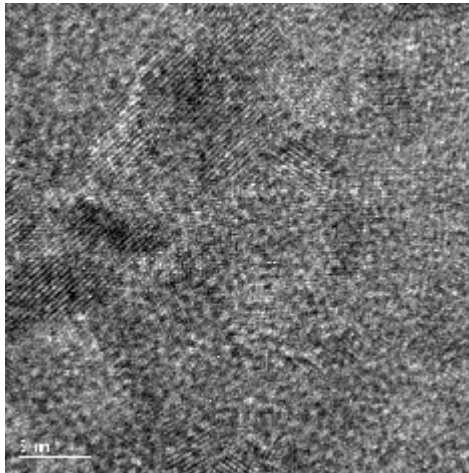


Рис. 2.27. Микрофотография электронной микроскопии высокого разрешения пленки  $\text{Sn-Zr-O}$  [145]

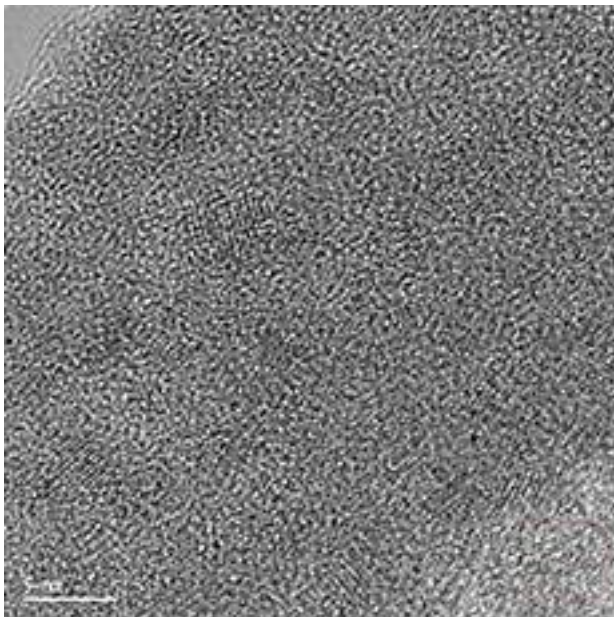


Рис. 2.28. Микрофотография электронной микроскопии высокого разрешения пленки Sn-Y-O

### **3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПЛЕНОК**

#### **3.1. Термостабилизация пленок-композитов на основе диоксида олова**

Одним из важных условий работы полупроводниковых датчиков газа является температурная устойчивость и воспроизводимость свойств пленок  $\text{SnO}_2$ . Непосредственно после изготовления пленки на основе диоксида олова аморфны и их параметры нестабильны. Как известно из литературных данных, предельная рабочая температура газовых датчиков может достигать  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , а пленки  $\text{SnO}_2$  изготавливаются при более низких температурах, поэтому для стабилизации электрических параметров и структуры пленок их отжигают длительное время при более высоких температурах.

Рассмотрим влияние изотермического отжига на поверхностное сопротивление пленки  $\text{SnO}_2$ , изготовленной магнетронным распылением на постоянном токе. Изотермический отжиг проводится на воздухе в специально разработанной печи при температурах  $300$ ,  $400$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Образцы отжигаются в течение 8 часов при каждой температуре. Контроль поверхностного сопротивления проводился четырехзондовым методом через каждые 20 мин. в течение 8 ч.

Зависимости относительного изменения поверхностного сопротивления пленок  $\text{SnO}_2$  от времени отжига при температурах  $300$ ,  $400$  и  $500\text{ }^\circ\text{C}$  представлены на рис. 3.1. Как видно из рисунка, заметен рост поверхностного сопротивления пленок  $\text{SnO}_2$  в первые 2 ч. отжига. Зависимость имеет экспоненциальный характер. Для каждой температуры отжига после 4 ч. наблюдается стабилизация поверхностного сопротивления. Было исследовано влияние отжига и при более высоких температурах. После отжига при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  после первого часа отжига наблюдается отслоение пленки от подложки. После 4 ч. отжига происходит полное отслоение пленки от подложки. Использование изотермического отжига при температурах выше  $500\text{ }^\circ\text{C}$  для пленок  $\text{SnO}_2$  на стеклянных подложках нежелательно.

Пленки  $\text{SnO}_2$  в результате изотермического отжига при температурах  $300$ ,  $400$  и  $500\text{ }^\circ\text{C}$  стабилизируют поверхностное сопротивление в течение 2 – 3 ч. Повышение сопротивления в результате отжига связано с доокислением пленки.

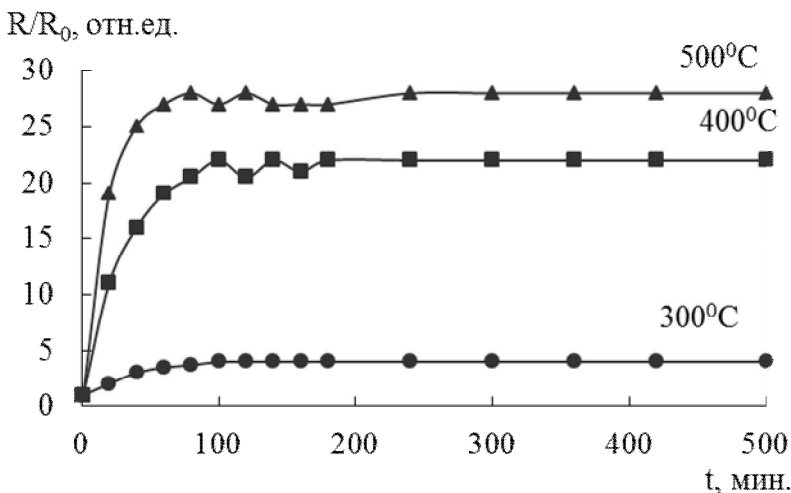


Рис. 3.1. Зависимость относительного изменения поверхностного сопротивления пленок SnO<sub>2</sub> от времени отжига при разных температурах [163]

Рассмотрим влияние термического отжига на структуру и фазовый состав пленок-композитов на основе SnO<sub>2</sub>, легированных Si (Sn-Si-O) и Zr (Sn-Zr-O), изготовленных ионно-лучевым распылением на переменном токе. Для них зависимость относительного изменения поверхностного сопротивления имеет следующий характер: уменьшение сопротивление пленки-композита по отношению к сопротивлению до отжига с последующей стабилизацией со временем. Зависимости относительного изменения поверхностного сопротивления пленок Sn-Si-O, от времени отжига при температуре 400 °C и 500 °C представлены на рис. 3.2. Видно заметное уменьшение поверхностного сопротивления пленок SnO<sub>2</sub> в первые 2 ч. отжига. После 4 ч. наблюдается стабилизация поверхностного сопротивления, что указывает на завершение процесса кристаллизации пленки-композита [163].

Пленки, полученные разными методами, могут вести себя по-разному, что подтверждается экспериментально.

Таким образом, для кристаллизации и стабилизации параметров пленок-композитов необходимо осуществить термообработку. Завершение процесса кристаллизации можно установить по стабилизации электросопротивления пленки.

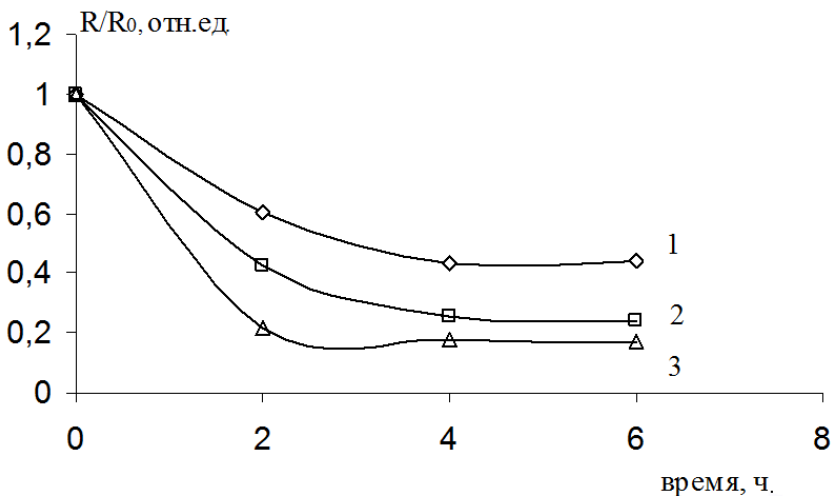


Рис. 3.2. Зависимость изменения поверхностного сопротивления пленок-композитов на основе Sn-Si-O: 1 – 2,4 ат. % Si; 2 – 1,12 ат. % Si; 3 – 0,58 ат. % Si [136]

Рассмотрим влияние термообработки на структуру пленок диоксида олова. До и после отжига были получены микродифракция и микроструктура на просвечивающем электронном микроскопе H800 фирмы Hitachi.

Исследования были проведены для пленок-композитов на основе диоксида олова Sn-(1 ат. %)Si-O. На картине микродифракции образцов до отжига наблюдали одно размытое кольцо-галло, свидетельствующее о том, что свежесаженная пленка аморфна.

Дифрактограмма и микроструктура пленки-композита Sn-(1 ат. %)Si-O, после изотермического отжига на воздухе изображена на рис. 3.3. На картине микроструктуры пленки-композита Sn-(1 ат. %)Si-O видно наличие агломератов размером от 15 до 20 нм.

На картинах микродифракции пленок-композитов после изотермического отжига идентифицирована тетрагональная фаза SnO<sub>2</sub>. Это свидетельствует о том, что структура исследуемых образцов является кристаллической. Отсутствие дифракции кремния можно объяснить ее малым количеством в пленке и локализацией в узлах Sn кристаллической решетки SnO<sub>2</sub>.

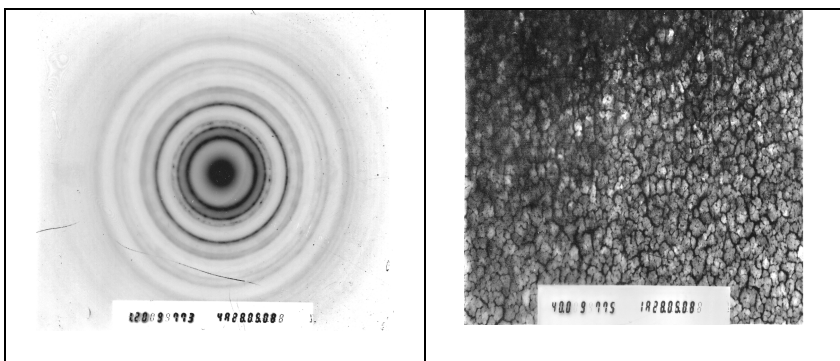


Рис. 3.3. Микродифракция и микроструктура пленки-композита Sn-(1 ат.%) Si-O [164]

Морфология поверхности отожженных пленок изучалась с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) FemtoScan-001 в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Все обработки и анализ изображения поверхности осуществлялись с помощью пакета специальных программ FemtoScan Online, разработанного Центром перспективных технологий МГУ. АСМ-исследования дали похожие картины морфологии и распределения размера зерна во всех образцах с различными примесями. Как показали результаты исследований, пленки-композиты обладают структурой со средним размером зерна от 5 до 45 нм, и размеры зерен уменьшаются при увеличении процентного содержания примесей оксидов металлов [164].

На рис. 3.4 – 3.7 приведены типичные изображения поверхности пленок-композитов на основе  $\text{SnO}_2$  с добавками кремния. Из анализа АСМ-изображений поверхности пленки-композита на основе  $\text{SnO}_2$  с разным содержанием примесей оксидов видно, что увеличение концентрации добавки ведет к уменьшению среднего размера зерна пленки-композита.

Средний размер зерна для пленок-композитов с добавкой кремния лежит в интервале от 10 до 5 нм, для пленки-композита с добавкой циркония в интервале от 40 до 10 нм (рис. 3.8). С уменьшением размера зерна пленки-композита увеличивается площадь поверхности, контактирующая с газовой фазой, отнесенная к толщине слоя, что способствует улучшению газочувствительных свойств [141].

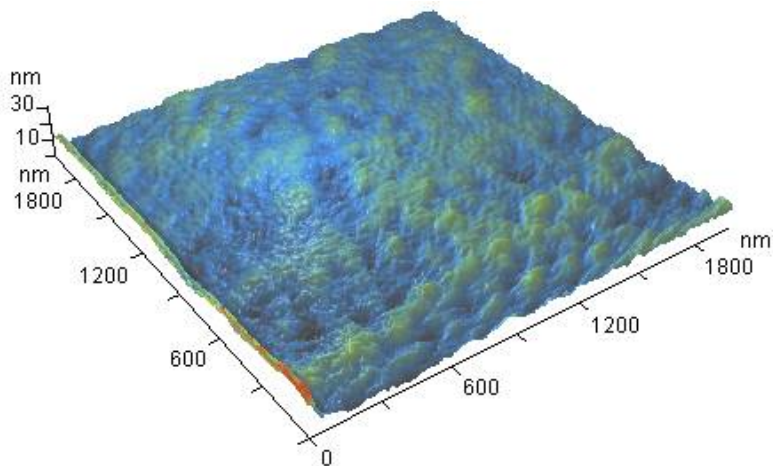


Рис. 3.4. АСМ изображения поверхности пленки-композита Sn-(0,55 ат. %)Si-O [165]

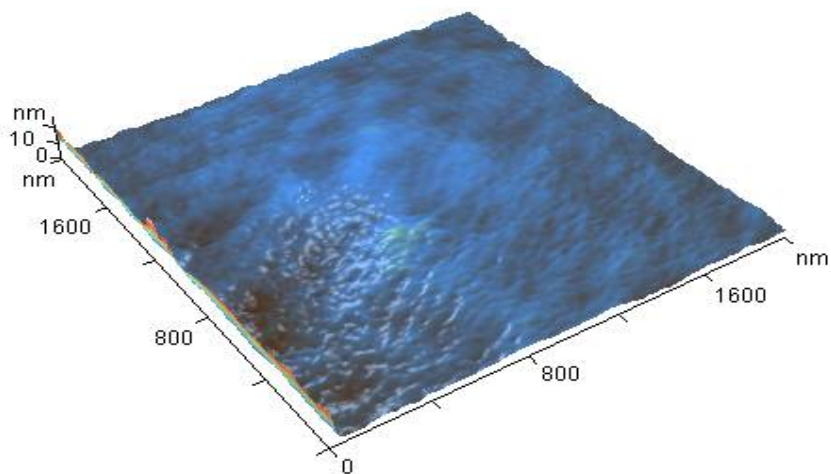


Рис. 3.5. АСМ изображения поверхности пленки-композита Sn-(0,88 ат. % Si)Si-O [165]

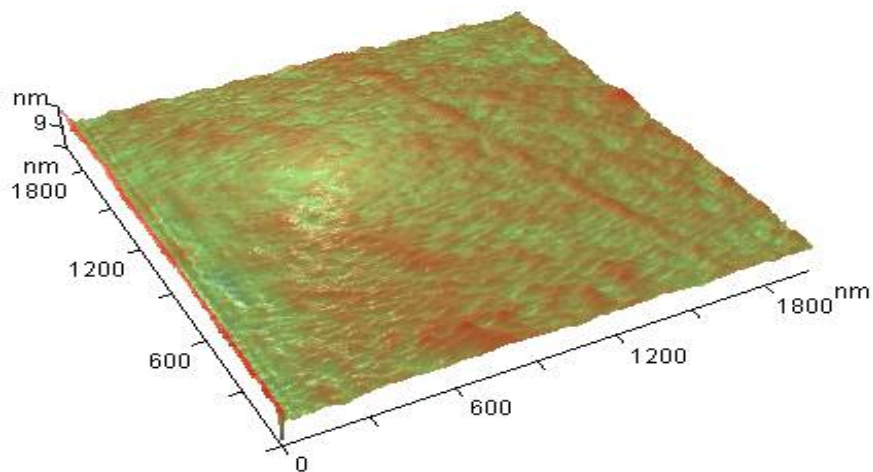


Рис. 3.6. АСМ изображения поверхности пленки-композита Sn-(3 ат. % Si)Si-O [165]

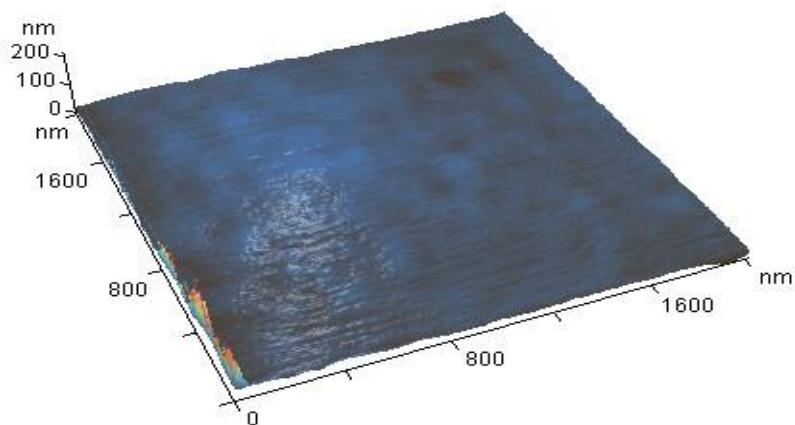


Рис. 3.7. АСМ изображения поверхности пленки-композита Sn-(3,9 ат. %)Si-O [165]



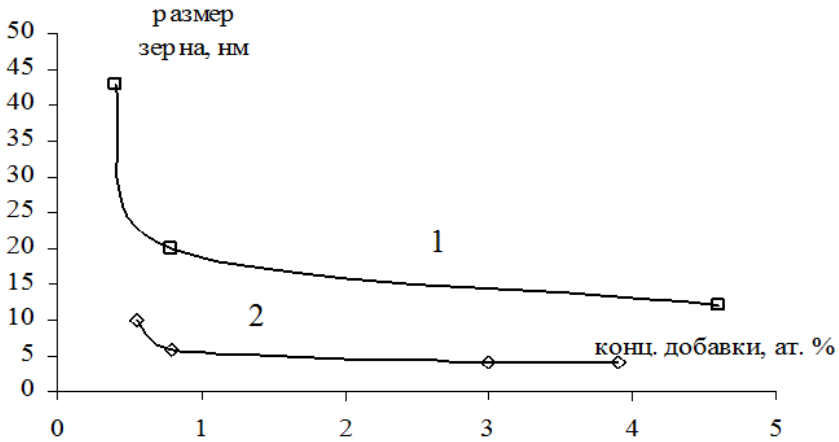


Рис. 3.8. Зависимость среднего размера зерна от концентрации добавки в пленках-композитах на основе диоксида олова:  
1 – Sn-Si-O; 2 – Sn-Zr-O [165]

### 3.2. Электрофизические параметры пленок-композитов на основе $\text{SnO}_2$

Концентрацию и подвижность носителей заряда образцов диоксида олова с добавками оксида кремния и оксида циркония измеряли с помощью эффекта Холла методом Ван-дер-Пау в магнитном поле 0,63 Тл. При измерении подвижности и концентрации носителей заряда в пленках-композитах установлено, что с увеличением процентного содержания Si наблюдается увеличение подвижности носителей заряда в интервале (2 – 90)  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  (рис. 3.9), а концентрация носителей зарядов в пленках уменьшается с  $10^{19}$  до  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  (рис. 3.10).

При измерении подвижности и концентрации носителей заряда в пленках-композитах с помощью эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау установлено, что с увеличением процентного содержания Zr наблюдается увеличение подвижности носителей заряда в интервале (10 – 90)  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  (рис. 3.11), концентрация носителей зарядов в пленках уменьшается с  $10^{19}$  до  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  (рис. 3.12).

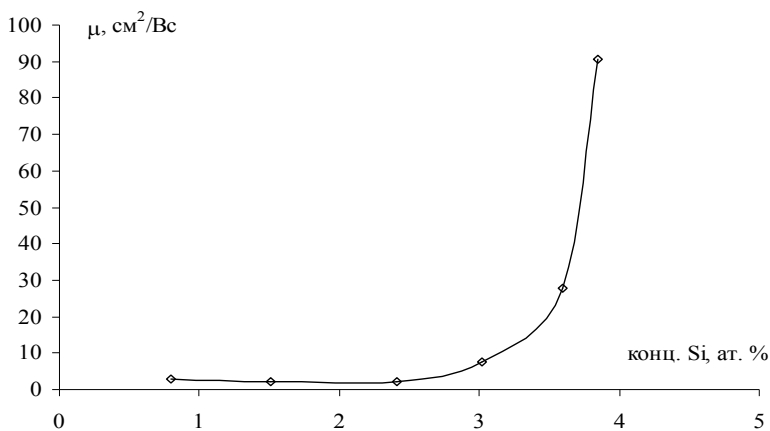


Рис. 3.9. Зависимость подвижности носителей от содержания примеси кремния в пленках-композитах Sn-Si-O [166]

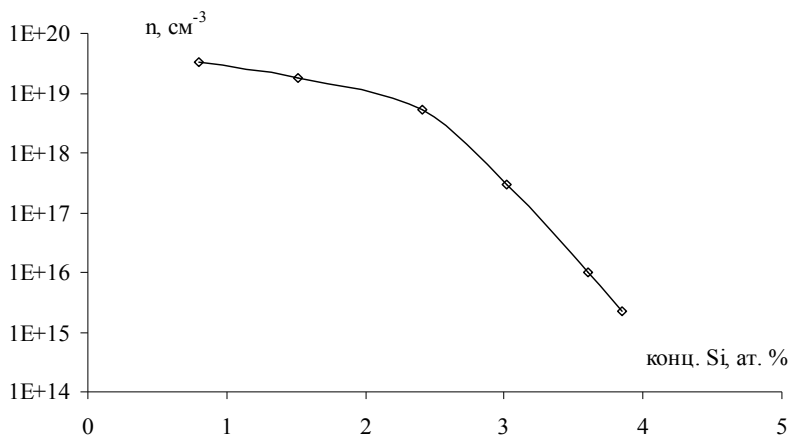


Рис. 3.10. Зависимость концентрации носителей от содержания примеси кремния в пленках-композитах Sn-Si-O [166]

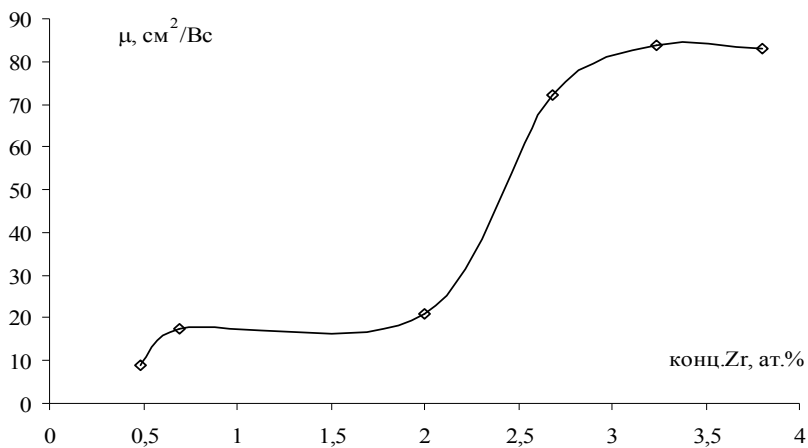


Рис. 3.11. Зависимость подвижности носителей от содержания примеси циркония в пленках-композитах Sn-Zr-O [166]

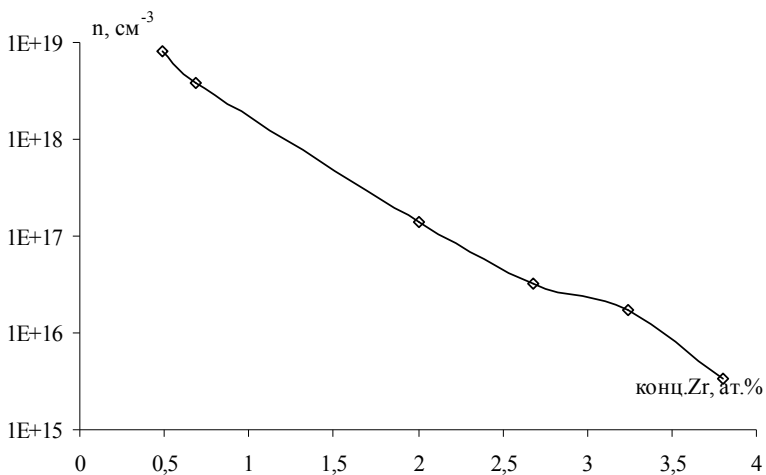


Рис. 3.12. Зависимость концентрации носителей от содержания примеси циркония в пленках-композитах Sn-Zr-O [166]

### 3.3. Газовая чувствительность пленок-композитов на основе диоксида олова

Исследовалась газовая чувствительность пленок-композитов на основе диоксида олова с добавками оксидов кремния и циркония.

Для этого исследовалась температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок-композитов в воздухе и в парах этанола, ацетона, формальдегида, пропанола в воздухе. По полученным результатам строилась зависимость газовой чувствительности  $S_g$  от температуры и определялась максимальная температура газовой чувствительности [167].

Температурные зависимости газовой чувствительности для пленки-композита Sn-(3,9 ат. %)Si-O представлены на рис. 3.13.

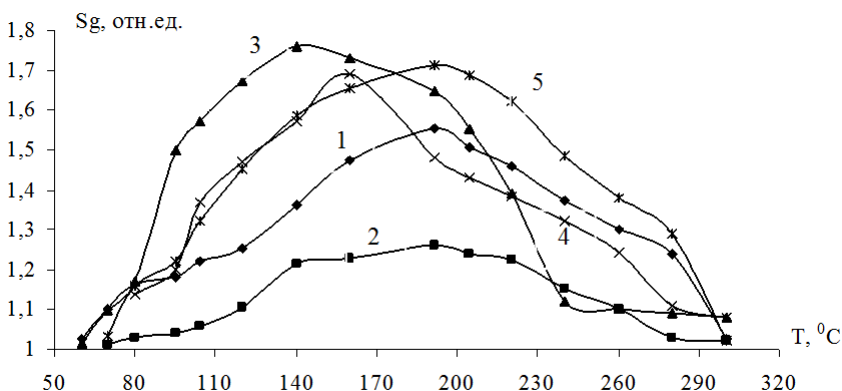


Рис. 3.13. Температурные зависимости газовой чувствительности пленки-композита Sn-(3,9 ат.%)Si-O: 1 – формалин (5000 ppm); 2 – этиловый спирт (5000 ppm); 3 – ацетон (5000 ppm); 4 – нашатырный спирт (5000 ppm); 5 – изопропиловый спирт (5000 ppm) [168]

Из температурной зависимости определяют температуру максимальной газовой чувствительности ( $T_{max}$ ). Например,  $T_{max} = 180$  °C при присутствии формалина в воздухе,  $T_{max} = 180$  °C при присутствии пропанола в воздухе,  $T_{max} = 180$  °C при присутствии этанола в воздухе,  $T_{max} = 140$  °C при присутствии ацетона в воздухе.

Таким образом, экспериментально получая температурные зависимости газовой чувствительности, определяем температуры максимальной чувствительности к парам этанола, ацетона, формалина, про-

панола в воздухе для набора образцов пленок-композитов на основе диоксида олова с различным содержанием добавки. На рис. 3.14 представлены экспериментальные данные о температуре максимальной газовой чувствительности в зависимости от концентрации кремния в пленках-композитах.

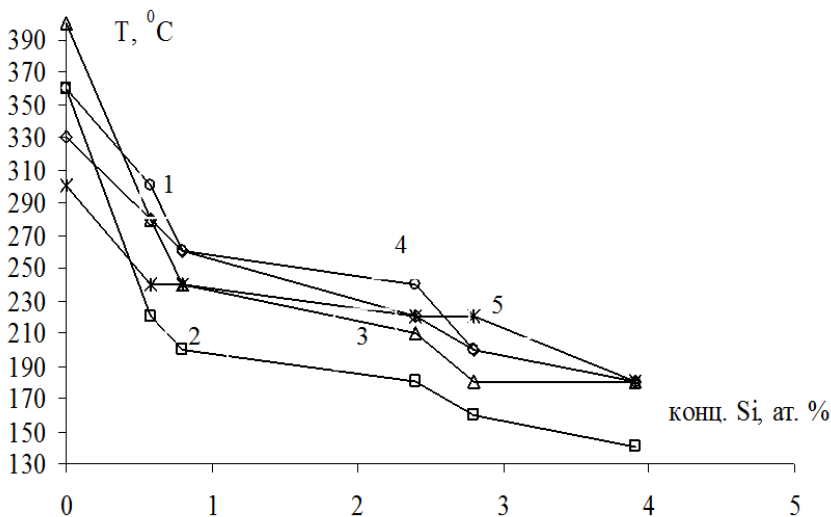


Рис. 3.14. Зависимость температуры максимальной газовой чувствительности к парам этанола (1), ацетона (2), пропанола (3), аммиака (4), формалина (5) в воздухе от процентного содержания Si в пленках SnO<sub>2</sub> [168]

Температура максимальной газовой чувствительности при присутствии паров этанола, пропанола, ацетона, формалина в воздухе пленок-композитов Sn-Si-O снижается с увеличением процентного содержания кремния [169]. Например, при увеличении концентрации кремния в пленках-композитах уменьшается температура максимальной газовой чувствительности при присутствии этанола от 330 °C для диоксида олова без добавки до 180 °C для пленки-композита Sn-(3,9 ат. %)Si-O.

Кроме того, очевидно, что температура максимальной газовой чувствительности пленок к исследуемым газам различная. Например, температура максимальной чувствительности к парам ацетона в воздухе уменьшается для пленки Sn-(0,5 ат. %)Si-O в 1,63 раза, для

Sn-(0,8 ат. %)Si-O в 1,8 раза, для Sn-(2,8 ат. %)Si-O в 2,25 раза, для Sn-(3,9 ат. %)Si-O в 2,57 раза по сравнению с диоксидом олова без добавки. А температура максимальной чувствительности к парам формальдегида в воздухе уменьшается для пленки Sn-(0,55 ат. %)Si-O в 1,25 раза, для Sn-(0,8 ат. %)Si-O в 1,25 раза, для Sn-(2,8 ат. %)Si-O в 1,36 раза, для Sn-(3,9 ат. %)Si-O в 1,66 раза по сравнению с диоксидом олова без добавки. Этот эффект можно использовать для улучшения газовой селективности [170].

Например, температура максимальной чувствительности для пленки-композита Sn-(0,8 ат. %)Si-O равна 200 °С, а к парам формалина в воздухе – 240 °С. Этот эффект можно использовать для улучшения газовой селективности.

Было проведено измерение температурной зависимости газовой чувствительности для пленки Sn-(0.8 ат. %)Si-O в присутствии одновременно ацетона и формалина в одинаковом количестве в воздушной среде. Результаты представлены на рис. 3.15.

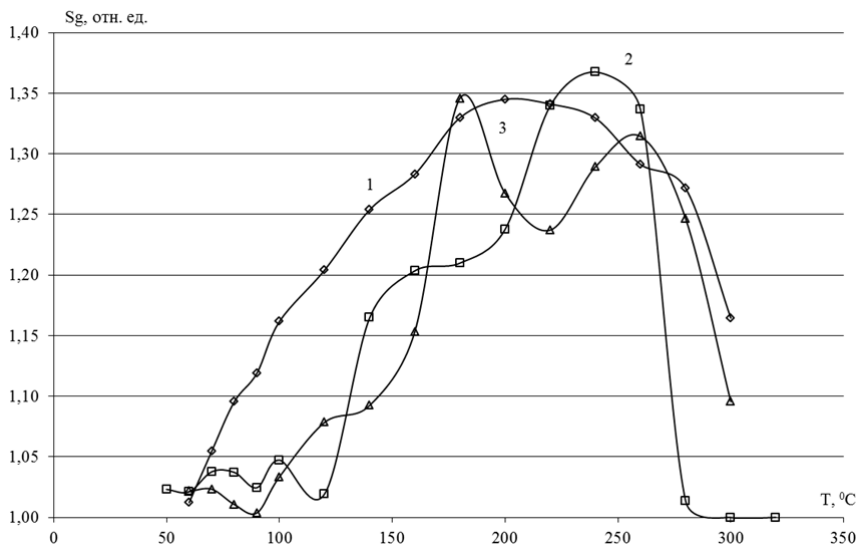


Рис. 3.15. Температурная зависимость газовой чувствительности для Sn-(0.8 ат. %)Si-O при присутствии в воздухе: 1 – ацетона (3000 ppm); 2 – формалина (3000 ppm); 3 – одновременно ацетона (3000 ppm) и формалина (3000 ppm) [170]

Как видно из рис. 3.15, при одновременном присутствии в воздухе ацетона и формалина наблюдается температурная зависимость с двумя пиками: один при температуре 200 °С, второй – при температуре 260 °С. Величина максимальной чувствительности в смеси совпадает с величиной максимальной чувствительности при присутствии в воздухе только ацетона, а также совпадают температуры максимальной чувствительности к парам ацетона.

Температура максимальной чувствительности второго пика сдвинута в сторону высоких температур по отношению к температуре максимальной чувствительности формальдегида на 20 °С.

Таким образом, с помощью пленки-композита на основе диоксида олова с добавкой кремния возможен контроль одновременного присутствия в воздухе ацетона и формалина, что говорит о достаточной селективности исследуемых пленок.

Наибольшей чувствительностью к парам исследуемых газов обладают пленки-композиты с наибольшим содержанием в них кремния. Самое большое изменение сопротивления у пленок-композитов происходит при взаимодействии с парами ацетона и пропанола.

Исследовались пленки-композиты на основе диоксида олова с добавкой оксида циркония к парам этанола, ацетона, пропанола в воздухе. Определялись температурные зависимости газовой чувствительности при наличии исследуемых газов в воздухе. Исходя из полученных экспериментальных данных, определялась температура максимальной газовой чувствительности. Например, для пленки Sn-(0,5 ат. %)Zr-O температурная зависимость газовой чувствительности к парам этанола в воздухе представлена на рис. 3.16.

Из рис. 3.16 видно, что максимальная температура газовой чувствительности равна 310 °С. Установлено, что максимальная температура газовой чувствительности к парам различных веществ в воздухе уменьшается с ростом концентрации циркония (рис. 3.17). Аналогичные зависимости были получены для набора образцов пленок-композитов с различным содержанием циркония к парам этанола, пропанола, ацетона в воздухе.

Для пленок-композитов на основе диоксида олова с добавкой оксида циркония определено, что температура максимальной чувствительности к парам этанола, пропанола, ацетона снижается при увеличении добавки циркония. Уменьшение температуры максимальной газовой чувствительности также наблюдается в пленках-композитах на основе диоксида олова с увеличением концентрации оксидов  $Y_2O_3$ ,  $MnO_x$  [140, 143, 144].

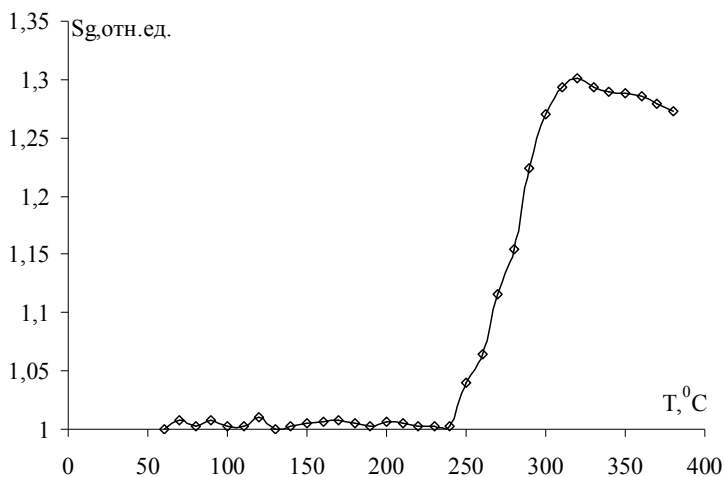


Рис. 3.16. Температурная зависимость газовой чувствительности для пленки-композиата Sn-(0,5 ат. %)Zr-O [145]

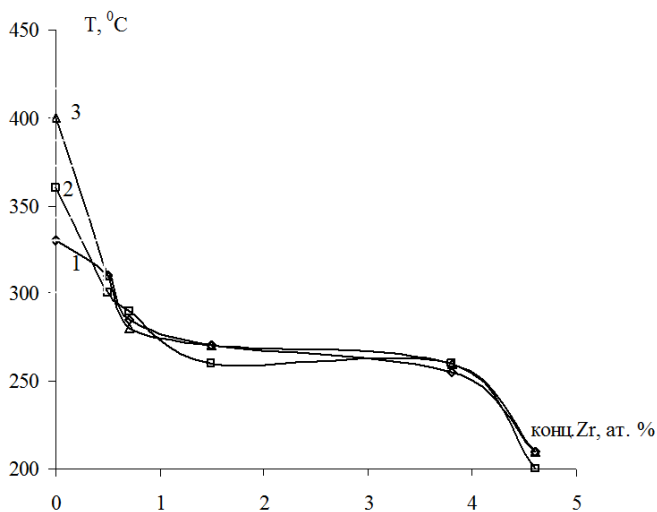


Рис. 3.17. Зависимость температуры максимальной газовой чувствительности к парам этанола (1), ацетона (2) и пропанола (3) в воздухе от процентного содержания Zr в пленках SnO<sub>2</sub> [145]



Таким образом, с увеличением концентрации содержания добавок оксидов металла в пленках-композитах на основе диоксида олова уменьшается размер зерна. С уменьшением размера зерна пленки-композита увеличивается площадь поверхности, контактирующая с газовой фазой, отнесенная к толщине слоя, что способствует улучшению газочувствительных свойств, что подтверждается экспериментально.

### 3.4. Многокомпонентные наноструктурированные пленки $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x = 0,5 - 1$ )

Тонкие пленки широкозонных металлооксидных полупроводников используются в качестве сенсорных элементов датчиков газов [171, 172], как прозрачные проводящие покрытия солнечных элементов [173], а в последние годы как элементы изделий прозрачной электроники [174]. Как было установлено ранее [143], добавка в один металлооксид небольших количеств другого металлооксида приводит к уменьшению размеров зерен поликристаллов и к улучшению газочувствительных свойств наноструктурированных пленок [145].

Для изготовления тонких пленок состава  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ , ( $x = 0,5 - 1$ ) использовались чистые порошки  $\text{SnO}_2$  (99,97 %) и  $\text{ZnO}$  (99,97 %), синтезированные гидротермальным методом в Анатолийском университете (г. Эскишехир, Турция) в рамках совместного Российско-Турецкого проекта РФФИ-TUBITAK. Из порошков  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  методом холодного прессования изготавливались керамические мишени в виде брусков размером  $1 \times 8 \text{ см}^2$ . Керамические бруски, собранные в виде наборной мишени, содержали 23 фрагмента ( $1 \times 8 \text{ см}^2$ )  $\text{SnO}_2$  и пять фрагментов  $\text{ZnO}$  такого же размера, расположенных с переменным шагом, чтобы в одном режиме распыления можно было получить пленки  $\text{SnO}_2$  с разным содержанием в них  $\text{ZnO}$ . Распыление мишеней  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  осуществлялось ионно-лучевым методом на переменном токе [137] в атмосфере аргона в течение 5 ч. В качестве подложек образцов использовались 10 полосок стекла (ГОСТ 9284-75) размером  $76 \times 25 \times 1 \text{ мм}$ , которые располагались напротив мишеней на расстояниях 1,5 см от ее краев.

Толщина пленок контролировалась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и составила 3 – 4 мкм. Элементный состав образцов измерялся на краях всех 10 образцов через каждые

2,5 см вдоль всей подложки с помощью рентгеновского микроанализатора Jeol JXA-840. Атомная доля Sn и Zn определялась из сравнения спектров контролируемых пленок с эталонными образцами, а содержание кислорода рассчитывалось.

После напыления на холодную подложку металлооксидные пленки имеют аморфную структуру. Для кристаллизации пленок и использования их в газовой сенсорике осуществляется длительный отжиг (до 10 ч.) на воздухе при  $T = 500$  °С. Степень кристаллизации образцов контролировалась рентгеновским методом (Bruker D2 Phaser) и по стабилизации электросопротивления пленок. Морфология поверхности исследовалась с помощью зондовой туннельной микроскопии (Solver P47Pro) в полуконтактном режиме атомно-силового микроскопа. Неоднородности поверхности образцов контролировались методом отображения фазы. Использовались кантилеверы HA\_NC.

Четырехзондовым методом (ЦИУС-1) и методом Ван-дер-Пау контролировалось электросопротивление пленок. Газовая чувствительность  $S$  образцов измерялась как отношение сопротивления пленки на воздухе ( $R_B$ ) к сопротивлению пленки в атмосфере с контролируемым содержанием газа ( $R_G$ ) в интервале температур 20 – 400°С:  $S = R_B/R_G$ .

На рис. 3.18 показано размещение вставок ZnO в мишени SnO<sub>2</sub> и распределение элементов Sn, Zn и O, измеренное на 10 образцах. Видно, что содержание Zn изменяется вдоль мишени от 13,58 ат. % в образце № 1 до 0,2 ат. % в образце № 10 почти монотонно, то есть от 28 % до 0,4 % оксида Zn, если считать его состав стехиометрическим. Все образцы после напыления имеют темно-оранжевый цвет, а после термообработки светлеют и становятся прозрачными в видимой области оптического спектра. Наибольший интерес для газовой сенсорики представляют образцы SnO<sub>2</sub> с наименьшим содержанием Zn – это образцы № 8, № 9, № 10 с 0,7; 0,55 и 0,2 ат. % Zn соответственно. Эти же образцы обладают наибольшим электросопротивлением.

Для кристаллизации аморфных металлооксидных пленок образцы отжигались на воздухе при 500 °С. Длительность процесса отжига определялась стабилизацией электросопротивления образцов и достижением ими прозрачности в видимом диапазоне.

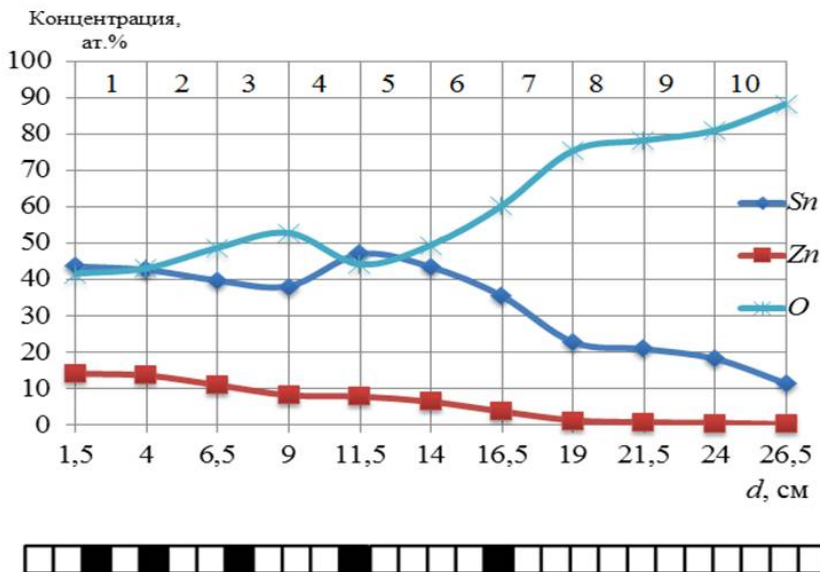
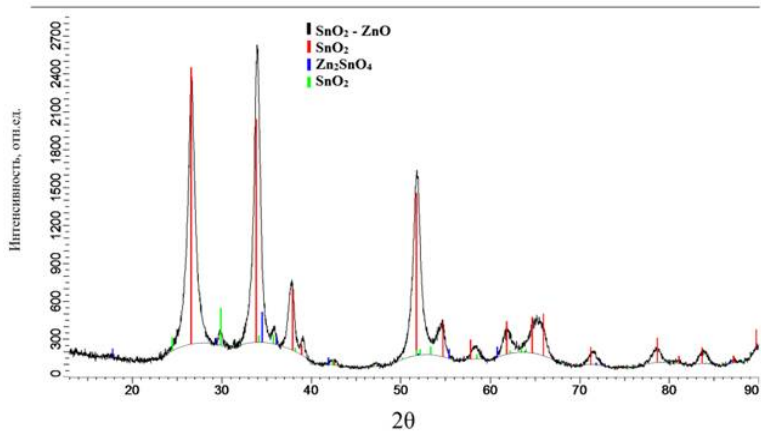


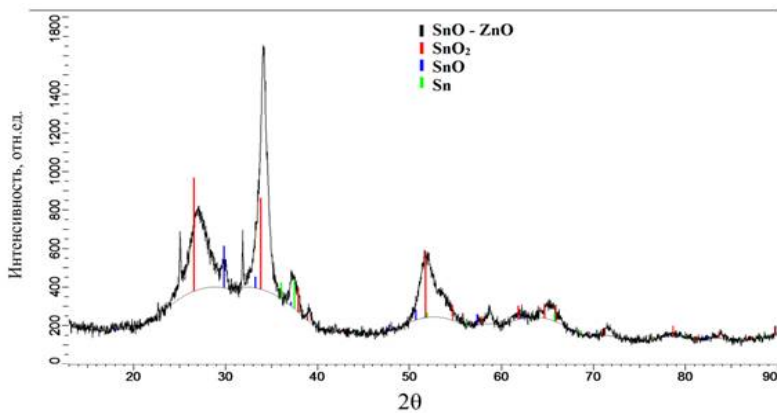
Рис. 3.18. Элементный состав пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  и схема размещения фрагментов  $\text{SnO}_2$  (□) и  $\text{ZnO}$  (■) вдоль распыляемой мишени. В верхней части рисунка обозначены номера образцов [145]

На рис. 3.19 приведена рентгеновская дифрактограмма образца № 8 после 10 ч. отжига на воздухе, подтверждающая высокую степень кристалличности пленки  $\text{SnO}_2$ , содержащей 0,7 ат. % Zn. Кроме основных рефлексов  $\text{SnO}_2$ , видны слабые рефлексы фазы ZnO. Оценка среднего размера зерен поликристалла по формуле Шерера дает значение порядка 20 – 25 нм. В то же время образец  $\text{SnO}_2$  №1, содержащий порядка 14 ат. % цинка (примерно в 20 раз больше, чем у образца № 8) и отожженный совместно с образцом № 10, кристаллизовался не полностью, о чем свидетельствует увеличение фона дифракции и уширение основных дифракционных рефлексов. В дифрактограмме образца № 1 присутствуют слабые рефлексы монооксида олова, что указывает на нестехиометричность состава образцов  $\text{SnO}_2$  и избыток атомов олова в составе пленки.

Морфология поверхности образца после отжига исследовалась на образцах № 3 (8,15 ат. % Zn) и № 8 (0,7 ат. % Zn).



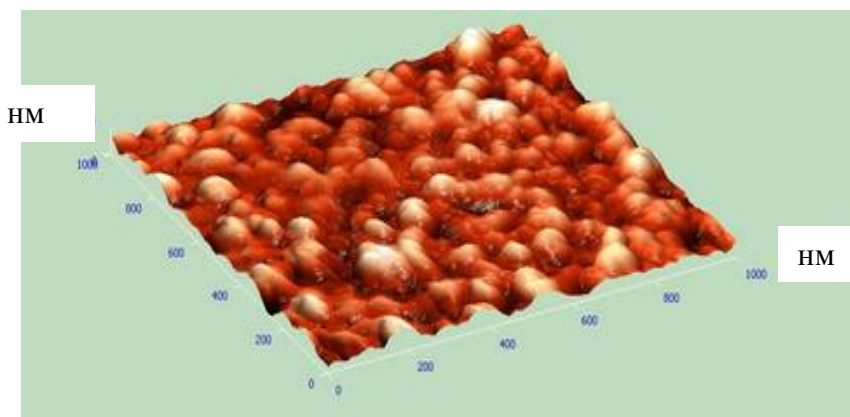
а



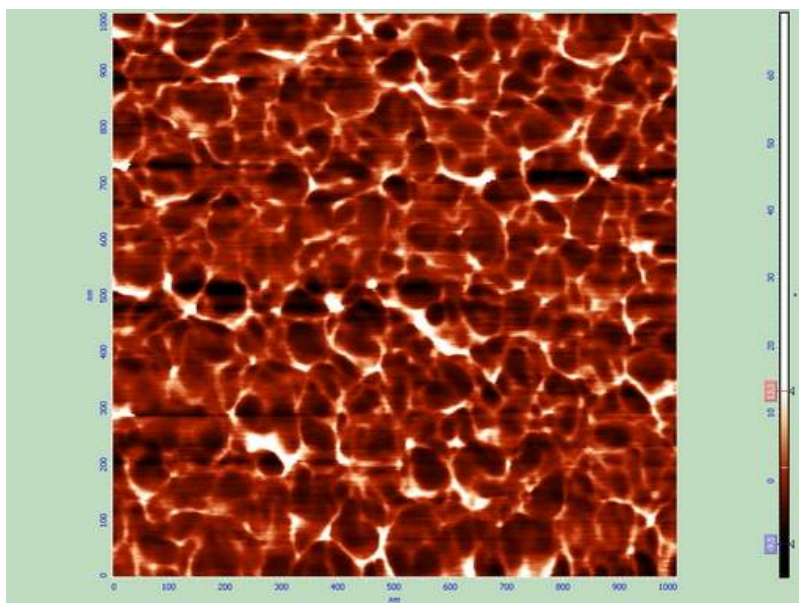
б

Рис. 3.19. Спектр рентгеновской дифракции образца № 8 (а) и № 1 (б) после кристаллизационного отжига ( $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10$  часов) [145]

На рис. 3.20 приведено трехмерное изображение поверхности образца № 8 (рис. 3.20, а). На рис. 3.20, б приведено изображение поверхности в режиме отображения фазы. Ранее [143] было показано, что шероховатость поверхности коррелирует с размерами зерен поликристалла. И в данном случае можно заключить, что поликристаллическая пленка характеризуется размером зерен порядка 20 нм. Следует иметь в виду, что кристаллы на поверхности пленки могут образовывать агломераты и увеличивать визуальные размеры зерен.



а



б

Рис. 3.20. АСМ изображение образца № 8:  
а – трехмерное изображение поверхности в полуконтактном режиме размером 1 x 1 мкм; б – изображение неоднородности поверхности пленки, контролируемое методом отображения фазы [145]

Оценка размеров неоднородностей поверхности образца методом отображения фазы дает размеры неоднородностей порядка 30 – 40 нм, что сопоставимо с оценками размеров зерен из значений шероховатости поверхности и из полуширины линий на рентгеновских дифрактограммах.

Спектры оптического пропускания  $T$  (прозрачности) отожженных образцов показали, что в основном образцы характеризуются высокой степенью прозрачности (70 – 80 %) в видимом диапазоне. Зная толщину образцов (3 – 4 мкм), из спектров оптического пропускания ( $T$ ) можно построить спектры оптического поглощения ( $\alpha$ ) и определить ширину запрещенной зоны металлооксидной пленки. На рис. 3.21 приведены спектры оптического поглощения четырех образцов  $\text{SnO}_2$  с разным содержанием Zn.

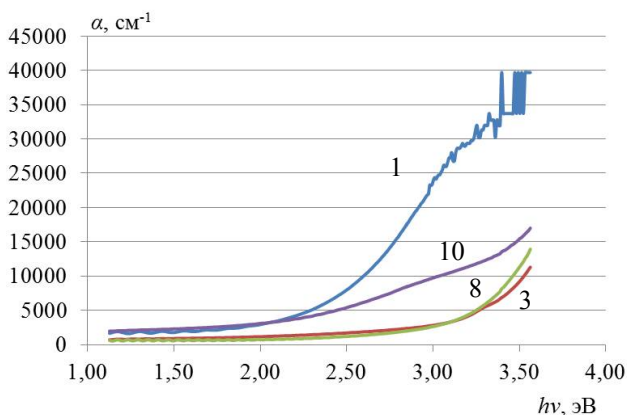


Рис. 3.21. Спектры оптического поглощения  $\alpha = f(h\nu)$  образцов, содержащих разные концентрации цинка: 1 – 13,58 %; 3 – 8,16 %; 8 – 0,7 %; 10 – 0,2 % [145]

Для правильного определения ширины запрещенной зоны любого полупроводника необходимо знать характер межзонных переходов в нем. Для прямых вертикальных переходов коэффициент поглощения пропорционален корню квадратному от энергии светового кванта ( $h\nu$ ), а для непрямозонных переходов  $\alpha \sim (h\nu)^2$  [173]. Если структура зон неизвестна, то ее можно определить из вида спектров поглощения. В нашем случае оказалось, что спектры поглощения

лучше спрямляются в координатах  $\alpha^2 = f(h\nu)$ , то есть основной вклад в спектр поглощения  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  дают прямые межзонные переходы.

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава пленок приведена в таблице. Наибольшей шириной запрещенной зоны, близкой к литературным данным [175], обладает образец № 3, у которого содержание олова в наибольшей степени соответствует стехиометрически равновесному составу. Уменьшение ширины запрещенной зоны у остальных образцов может быть следствием отклонения состава металлооксидов от стехиометрического равновесия.

Оптическая ширина запрещенной зоны многокомпонентных пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  в зависимости от их состава

Номер образца	$\Delta E_g$ , эВ	Zn, %	Sn, %
1	2,65	13,58	42,61
3	3,60	8,16	38,15
8	3,43	0,7	20,85
10	3,40	0,2	11,34

Удельное электросопротивление образцов  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ , содержащих от 2 до приблизительно 14 ат. % примеси Zn (№ 1 – 7), изменяется мало и составляет 0,5 – 0,7 Ом·см. И только у образцов № 8 – 10 с содержанием примеси Zn от 0,7 до 0,2 ат. % сопротивление пленок возрастает от десятков до тысяч Ом·см. Этот результат может быть обусловлен тем, что в кристаллической решетке  $\text{SnO}_2$  при малых количествах примеси Zn возможно частичное замещение атомов четырехвалентного олова атомами двухвалентного цинка, выступающего в качестве акцептора, компенсирующего донорные уровни  $\text{SnO}_2$ .

При концентрациях Zn, превышающих предел растворимости в решетке  $\text{SnO}_2$ , образуется отдельная фаза оксида цинка ZnO, а по мере увеличения содержания цинка в пленке может появиться соединение  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , что подтверждается данными рентгенофазного анализа. Электропроводность пленок с фазами ZnO,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  определяется одновременным вкладом всех этих фаз и будет выше, чем электропроводность  $\text{SnO}_2$  с примесью Zn как примесью замеще-

ния. Таким образом, нами синтезированы прозрачные, высокопроводящие пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  с содержанием Zn от 1 до 13,58 ат. %, пригодные для использования в изделиях прозрачной электроники. В то же время, высокоомные образцы № 8 – 10 с содержанием цинка менее 0,7 % ат, могут представлять интерес как материалы для газовой сенсорики.

Газовая чувствительность  $S = R_B/R_T$  образцов № 8 – 10 исследовалась в интервале температур от 20 до 400 °C в присутствии паров этилового спирта с концентрацией 3000 ppm в воздухе. Измерения показали (рис. 3.22), что величина газовой чувствительности у образца № 10 с наименьшим количеством примеси Zn 0,2 ат. % составляет 1,57 отн. ед. при температуре 270 °C, в образце № 9 с содержанием Zn 0,55 ат. % газовая чувствительность равна 2,5 отн. ед. при температуре 200 °C, а в образце № 8 с содержанием Zn 0,7 ат. % максимальная чувствительность достигается при температуре 230 °C.

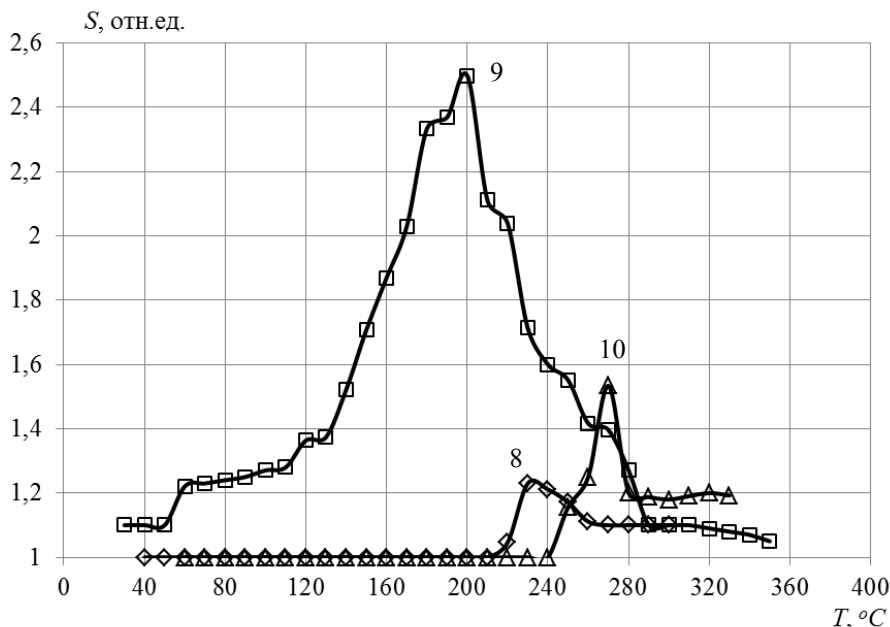


Рис. 3.22. Температурная зависимость газовой чувствительности (S) образцов № 8, № 9 и № 10 к парам этилового спирта в воздухе (3000 ppm) [145]



Известно [136], что в чистых пленках  $\text{SnO}_2$  без примеси  $\text{Zn}$  максимальная газовая чувствительность к парам этилового спирта в воздухе наблюдается при температуре порядка  $330\text{ }^\circ\text{C}$  и имеет величину  $1,2 - 1,3$  отн. ед.

Таким образом, многокомпонентные пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  с содержанием  $\text{Zn}$  от  $0,2$  до  $0,7$  ат. % являются перспективными материалами для газовой сенсорики, которые позволяют снизить рабочие температуры сенсорных элементов и увеличить их чувствительность до  $2,5$  отн. ед. Оптимальный состав пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ , перспективных для газовой сенсорики, содержит  $0,55$  ат. % цинка, что соответствует  $1\%$  оксида цинка.

Таким образом, из высокочистых порошков  $\text{SnO}_2$  ( $99,97\%$ ) и  $\text{ZnO}$  ( $99,47\%$ ), синтезированных гидротермальным методом, приготовлены керамические мишени, распылением которых ионно-лучевым методом на переменном токе изготовлены аморфные пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x = 0,5 - 1$ ) переменного состава.

Методом рентгеновского микроанализа определен элементный состав в  $10$  образцах полученных пленок и установлено, что содержание примеси  $\text{Zn}$  в разных образцах вдоль подложки, изменяется от  $0,2$  до почти  $14$  ат. %, а соответствующее стехиометрическое содержание оксида цинка от  $0,4$  до  $28$  ат. %.

В результате высокотемпературной ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) кристаллизации пленок на воздухе получены наноструктурированные поликристаллические образцы, размер зерна в которых ( $20 - 30$  нм) зависит от элементного состава образцов. Увеличение концентрации  $\text{Zn}$  в образцах приводит к значительному увеличению времени или температуры кристаллизации.

Из спектров оптического пропускания и поглощения определена высокая (порядка  $70 - 80\%$ ) прозрачность образцов в видимом диапазоне и зависимость ширины запрещенной зоны от элементного состава пленок.

Исследованы электрофизические параметры пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x = 0,5 - 1$ ) и установлено, что составы с  $x = 0,7 - 0,96$  обладают высокой прозрачностью и электропроводностью, равной  $0,5 - 0,7$  Ом·см и могут быть использованы в изделиях прозрачной электроники.

Пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  с содержанием  $\text{ZnO}$  в количестве от  $0,4$  до  $1,5$  ат. % обладают высоким электросопротивлением и являются перспективными материалами для газовой сенсорики.

### 3.5. Электрофизические свойства пленок $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x = 0 - 0,5$ ) для прозрачной электроники

На первом этапе изготовления тонких пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  гидротермальным методом были синтезированы порошки ZnO (99,97 %) и SnO<sub>2</sub> (99,97 %) с размером зерен 7 нм и 4,8 нм, соответственно [175]. Затем из порошков металлооксидов методом сухого прессования были изготовлены керамические навески размером  $1 \times 7,5$  см.

Керамические навески ZnO и SnO<sub>2</sub> были сформированы в наборную мишень [150] для ионно-лучевого распыления [137]. Мишень имеет общую длину 27 см, ширину 7,5 см и содержит 23 навески ZnO и четыре навески SnO<sub>2</sub> (рис. 3.23). В качестве подложек для

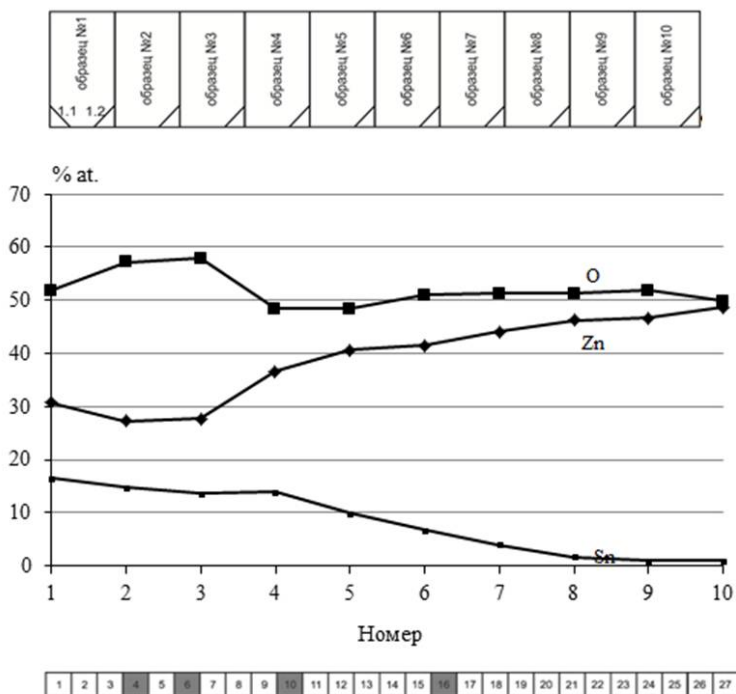


Рис. 3.23. Распределение атомов олова, цинка и кислорода в пленках  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ . В нижней части рисунка расположена схема размещения навесок ZnO (□) и SnO<sub>2</sub> (■) вдоль мишени. В верхней части рисунка показано расположение образцов и их угловых фрагментов для элементного анализа [150]

напыления пленок использовались стекла для микропрепаратов ( $2,5 \times 7,5$  см), спектр пропускания которых известен. Подложки закреплялись в установке распыления на расстоянии 80 мм параллельно мишени. Распыление мишени проводилось в атмосфере аргона под давлением  $6 \times 10^{-4}$  Торр. Время процесса – 300 мин. при температуре подложки 80 °С.

Рентгеновский микроанализ образцов осуществлялся методом энергодисперсионного анализа вторичных электронов на приборе JXA-840 в следующем режиме работы: ускоряющее напряжение от 10 до 15 кэВ, диаметр пучка порядка 1 мкм, точность определения элементного состава порядка 0,01 ат. % для тяжелых металлов.

Измерение толщины напыленных образцов проводилось на интерференционном микроскопе МИИ-4.

Измерение поверхностного сопротивления тонких пленок проводилось четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4. Для определения удельного сопротивления поверхностное сопротивление умножалось на толщину пленки. Диапазон измерений поверхностного сопротивления составил  $0,1 - 10^7$  Ом/□ с погрешностью  $\pm 4,5$  %. Расстояние между зондами в четырехзондовой головке равно  $1 \pm 0,02$  мм.

Степень кристаллизации образцов и их фазовый состав исследовались методом рентгеновской дифракции (XRD) на спектрометре Bruker 2D Phaser.

Оптические свойства синтезированных пленок исследовались с помощью двухлучевого спектрометра СПЕКС СПП-715М. Определялся спектр пропускания пленок, на основе которого рассчитывался коэффициент поглощения и определялась ширина запрещенной зоны металлооксидных пленок различного состава.

Сканирование поверхности на атомно-силовом микроскопе FemtoScan-001 позволило получить представление о микрорельефе исследуемых тонких пленок. Разрешающая способность данного метода  $0,1 - 1$  нм по горизонтали и  $0,01$  нм по вертикали. Визуализация производилась средствами компьютерной графики в виде 3D и 2D изображений. Точность подведения иглы 2 Å. Погрешность измерений до 2,5 %.

Установлено, что средняя толщина напыленных пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  составляет  $2,9 \pm 0,1$  мкм, следовательно, средняя скорость роста пленок не превышает  $v_{cp} = 10$  нм/мин.

Распределение элементного состава атомов Zn, Sn и O в образцах № 1 – 10 (верхняя часть рисунка) и размещение навесок ZnO и SnO<sub>2</sub> вдоль распыляемой мишени (внизу) приведено на рис. 3.23. Анализ элементного состава напыленных образцов показал, что в области с малым количеством навесок SnO<sub>2</sub> (в образцах № 6 – 10) концентрация атомов олова меняется от 4 до 1 ат. %, что соответствует 12 и 3 ат. % SnO<sub>2</sub> соответственно. В области образцов № 1 – 4, где имеются три навески оксида олова и 10 навесок оксида цинка, количество цинка примерно в два раза больше количества олова (30 ат. % Zn и 16 ат. % Sn соответственно). Распределение элементов Sn и Zn по всем образцам составило от 16 до 1 ат. % для олова и от 29,7 до 48,9 ат. % для Zn. Таким образом, выбранное размещение керамических навесок ZnO и SnO<sub>2</sub> в составной мишени позволило изготовить набор образцов (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> со значениями  $x = 0,03 - 0,5$ .

По данным рентгенофазового анализа все напыленные пленки имели аморфную структуру.

На рис. 3.24 для образцов № 2 – 9 приведены значения удельных сопротивлений, измеренных по методу Ван-дер-Пау, а также величины концентраций и подвижностей носителей заряда, определенных из эффекта Холла. Как видно из рис. 3.24, электросопротивление аморфных пленок монотонно снижается от  $\rho = 14,5$  Ом·см на образце № 2 (50 ат. % SnO<sub>2</sub>) до величины  $\rho = 0,07$  Ом·см на образце № 9 (3 ат. % SnO<sub>2</sub>). Так же монотонно с уменьшением концентрации SnO<sub>2</sub> в пленках (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> возрастает в несколько раз величина подвижности носителей заряда.

Наиболее интересно в исследованных аморфных пленках (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> поведение концентрации носителей заряда, которая изменяется от  $(4 - 6) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> в образцах № 2 – 4 (содержание SnO<sub>2</sub> 50 ат. % и 40 ат. % соответственно) до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> в образцах № 5 (30 ат. % SnO<sub>2</sub>) и № 6 (20 ат. % SnO<sub>2</sub>), затем снижается до уровня  $(3 - 6) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> в образцах № 7 – 9 (12 ат. % и 3 ат. % SnO<sub>2</sub> соответственно). Такое поведение может быть обусловлено изменениями фазового состава синтезированных пленок.

В образцах (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> с большим содержанием SnO<sub>2</sub> (более 20 ат. %) ранее были обнаружены две многокомпонентные кристаллические формы, а именно, тригональный ильменит (ZnSnO<sub>3</sub>) [176] и кубическая шпинель (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) [177]. Фаза ильменита обладает ограниченной термической стабильностью и, например, в объемных образцах переход из фазы ZnSnO<sub>3</sub> в фазы Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> и SnO<sub>2</sub> на-

блюдается при температуре ниже 600 °С, но скорость перехода очень мала [176]. Как было показано ранее [177], ширина запрещенной зоны  $Zn_2SnO_4$  составляет 3,35 эВ. Таким образом, в соответствии с соотношениями фаз  $ZnO$  и  $SnO_2$ , можно предположить, что пленки (образцы № 2 – 4) содержат аморфную фазу  $ZnSnO_3$  (соотношение  $ZnO:SnO_2$ , как 1:1), а образцы № 5 – 7 содержат аморфную фазу  $Zn_2SnO_4$  (соотношение  $ZnO : SnO_2$  2 : 1), которая характеризуется достаточно низкими значениями удельного сопротивления и может быть использована в аморфном виде для изготовления прозрачных проводящих слоев в фотовольтаике или проводящих истока, стока и затвора тонкопленочного полевого транзистора.

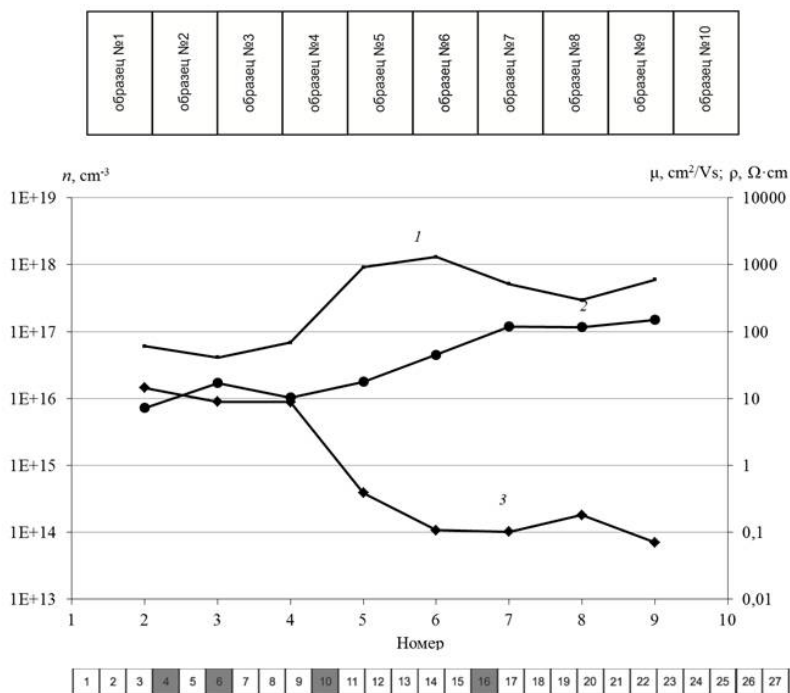


Рис. 3.24. Зависимость концентрации  $n$  (1) (левая ось), а также подвижности носителей заряда  $\mu$  (2) и удельного сопротивления  $\rho$  (3) (правая ось) в пленках  $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$  от элементного состава до отжига. Размещение образцов приведено сверху и навесок  $ZnO$  ( $\square$ ) и  $SnO_2$  ( $\blacksquare$ ) внизу рисунка [149]

Оптические свойства аморфных пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  разного состава оценивались с точки зрения их прозрачности в видимом диапазоне света и значений ширины запрещенной зоны. На рис. 3.25 приведены спектры пропускания образцов № 5 – 7, содержащих фазу  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Обнаружено, что прозрачность всех образцов в видимом диапазоне имеет значения  $T = 70 - 90 \%$ , наибольшей прозрачностью  $T = 90 \%$  характеризуется образец № 5. Из интерференционной части спектра пропускания выполнена оценка значений коэффициентов преломления исследованных пленок [175], которые равны  $n = 2,3$  для образца № 5,  $n = 2,6$  для образца № 6 и  $n = 2,3$  для образца № 7.

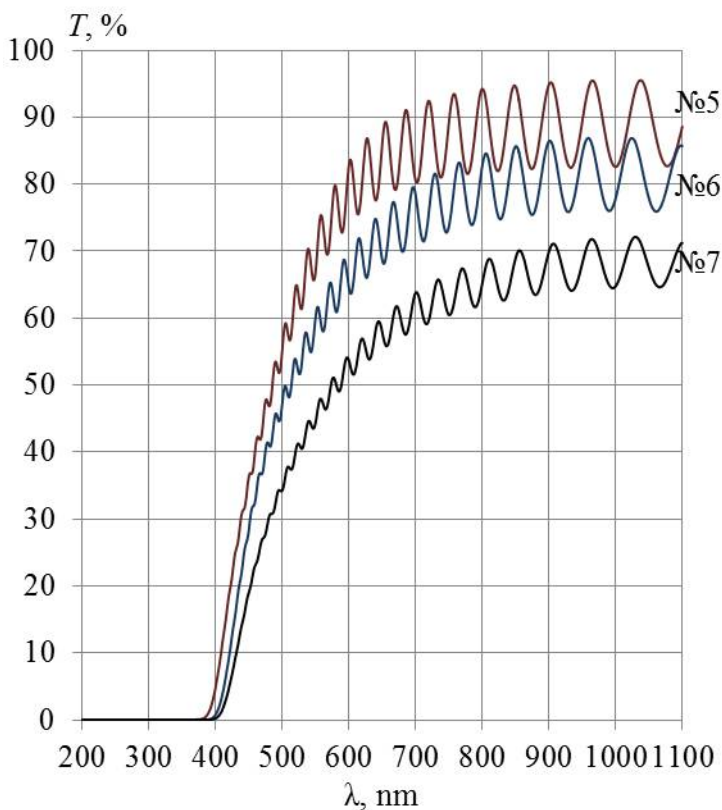


Рис. 3.25. Спектр пропускания тонких пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  (образцы № 5 – 7) [149]

Спектры поглощения в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  для этих образцов приведены на рис. 3.26. Установлено, что спектр поглощения пленок хорошо спрямляется в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ , что свидетельствует о прямых межзонных переходах [163]. Ширина запрещенной зоны образцов № 5 – 7 имеет величину  $3 \pm 0,1$  эВ и уменьшается по мере роста концентрации Zn в образцах. Полученные значения  $\Delta E_g$  меньше, чем измеренные ранее у массивных образцов [177], по-видимому, из-за большой дефектности и избытка вакансий кислорода в напыленных пленках.

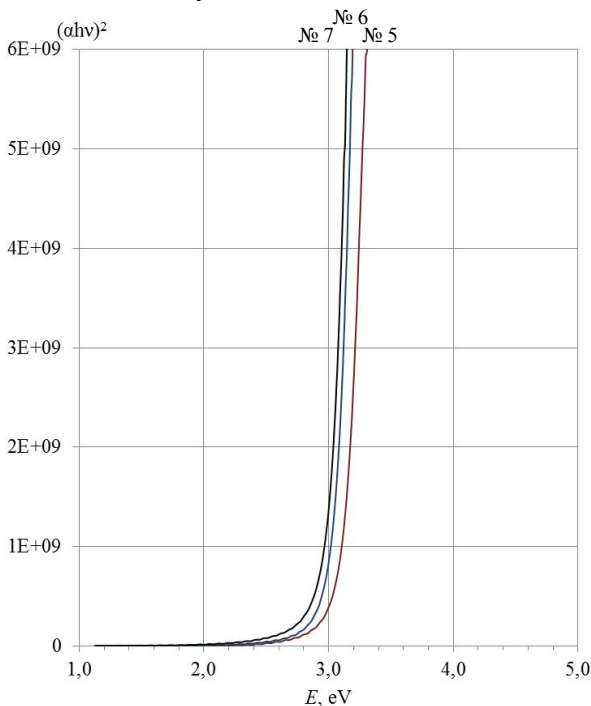
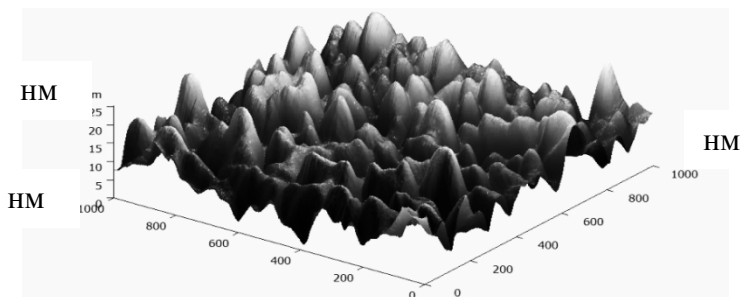


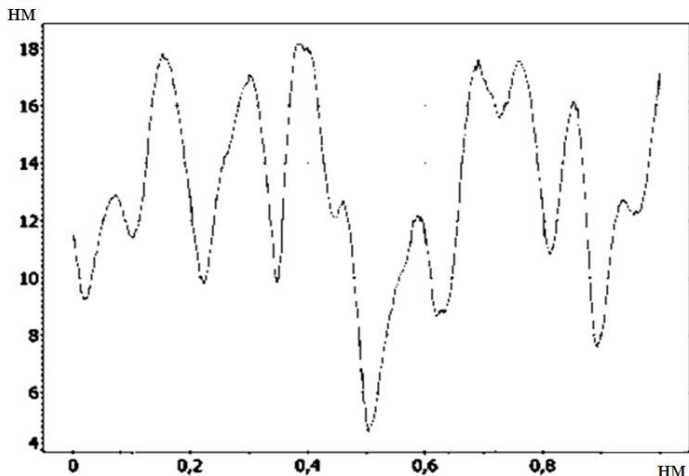
Рис. 3.26. Спектры поглощения тонких пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  (образцы № 5 – 7) для прямозонных фундаментальных переходов в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  [149]

Сканирование поверхности образцов с использованием атомно-силового микроскопа позволило получить представление о микрорельефе исследуемых тонких пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ . На рис. 3.27 приведены изображения микрорельефа (а) и профиля распределения

неоднородностей поверхности (б) (образец № 8 – концентрация атомов Sn 10,1 ат. %, Zn 41,0 ат. %). На исследованной площади перепад высот рельефа составил порядка 14 нм. По профилю распределения высоты неоднородностей можно визуальнo оценить размер поверхностных агломератов, находящихся на поверхности образца, который составляет от 10 до 18 нм. При анализе образцов с различной концентрацией ZnO и SnO<sub>2</sub> было выяснено, что при увеличении доли оксида цинка в образцах шероховатость поверхности пленки снижается.



а



б

Рис. 3.27. Микрорельеф тонкой пленки ZnO – SnO<sub>2</sub> с концентрацией атомов Sn 10,11 ат. %, Zn 41,03 ат. % (а); профиль распределения неоднородностей поверхности (нм) пленки (образец № 8) (б) [149]



Длительный высокотемпературный отжиг на воздухе металлоксидных пленок приводит к их доокислению и кристаллизации [163]. Например, пленка  $\text{SnO}_2$  кристаллизуется после нескольких часов отжига на воздухе при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , а пленка  $\text{ZnO}$  кристаллизуется при температурах выше  $570\text{ }^\circ\text{C}$ . На рис. 3.28 – 3.30 представлен XRD анализ пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  (образцы № 2, № 5 и № 9) после отжига при температуре  $580\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. У всех образцов после отжига увеличилась прозрачность на 5 – 10 % и возросло электросопротивление за счет доокисления пленок на воздухе.

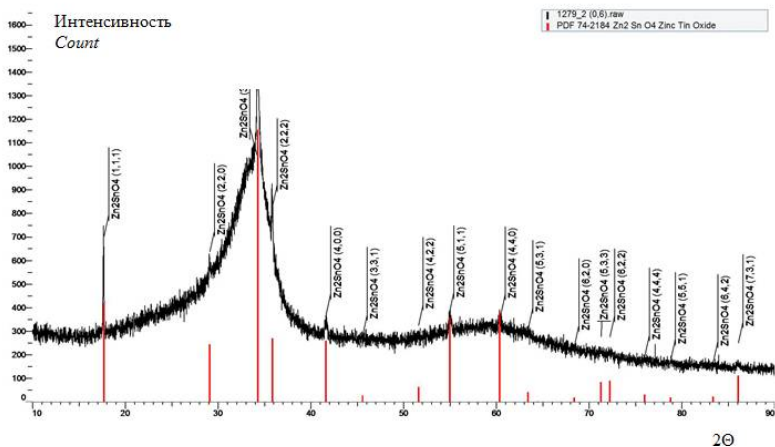


Рис. 3.28. XRD анализ тонких пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  после отжига при  $T = 580\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. (образец № 2 с соотношением  $\text{ZnO} : \text{SnO}_2$  1 : 1) [178]

Образец № 2 (рис. 3.28), содержащий вдвое больше атомов Zn по сравнению с атомами олова, только начал кристаллизоваться в фазе  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , оставаясь в основном в аморфном состоянии, то есть аморфная фаза  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  проявляет высокую устойчивость при высоких ( $580\text{ }^\circ\text{C}$ ) температурах. Рентгеновский спектр образца № 2 свидетельствует о его аморфном состоянии с небольшим присутствием кристаллической фазы  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Эти образцы имеют в своем составе примерно одинаковое количество  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$  (1 : 1) и могут содержать фазы как ильменита ( $\text{ZnSnO}_3$ ), так и шпинели ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ). Однако, на рентгенограмме наблюдаются только слабые пики  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , возможно, из-за низкой термической устойчивости фазы  $\text{ZnSnO}_3$ , переходящей при термообработке в фазу  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  [149].

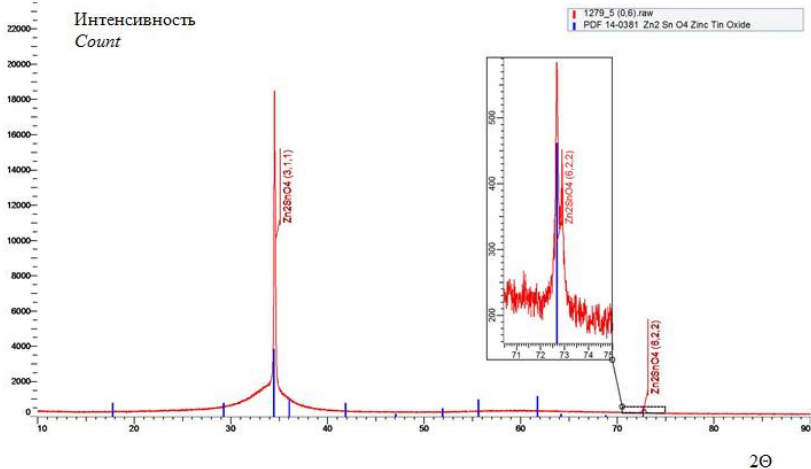


Рис. 3.29. XRD анализ тонких пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  после отжига при  $T = 580^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. (образец № 5 с соотношением  $\text{ZnO} : \text{SnO}_2 = 2 : 1$  [178])

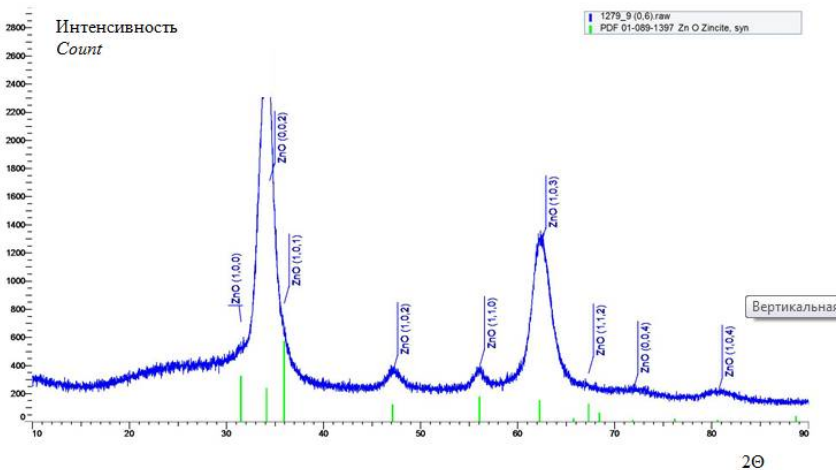


Рис. 3.30. XRD анализ тонких пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  после отжига при  $T = 580^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. (образец № 9, содержащий 97 % ZnO) [178]

Образец № 5 характеризуется соотношением  $\text{ZnO} : \text{SnO}_2$  2 : 1 и в его составе наиболее вероятно присутствие фазы  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Это предположение подтверждается структурой рентгеновского спектра (рис. 3.29), который свидетельствует о наличии кристаллической фазы  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  и интенсивных рефлексах от плоскостей (311) и (622).

Пленка  $\text{ZnO}$ , содержащая менее 3 ат. %  $\text{SnO}_2$ , после термообработки на воздухе при  $580^\circ\text{C}$  в течение 6 часов начала кристаллизоваться (рис. 3.30). Широкие рефлекссы на рентгеновском спектре указывают на малый размер зерен кристаллов  $\text{ZnO}$ .

Таким образом, электрофизические свойства образцов № 5, № 6, № 7, наиболее подходящих по своим параметрам для использования в прозрачной электронике, обусловлены наличием в их составе фазы кубической шпинели  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

Пленки переменного состава  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  с  $x = 0 - 0,5$  изготовлены распылением составной мишени из керамических фрагментов  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$ . Установлен характер влияния элементного состава пленок на их электрические и оптические свойства и обнаружено, что все пленки в аморфном состоянии имеют высокую электропроводность и прозрачность в видимом диапазоне света.

Наибольшей электропроводностью обладают пленки состава  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  в соотношении 2 : 1, при котором образуется фаза кубической шпинели  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ . Эти пленки в аморфном виде могут использоваться в прозрачной электронике в качестве проводящих слоев и покрытий, либо в качестве истока, стока и затвора тонкопленочного полевого транзистора.

### **3.6. Электрические и газосенсорные свойства нанокompозита на основе $\text{SnO}_2$ с многостенными углеродными нанотрубками**

Эффективность работы газосенсорных слоев существенно повышается в наноструктурированных металлооксидных композитах, характеризующихся наонаразмерными кристаллами с большим отношением числа атомов на поверхности кристалла к их количеству в объеме. Кроме синтеза многокомпонентных композитов, получить наноструктурированную пленку сенсора газов можно также за счет внедрения в неё наноразмерных объектов, не взаимодействующих с металлооксидом, например, углеродных нанотрубок (УНТ).

Для газовой сенсорики важным является то, что нанотрубки представляют собой поверхностные структуры, имеющие аномально

высокую удельную поверхность, которой определяются особенности их сорбционных и электрохимических характеристик. Кроме того, они характеризуются размерами, позволяющими создавать наноразмерные неоднородности в матрице любого, в том числе сенсорного материала. Важна также высокая термическая устойчивость нанотрубок – до 750 °С на воздухе.

Имеются сообщения об успешном применении одностенных УНТ в газовой сенсорике [179]. Большую практическую ценность имеют результаты исследований по модификации одностенными и многостенными углеродными нанотрубками структуры металлооксидных полупроводников, являющихся классическими материалами для газовой сенсорики.

Процесс синтеза МУНТ проводился по стандартной методике газофазного пиролиза углеводородов при 900 – 1000 °С. Катализатором роста нанотрубок на кремниевой подложке являлись нанодисперсные частицы Fe и Ni. После синтеза МУНТ обрабатывались концентрированной азотной кислотой HNO<sub>3</sub> (60 %) в течение 3 ч. для очистки от аморфного углерода, остатков катализатора и вскрытия углеродных «шапочек». Изготовленные МУНТ исследовались на растровом электронном микроскопе JSM – 6380LV в режиме отраженных электронов. После пиролиза на поверхности подложек формируются МУНТ с внешним диаметром от 30 до 150 нм. Внутренний диаметр трубок составляет 7 – 10 нм, длина 1 – 1000 мкм, с расстоянием между слоями  $3,5 \text{ \AA} = 0,35 \text{ нм}$ .

Для изготовления газочувствительных слоев на основе SnO<sub>2</sub> использовался раствор следующего состава: SnCl<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, HCl, вода дистиллированная. Раствор наносился на предварительно очищенную, холодную подложку из стекла, затем в течении 10 мин. подсушивался при 150 °С, после чего в течение 30 мин. отжигался при температуре 370 °С. После изготовления пленки SnO<sub>2</sub> имели поверхностное сопротивление 6 – 8 МОм.

Перед приготовлением нанокompозита водно-спиртовой раствор SnCl<sub>2</sub> с нанотрубками тщательно перемешивался в течение 30 мин. с помощью ультразвука, чтобы добиться однородного состава раствора. Таким образом, были изготовлены образцы с добавлением нанотрубок в состав описанного выше раствора в количестве 6,92; 3,45; 1,72; 0,8 и 0,4 вес. %. Добавление нанотрубок до 6,92 вес. % снижает величину поверхностного сопротивления нанокompозита от 6 МОм до 45 кОм.

Поверхностное сопротивление измерялось четырехзондовым методом и методом Ван-дер-Пау. Подвижность и концентрация свободных носителей заряда определялись с помощью эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау. Газовая чувствительность нанокompозита определялась, как отношение сопротивления пленки на воздухе ( $R_B$ ) к сопротивлению пленки при напуске в измерительную ячейку известной концентрации исследуемого газа ( $R_T$ ):  $S_g = R_B/R_T$  [167].

Концентрация газа определялась методом контролируемого разбавления. Использовалась методика пересчета концентрации жидкого вещества в концентрацию газообразного вещества при испарении его в замкнутом объеме. В основу ее положено уравнение Менделеева-Клапейрона.

После изготовления нанокompозиты  $\text{SnO}_2$  : МУНТ имеют аморфную структуру, для стабилизации электрических параметров и кристаллизации пленок проводился трехступенчатый изотермический отжиг при температурах  $350\text{ }^\circ\text{C} - 1\text{ ч.}$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C} - 2\text{ ч.}$  и  $450\text{ }^\circ\text{C} - 3 - 5\text{ ч.}$ , сопротивление контролировалось каждый час до выхода на стабильное значение.

После отжига сопротивление пленок-нанокompозитов  $\text{SnO}_2$  : МУНТ с 0,4 вес. % и 0,8 вес. % увеличилось до сотен и тысяч килоом, но при дальнейшем увеличении концентрации МУНТ сопротивление пленок монотонно снижалось. Уменьшение сопротивления может быть обусловлено увеличением электропроводности пленок за счет образования нанотрубок проводящих каналов. На рис. 3.31 представлена зависимость поверхностного сопротивления пленок-композитов от содержания нанотрубок после отжига. Видно, что измеренное разными методами поверхностное сопротивление отличается друг от друга незначительно, что подтверждает точность измерений.

Подвижность и концентрация свободных носителей заряда измеренные с помощью эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау в нанокompозитах  $\text{SnO}_2$  : МУНТ представлены на рис. 3.32. Видно, что концентрация свободных носителей заряда снижается до  $2 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-3}$  при содержании 0,4 вес. % нанотрубок в пленках, а затем увеличивается на три порядка с ростом содержания нанотрубок в пленках  $\text{SnO}_2$  : МУНТ до 1,7 вес. % (до  $5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$ ) и затем остается практически постоянной. В тоже время подвижность электронов с ростом процентного содержания нанотрубок монотонно уменьшается в 5 раз от  $600\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для 0 вес. % до  $12,3\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для 6,9 вес. %.

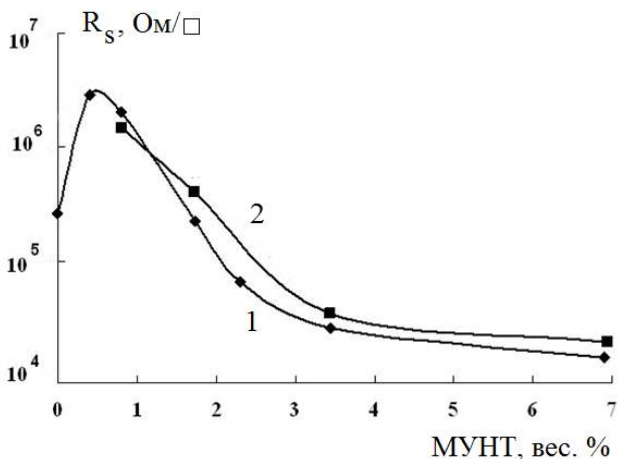


Рис. 3.31. Зависимость поверхностного сопротивления пленок  $\text{SnO}_2$ : МУНТ от содержания нанотрубок в образцах после отжига, измеренная по методу Ван-дер-Пау (1) и четырехзондовым методом (2) [179]

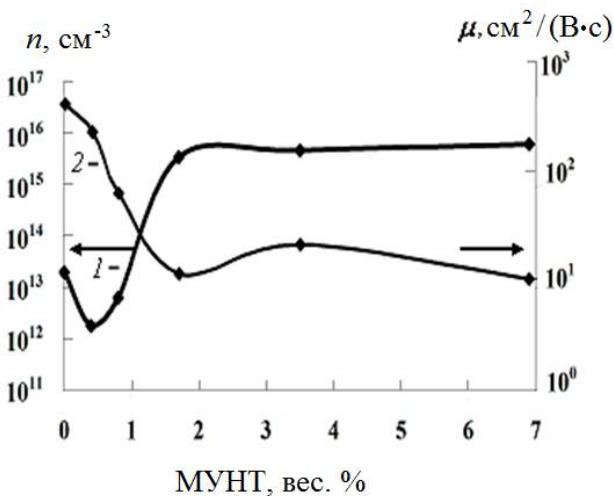


Рис. 3.32. Зависимость концентрации (1) и подвижности (2) свободных носителей заряда в нанокompозите  $\text{SnO}_2$ : МУНТ от содержания нанотрубок [179]

Уменьшение концентрации свободных носителей заряда при добавлении в  $\text{SnO}_2$  менее 0,8 вес. % МУНТ может быть обусловлено следующими причинами. Работа выхода электрона у  $\text{SnO}_2$  составляет 4,5 эВ, а с поверхности МУНТ 4,8 эВ, и при контакте двух поверхностей на границе  $\text{SnO}_2$  – МУНТ образуется потенциальный барьер, так как электроны из диоксида олова переходят в МУНТ, в результате чего происходит обеднение электронами поверхности пленки  $\text{SnO}_2$ , вследствие этого уменьшается концентрация свободных носителей заряда, определяющих поверхностную проводимость  $\text{SnO}_2$ . Потенциальный барьер, который преодолевает электрон на границе  $\text{SnO}_2$  – МУНТ, возрастает. За счет этого увеличивается поверхностное и удельное сопротивление композита, а объем пленки  $\text{SnO}_2$  наноструктурируется многостенными углеродными трубками. Так как МУНТ обладают высокой электропроводностью, то при дальнейшем добавлении МУНТ более 1 вес. % проводимость материала увеличивается и соответственно сопротивление уменьшается, что подтверждается экспериментально.

Измерялись температурные зависимости газовой чувствительности к парам этанола, ацетона, пропанола (2000 ppm) в воздухе для пленок без добавления МУНТ (рис. 3.33). Максимальная газовая чувствительность к парам этанола достигается при температуре 260 °С, и величина газовой чувствительности составляет 1,43. Присутствие ацетона в воздухе пленка начинает чувствовать в области температур 120 – 350 °С, максимальная газовая чувствительность пленки к парам ацетона достигается при температуре 300 – 360 °С, величина газовой чувствительности составляет 1,55. Чувствовать присутствие паров пропанола пленка начинает в области температур 150 – 350 °С, максимальная газовая чувствительность пленки к парам пропанола достигается при температуре 300 – 330 °С, величина газовой чувствительности составляет 1,7.

Для пленок-нанокompозитов  $\text{SnO}_2$  : МУНТ (рис. 3.34) с содержанием МУНТ 1,72 вес. % пленка диоксида олова начинает чувствовать присутствие паров этанола, ацетона и пропанола в области температур 200 – 380 °С. Максимальная газовая чувствительность пленки к парам этанола достигается при температуре 360 °С, величина газовой чувствительности составляет 12,5. Максимальная газовая чувствительность пленки к парам ацетона достигается при температуре 300 – 330 °С, величина газовой чувствительности составля-

ет 8. Максимальная газовая чувствительность пленки к парам пропанола достигается при температуре 320 °С, величина газовой чувствительности составляет 17.

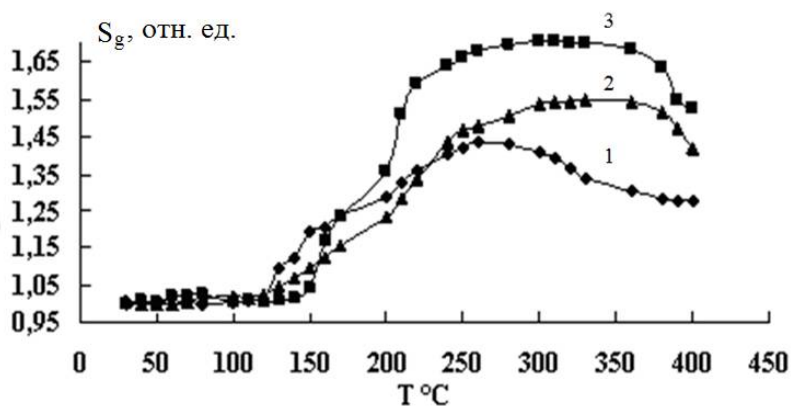


Рис. 3.33. Температурная зависимость газовой чувствительности пленок  $\text{SnO}_2$  к парам этанола (1), ацетона (2) и пропанола (3) с концентрацией 2000 ppm в воздухе [179]

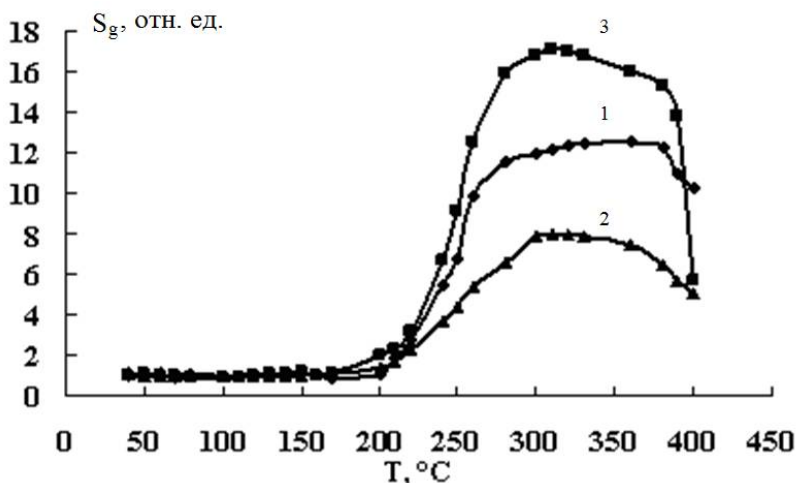


Рис. 3.34. Температурная зависимость газовой чувствительности пленок  $\text{SnO}_2$ : МУНТ (1,72 вес. %) к парам этанола (1), ацетона (2) и пропанола (3) с концентрацией 2000 ppm в воздухе [179]



На рис. 3.35 представлены зависимости газовой чувствительности к парам различных веществ от содержания нанотрубок в растворе. Добавление нанотрубок в количестве до 1,72 вес. % максимально повышает величину газовой чувствительности пленок, изготовленных гидролизом водно-спиртовых растворов, к парам ацетона, этилового и изопропилового спирта в 4 – 9 раз по сравнению с чувствительностью пленок без добавления нанотрубок. При этом значение температуры максимальной газовой чувствительности с ростом содержания МУНТ меняется незначительно.

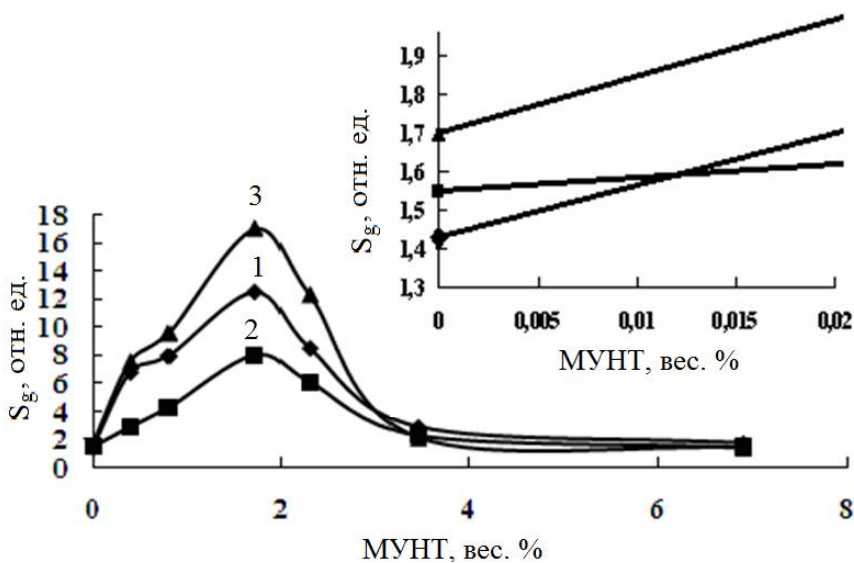


Рис. 3.35. Зависимость газовой чувствительности пленок-нанокomпозитов к парам этанола (1), ацетона (2) и пропанола (3) от содержания нанотрубок при температуре максимальной газовой чувствительности. На вставке - значения газовой чувствительности чистой пленки  $\text{SnO}_2$  к разным газам (2000 ppm) [179]

Высокое значение величины газовой чувствительности при добавлении МУНТ до 1,72 вес. % может быть связано с увеличением числа поверхностных атомов, взаимодействующих с газом, и с увеличением высоты потенциального барьера на границе раздела МУНТ и  $\text{SnO}_2$ . Предполагается, что УНТ располагаются как внутри, так и

снаружи зерен  $\text{SnO}_2$ , поэтому чувствительность растет за счет увеличения числа атомов, взаимодействующих с газом, а температура максимальной газовой чувствительности с ростом содержания МУНТ практически не меняется [179].

Предложенный метод синтеза позволяет повысить газовую чувствительность пленок  $\text{SnO}_2$  к газам – восстановителям. Можно заметить, что с увеличением содержания нанотрубок с 0 до 1,72 вес. % происходит увеличение газовой чувствительности в 4 – 9 раз (в зависимости от состава газа), при увеличении концентрации МУНТ с 1,72 до 3,45 вес. % происходит спад газовой чувствительности до прежних значений, дальнейшее увеличение концентрации не влияет на газовую чувствительность.

Таким образом, предложены методы наноструктурирования пленок  $\text{SnO}_2$  с многостенными нанотрубками. Найдены оптимальные режимы стабилизации электрических параметров пленок, изготовленных на основе раствора хлоридов олова с добавлением нанотрубок температура отжига составляет 350 – 450 °С, в течение 6 – 8 ч.

Установлено, что с ростом содержания нанотрубок в растворе хлоридов олова, сопротивление пленки уменьшается от 686 кОм до 46,02 кОм, для образцов с 0 и 6,9 вес. % нанотрубок.

Концентрация свободных носителей заряда в пленках  $\text{SnO}_2$  : МУНТ увеличивается на два порядка с ростом содержания нанотрубок в пленках, а подвижность электронов уменьшается в 5 раз по сравнению с пленками без добавления МУНТ.

Исследование газовой чувствительности пленок, изготовленных с помощью раствора хлоридов олова с добавлением многослойных углеродных нанотрубок с содержанием от 0 – 6,9 вес. % показали, что добавление нанотрубок в количестве 1,72 вес. % повышает величину газовой чувствительности пленок к парам этилового спирта, изопропилового спирта и к парам ацетона в 4 – 9 раз по сравнению с чувствительностью пленок без добавления нанотрубок. Температура максимальной газовой чувствительности у пленок с добавлением нанотрубок лежит примерно в одном интервале.

## 4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОКСИДОВ

В природных условиях металлооксиды входят в состав глины и почвы земли. С древнейших времен человечество пользовалось глиняными изделиями, керамикой и фарфором. В настоящее время белые порошки  $ZnO$  и  $SnO_2$  широко используются в строительном деле для изготовления красок (цинковые и оловянные белила).

Однако большой интерес представляет применение  $ZnO$  и  $SnO_2$  в виде тонких пленок в различных областях науки и техники. Это такие направления как газовая сенсорика, прозрачная электроника, преобразователи различных видов энергии, светоизлучающие структуры, элементы памяти и многое другое.

### 4.1. Металлооксидные датчики газов

Высокая чувствительность электропроводимости пленок  $ZnO$  и  $SnO_2$  к газовому составу окружающей среды стала причиной разработки и патентования первого металлооксидного датчика газов (Тагучи, 1964, Япония), производство которого продолжается по настоящее время фирмой Фигаро (Япония). Конструктивно датчика Тагучи представляет собой короткую (около 3 мм) керамическую трубочку с двумя контактами на поверхности и с нагревателем внутри, покрытую слоем  $SnO_2$  рис. 4.1. Рабочие температура датчика 200 – 500 °С, селективность к разным газам достигается легированием пленки  $SnO_2$  примесями (Sb, Al, Zn, Cu, Pd и др.) [180].

Японская фирма Figaro Ltd. до настоящего времени выпускает датчики газов с маркировкой TGS (Taguchi Gas Sensor) в пластмассовом корпусе с взрывозащитной сеткой и четырьмя выводами: два для нагревателя и два для контроля сопротивления сенсорного элемента.

Датчики серии TGS на основе  $SnO_2$  предназначены для контроля предельно-допустимых или взрывоопасных концентраций в воздухе таких взрывоопасных газов, как пропан, бутан, этиловый спирт и водород, а также ядовитых газов – оксида углерода, аммиака, диоксида серы и других.

Так как метан, являющийся основой природного газа, тяжелее воздуха, то для контроля утечек из бытовой газовой сети датчики газов следует устанавливать в подвалах зданий. Например, согласно требованиям безопасности Японии в подвалах зданий с большим

скоплением людей (универмаги, больницы, учебные заведения и т.д.) должны быть установлены датчики и приборы, контролирующие утечки природного газа и сигнализирующие об этом. Только в системе безопасности г. Токио одновременно эксплуатируются более 5 млн. датчиков, контролирующих утечки бытового газа.

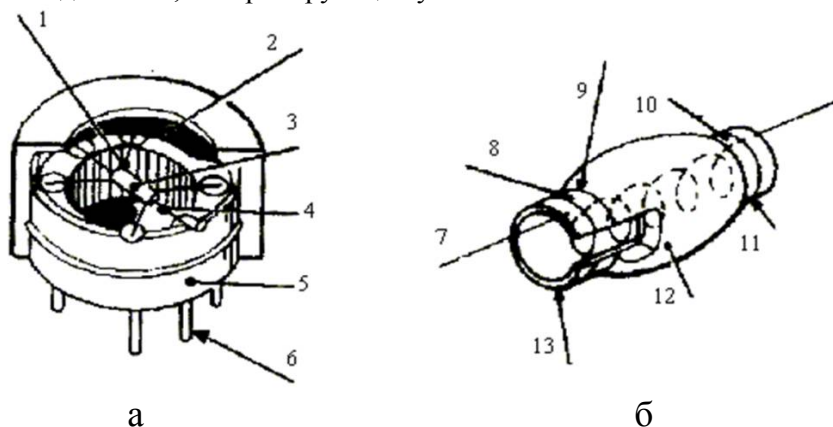


Рис. 4.1. Структура датчика TGS производства фирмы Figaro (а) и чувствительного элемента (б): 1 – провод из благородного металла; 2 – двойная стальная сетка; 3 – чувствительный элемент; 4 – нагревательная спираль; 5 – полиамидная основа; 6 – ножка из Ni; 7 – нагревательная спираль; 8 – контакт к чувствительному слою; 9 – электрод; 10 – контакт к чувствительному слою; 11 – электрод; 12 – спеченный SnO<sub>2</sub>; 13 – керамическая труба

Исходя из механизмов газовой чувствительности металлооксидов, датчик газов должны иметь нагреватель и термометр для достижения и контроля температуры максимальной газовой чувствительности и для десорбции поверхности металлооксида после измерений, а также электрические контакты к газочувствительному металлооксидному слою для измерения его электропроводимости на воздухе и в контролируемой газовой среде.

После датчика газов Тагучи появилось большое количество разнообразных конструкций датчиков, содержащих все необходимые конструктивные элементы, в том числе датчики, разработанные на основе микроэлектронной технологии. Например, нами разработана конструкция датчика газов [181], который изготавливается с исполь-

зованием микроэлектронной технологии производства кремниевых высокочастотных транзисторов. Кристалл датчика размером  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  изготавливается на поверхности окисленного кремния и содержит платиновый тонкопленочный нагреватель (он же термометр) встречно-штыревые структуры платиновых контактов для сенсорных элементов рис 4.2. Специальная форма нагревателя обеспечивает равномерный нагрев кристалла вплоть до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Датчик монтируется через теплоизолирующий слой [182] в металлокерамический корпус интегральной схемы и сверху закрывается взрывозащитной стальной сеткой специального плетения.

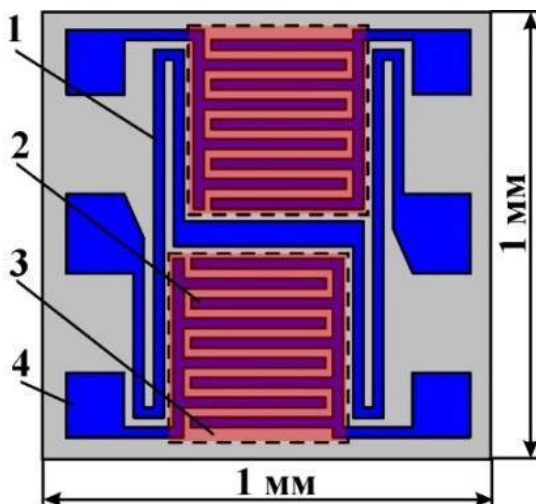


Рис. 4.2. Конструкция кристалла микроэлектронного датчика газов:  
 1 – платиновый меандр нагревателя; 2 – встречно-штыревые электроды сенсорного элемента; 3 – газочувствительная пленка  $\text{SnO}_2$ ;  
 4 – контактные площадки

Двухслойная металлизация Ti - Pt с буферным слоем TiN и общей толщиной  $0,25 \text{ мкм}$  обеспечивает хорошую адгезию платины и кремнию, а слой нитрида титана препятствует диффузии платины в кремний и повышает термическую стабильность нагревателя [183]. Сопротивление нагревателя  $25 \text{ Ом}$  и растет линейно с температурой, что позволяет определить температуру кристалла по величине сопротивления нагревателя. Газосенсорный слой представляет собой плен-

ку  $\text{SnO}_2$  с добавкой 3 %  $\text{SiO}_2$  толщиной 0,22 мкм, характеризующуюся малым размером зерна поликристалла около 5 нм и отличающуюся повышенной газовой чувствительностью. Пленка газочувствительного слоя получена методом магнетронного реактивного распыления на постоянном токе металлической оловянной мишени с вставками Si в контролируемой атмосфере  $\text{Ar} + \text{O}_2$ . Для изготовления топологии датчика использована фотолитография и избирательное травление пластины через маску титана. Основные этапы изготовления кристаллов датчиков газов опубликованы ранее [184]. На одной пластине кремния диаметром 75 мм в едином технологическом процессе изготавливается около 5000 кристаллов датчиков газа.

Датчик обладает высокой чувствительностью и газам-восстановителям, изменяя свое сопротивление в атмосфере исследуемого газа в несколько раз, что является хорошим метрологическим показателем. Была исследована газовая чувствительность и определены рабочие температуры для таких газов-восстановителей, как этиловый и изопропиловый спирты, ацетон, бутан, аммиак.

На рис. 4.3 и 4.4 приведены примеры температурных зависимостей газовой чувствительности микроэлектронного датчика газов к различным газам-восстановителям [136].

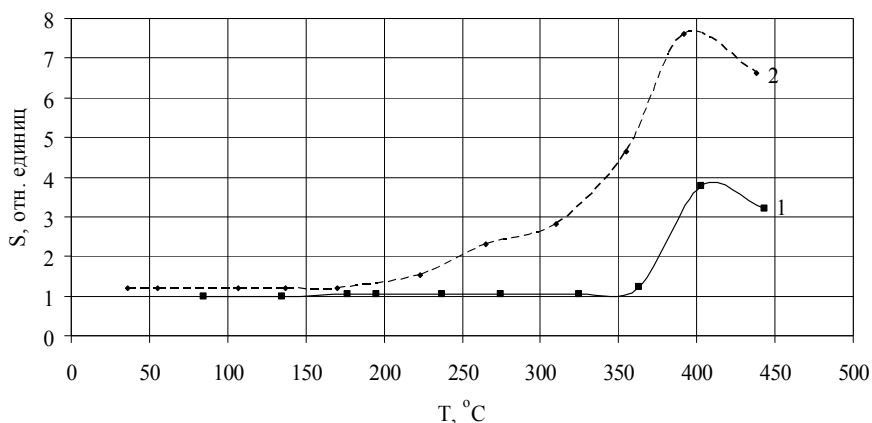


Рис. 4.3. Газовая чувствительность датчика  $S = R_a/R_g$  к парам ацетона в воздухе при концентрациях: 1 – 350 ppm; 2 – 500 ppm

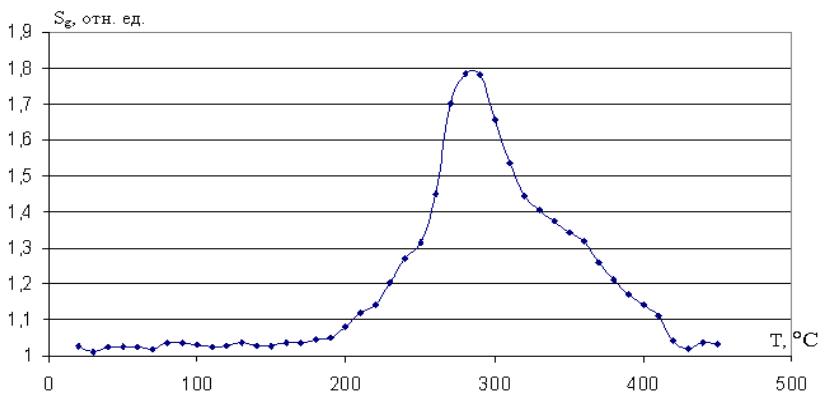


Рис. 4.4. Температурная зависимость газовой чувствительности датчика к парам хлороформа в воздухе

Из рис. 4.3 и 4.4 следует, что рабочие температуры датчиков газов лежат в интервале 200 – 400 °C, а величины газовой чувствительности для концентраций газов в воздухе порядка 500 – 600 ppm составляют значения от 1,8 до 7,7 для разных газов.

Селективность исследуемого датчика к распознаванию газов проявляется в различных значениях рабочих температур, которые в некоторых случаях отличаются незначительного. Поэтому для улучшения селективности датчика используют легирование сенсорного элемента. Например, для контроля ядовитого газа H<sub>2</sub>S применяют легирование пленки SnO<sub>2</sub> примесью меди [185], которая образует нестабильные сернистые соединения. Имеются также другие примеры повышения селективности датчиков газа с помощью легирования сенсорного слоя [167].

Кроме объемного легирования сенсорного слоя селективность датчика газов можно повысить путем нанесения на поверхность сенсора растворов солей металлов – катализаторов (surface coating), таких как палладий, серебро и других. После высушивания раствора и адгезии соли металла сенсорные свойства датчиков газов сильно изменяются, например, газовая чувствительность к парам спирта возрастает в 100 раз по сравнению с контрольным образцом не модифицированного датчика [186].

Особенно сильное влияние на газовую чувствительность к аммиаку оказывает модификация поверхности SnO<sub>2</sub> раствором азот-

нокислого серебра. В этом случае газовая чувствительность к аммиаку при высоких температурах увеличивается и даже проявляется при комнатной температуре рис. 4.5, что имеет большое значение для контроля утечек аммиака в местах его хранения и использования [187].

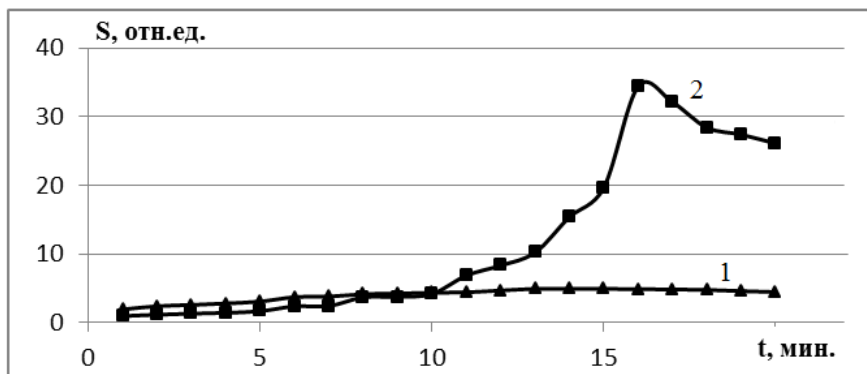


Рис. 4.5. Зависимость газовой чувствительности нелегированного (1) и легированного (2) ЧЭ датчика газов к парам аммиака  $C_s = 3000$  ppm при комнатной температуре

Интересные результаты были получены при оптической активации адсорбционных процессов на поверхности сенсорного элемента датчика газа [188]. В первых исследованиях [189] с помощью излучения ртутных ламп от спектрофотометра удалось установить характер воздействия света и понизить температуру газовой чувствительности к NO вплоть до комнатной. Позже [190, 191] аналогичные процессы удалось наблюдать в пленках  $\text{SnO}_2$  под действием излучения светодиодов. Было показано [192], что при воздействии световых квантов в зависимости от их энергии наблюдаются два механизма светового воздействия, один из которых обусловлен биполярной световой генерацией, а второй – монополярной генерацией носителей зарядов, усиливающих эффект взаимодействия поверхности и межзеренных границ с газами. Это приводит к появлению низкотемпературного пика газовой чувствительности металлооксидной пленки.

Из описания конструкции разработанного нами микроэлектронного датчика газов следует, что его можно реализовать как вариант МОП-структуры с нижним расположением затвора рис. 4.6 [193].



В качестве затвора выступает пластина 400 мкм n-Si, диэлектрик 0,5 мкм SiO<sub>2</sub>, исток (И) и сток (С) – это платиновые (Pt) контакты толщиной 0,22 мкм, а каналом является газочувствительный слой SnO<sub>2</sub> + 3 % SiO<sub>2</sub> толщиной 0,25 мкм (рис. 4.2). Отношение ширины (W) к длине (L) канала составляет

$$\frac{W}{L} = \frac{3910 \text{ мкм}}{10 \text{ мкм}} = 391.$$

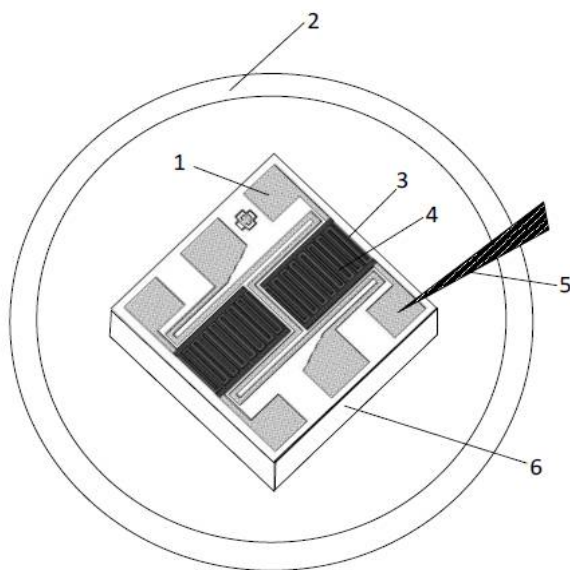


Рис. 4.6. Включение датчика газа по схеме полевого транзистора:  
 1 – контактные площадки к ЧЭ (сток/исток); 2 – токопроводящий столик; 3 – встречно-штыревые электроды ЧЭ;  
 4 – газочувствительная пленка SnO<sub>2</sub> с добавкой 3 ат. % SiO<sub>2</sub> (канал);  
 5 – вольфрамовая игла; 6 – кремниевая подложка (затвор)

Семейство вольтамперных характеристик (ВАХ) для тока I<sub>ис</sub> от U<sub>из</sub> приведено на рис. 4.7. Как видно из рисунка, положительное напряжение на затворе приводит к увеличению концентрации свободных носителей в канале полевого транзистора, в то время как отрицательное напряжение на затворе приводит к истощению электронов в слое SnO<sub>2</sub>.

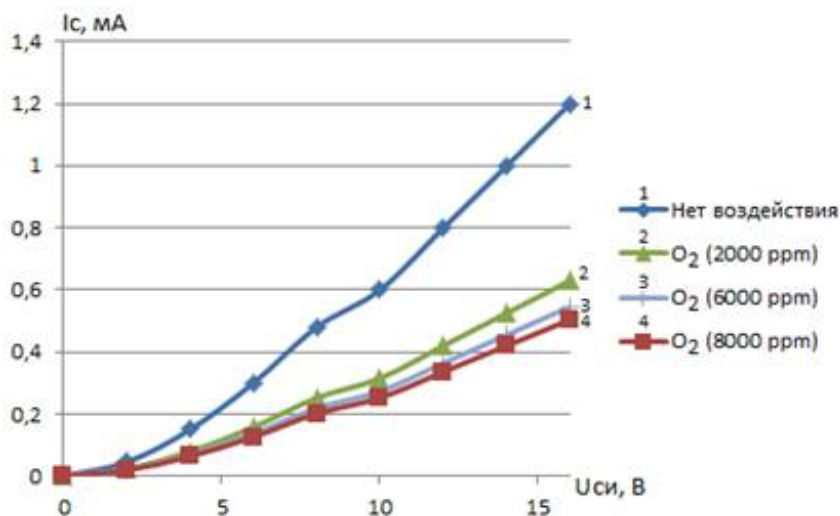
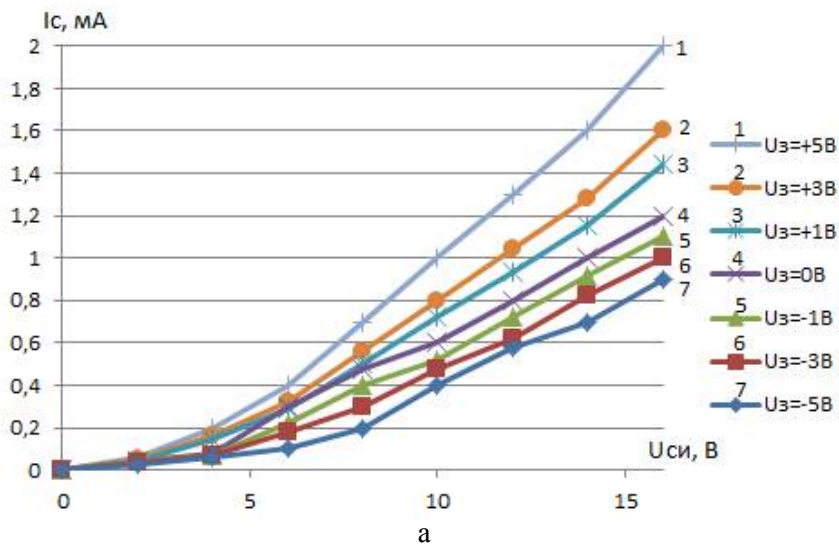


Рис. 4.7. Вольт-амперные характеристики МОП-структуры:  
 а – в зависимости от величины и знака напряжения на затворе;  
 б – при  $V = 0$  В при воздействии разных концентраций кислорода

Эксперименты, выполненные при комнатной температуре, показали, что воздействие газов-восстановителей (этиловый спирт) аналогично действию положительного смещения на затворе, а газы-окислители (кислород) изменяют ВАХ так же, как отрицательное смещение на затворе. Этот результат не противоречит общепринятой модели взаимодействия газов с поверхностью металлооксидного полупроводника, а также открывает возможность контроля примесей газов в воздухе при комнатной температуре с помощью ВАХ МОП-структур с нижним расположением затвора, когда вся поверхность канала взаимодействует с исследуемым газом.

Кроме двуокиси олова ( $\text{SnO}_2$ ) в качестве сенсорных материалов для датчиков газов применяются  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и другие металлооксиды. Принцип действия всех металлооксидных датчиков газов одинаков, а отличаются они разной рабочей температурой, разной селективностью к газам и технологией изготовления. Наиболее интересные результаты по разработке конструкций датчиков газов, их свойствах и практическом применении содержатся в публикациях научно-технического журнала *Sensors and Actuators*.

Взаимодействие газа с поверхностью металлооксидной пленки проявляется не только в изменении электропроводности, но и в применении работы выхода электронов и оптических свойств образцов.

Оксид цинка обладает пьезоэлектрическим эффектом, и это его свойство используется для создания датчиков давления на основе пьезоэлектрических явлений в  $\text{ZnO}$ .

В реальных условиях, например при мониторинге загрязнений воздушной среды в городе, возникает необходимость контроля смеси нескольких газов и определении доли каждого из них в воздухе. Поэтому в последнее время стала популярной идея разработки и изготовления «электронного носа», обеспечивающего одновременный контроль нескольких газов [194].

Обычно это набор нескольких высокоселективных сенсоров, одновременно контролирующих отдельные газы в газовой смеси. Сенсоры могут работать каждый при своей температуре или при одинаковой температуре либо при градиенте температур [195]. Уже имеются образцы «электронного носа» на несколько газов и работы в этом направлении продолжаются.

## 4.2. Прозрачная и гибкая электроника

Развитие органической электроники привело к созданию в конце XX века прозрачных органических светодиодов (OLED), открывающих возможности изготовления прозрачных пикселей для мониторов. Чтобы экран монитора был полностью прозрачным, необходимо было разработать также прозрачную систему коммутации пикселей, т.е. изготовить прозрачные полевые транзисторы. Материалом для изготовления прозрачных транзисторов послужили тонкие пленки металлооксидных полупроводников на основе  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Большинство металлооксидов имеет ширину запрещенной зоны более 3 эВ и прозрачны в видимом диапазоне оптического спектра. Поэтому металлооксиды стали основным материалом прозрачной электроники [174].

Типичный прозрачный тонкопленочный полевой транзистор (ТТФТ) для прозрачных дисплеев имеет конструкцию с нижним расположением затвора [196]. Прозрачный проводящий затвор обычно изготавливается из ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ), на него напыляется диэлектрик АТО ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  послойно), на котором располагается затвор – обычно на основе  $\text{ZnO}$  с низкой концентрацией электронов, исток и сток изготавливаются из  $\text{ZnO}$ . Таким образом, все элементы прозрачного полевого транзистора представляют собой пленки полупроводников n-типа проводимости (рис. 4.8).

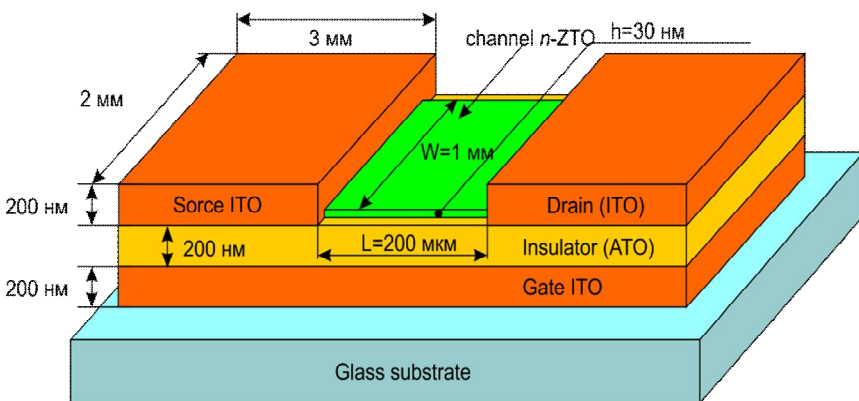


Рис. 4.8. Конструкция прозрачного полевого транзистора с нижним расположением затвора [196]

Определяющим параметром материала для полевого транзистора является подвижность свободных носителей зарядов, которая у таких металлооксидов как  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  достигает  $10 - 100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , что выше, чем у полукристаллического кремния (около  $1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ), широко используемого для полевых транзисторов в системах коммутации сигналов [197]. По мере развития прозрачной электроники появляется все больше разнообразных конструкций и материалов для изготовления металлооксидных полевых транзисторов, в том числе с применением тройных и четверных оксидов, улучшающих электрические параметры транзистора [198].

Так как органические светодиоды все еще недостаточно стабильны, перед прозрачной электроникой стоит проблема разработки и изготовления, стабильных металлооксидных светоизлучающих структур, для которых необходимо наличие материала р-типа проводимости [199]. Для большинства металлооксидов п-тип проводимости обусловлен отклонением их состава от стехиометрии и недостатком кислорода, поэтому р-тип проводимости  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  можно получить с помощью легирования их соответствующими примесями, перекомпенсирующими концентрацию кислородных вакансий. Такие работы интенсивно ведутся и уже имеются сведения об изготовлении светоизлучающих структур на основе р-n перехода в металлооксидах [200].

В связи с возможностью синтеза пленок металлооксидных полупроводников с помощью низкотемпературных золь-гель технологий [201] возникло новое направление микроэлектроники – гибкая электроника [202]. Гибкая электроника использует в качестве подложек или основы для изготовления микроэлектронных изделий такие объекты, как гибкий пластик, полимерная пленка, ткань, бумага, фольга и т.п. Во многих случаях гибкая подложка одновременно является прозрачной.

При изготовлении металлооксидных материалов с использованием золь-гель технологии на заключительной стадии конденсации и уплотнения пленок необходима высокотемпературная обработка, которая применима не для всех подложек гибкой электроники. Поэтому в работе [203] была предложена методика низкотемпературной фотохимической активации золь-гель пленок с помощью ультрафиолетового (УФ) излучения. В качестве источника УФ излучения используется ртутная лампа низкого давления с пиками излучения  $184,9 \text{ нм}$  (10 %) и  $253,7 \text{ нм}$  (910 %). Ультрафиолетовое излучение

озонирует воздух и во избежание воздействия химически активного озона на процессы золь-гель синтеза пленок весь процесс фотосинтеза осуществляется в атмосфере азота.

Для эффективной реализации процесса фотохимической конденсации металлоксидных пленок необходимо, чтобы растворители солей металлов и сами растворы солей взаимодействовали с УФ излучением, то есть, чтобы спектры оптического поглощения растворов лежали в УФ области.

По предложенной методике фотохимического синтеза металлоксидных пленок в работе [204] были изготовлены образцы прозрачных полевых транзисторов на стекле, на полимерной пленке полиарилата (PAR) – рис. 4.9 и сравнивались по структурным и физическим параметрам с пленками на стеклянных подложках, изготовленных с термообработкой при 350 °С. Показано, что два типа пленок по структурным, оптическим и электрическим свойствам очень близки. Параметры полевых металлоксидных транзисторов, изготовленных из одинаковых материалов двумя разными методами (фотохимической конденсацией и с помощью термообработок) также мало различаются.



Рис. 4.9. Прозрачные транзисторы на полимерной подложке [204]

Используя полученные результаты, авторы работы [204] на прозрачной подложке из полиарилата (PAR) изготовили интегральную схему семикаскадного кругового (кольцевого) осциллятора на семи полевых транзисторах рис. 4.10. Схема может работать при напряжении 5 В с частотой 45 кГц и при 15 В с частотой 341 кГц.

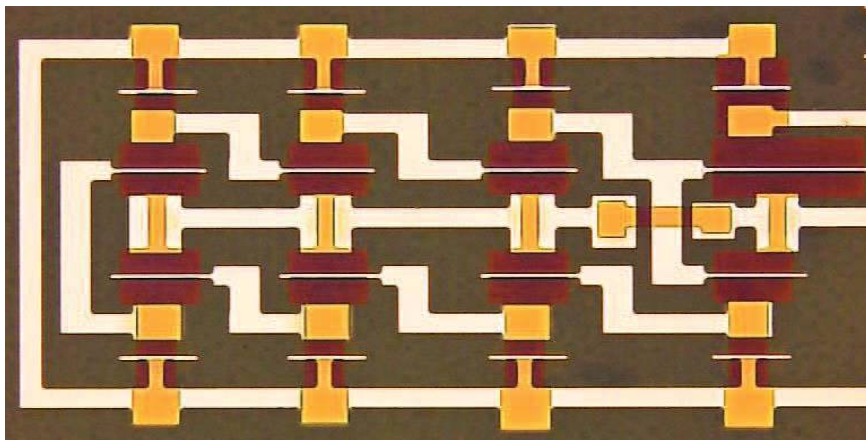


Рис. 4.10. Схема прозрачного семикаскадного генератора на гибкой подложке

Таким образом, фотохимический метод конденсации металлоксидных пленок открывает новые возможности для исследований, разработок и производства высококачественных приборов и изделий гибкой, прозрачной и печатной электроники.

### 4.3. Преобразователи энергии

В настоящее время основным материалом для солнечных батарей является кремний с шириной запрещенной зоны около 1 эВ. Эффективность кремниевых батарей ограничена, т.к. они преобразуют в электричество только часть видимого и инфракрасного диапазона широкого спектра излучения солнца. Свет синий и фиолетовой части солнечного спектра кремниевыми элементами не преобразуется в электричество. Металлооксиды  $ZnO$  и  $SnO_2$  обладают шириной запрещенной зоны более 3 эВ и хорошо поглощают свет фиолетовой и ультрафиолетовой части солнечного спектра.

Повысить эффективность преобразования солнечной энергии фотовольтаическим элементом на основе p-n-перехода в кремнии можно путем нанесения тонкой пленки ZnO и SnO<sub>2</sub> n-типа на поверхность кремниевого солнечного элемента. В результате образуется «оптическое окно» (изотипный гетеропереход), расширяющее диапазон преобразования солнечной энергии в ультрафиолетовую и фиолетовую область спектра и повышающее эффективность преобразования солнечного излучения в электрическую энергию. Кроме того, пленки n-ZnO и n-SnO<sub>2</sub> на поверхности кремния обладают просветляющими свойствами и уменьшают коэффициент отражения света от поверхности кремния, так как коэффициент преломления Si около 3,5, а коэффициент преломления ZnO и SnO<sub>2</sub> обычно не превышает 2,1. При этом удается повысить КПД кремниевого солнечного элемента почти на 5 % [205]. При использовании низкоомных пленок ZnO и SnO<sub>2</sub> также повышается эффективность токосъема неравновесных носителей зарядов с поверхности кремния.

Гетероструктуры n-ZnO/p-Si и p-Zn/n-Si, полученные различными методами [206, 207] демонстрируют в темноте вольт-амперные характеристики с хорошими выпрямляющими свойствами. Структуры чувствительны к освещению белым светом, особенно их обратная ветвь, что можно использовать для контроля видимого и УФ света. Однако, такие характеристики солнечных элементов, как напряжение холостого хода и ток короткого замыкания, очень малы, возможно, из-за наличия остаточного окисла на поверхности кремния, несогласованности решеток и дефектности границ раздела, что препятствует разделению светогенерируемых носителей зарядов.

Среди известных металлооксидов имеются материалы, пригодные для изготовления многослойных гетероструктур для преобразования солнечной энергии. Например, давно известен p-CuO с шириной запрещенной зоны около 1,2 эВ, а также p-Cu<sub>2</sub>O с запрещенной зоной порядка 2 эВ [208]. На медноокисные слои можно нанести широкозонные слои n-ZnO или n-SnO<sub>2</sub>. В настоящее время имеются исследования по методам синтеза и свойствам медноокисных слоев, но сведения о разработке эффективных солнечных элементов с использованием указанных выше металлооксидных слоев в общедоступной литературе пока отсутствуют.

Монокристаллы ZnO имеют структуру вюрцита и обладают пьезоэлектрическими свойствами. С помощью золь-гель технологий и специальных прекурсоров или гидротермальным синтезом на заро-



дышах удается получить столбики или даже нанопроволоки [209] монокристаллов ZnO, растущих вдоль оси С кристаллической решетки. При деформации наностержней за счет пьезоэффекта возникает разность потенциалов [210].

Например, в работе [210] сообщается об изготовлении пьезоэлектрического наногенератора, использующего систему наностержней p-ZnO (рис. 4.11). Наностержни ZnO, легированного фосфором были выращены на плоскости [001] монокристалла кремния методом термического осаждения из пара с использованием в качестве источника легирования Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>.

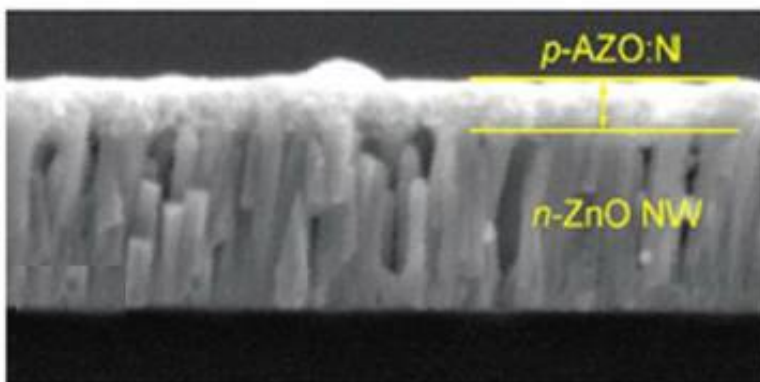
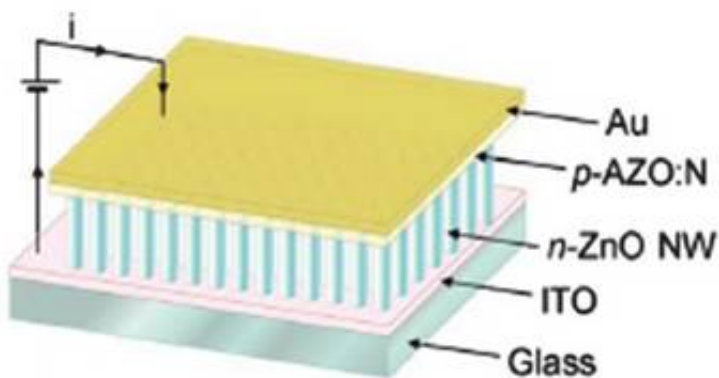


Рис. 4.11. Схема пьезогенератора на основе наностержней ZnO [210]

На рис. 4.12 приведена схема пьезоэлектрического генератора на основе р-ZnO наностержней, которые при деформации иглой атомно - силового микроскопа генерируют положительный потенциал до 50 - 90 мВ при однократной деформации. Размеры наностержней на поверхности подложки:  $d = 25$  нм,  $l = 600$  нм, расчетное усилие иглы микроскопа  $f = 80$  нм.

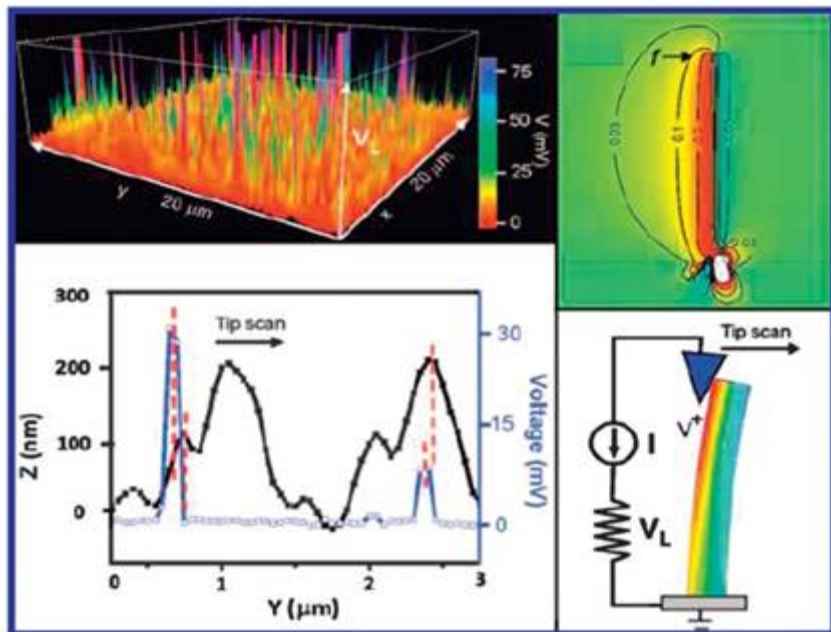


Рис. 4.12. Схема возникновения пьезо-ЭДС при деформации р-ZnO наностержней иглой атомно-силового микроскопа [210]

Аналогичное устройство на основе семейства наностержней п-ZnO с такими же параметрами (толщина, длина), как и в случае пьезогенератора на основе р-ZnO, дает знак потенциала отрицательный, а его величина (от минус 5 до минус 10 мВ) существенно ниже, чем в случае устройства пьезогенератора с использованием р-ZnO. Таким образом, знак пьезопотенциала зависит от типа проводимости ZnO. Детали расчетов параметров пьезогенераторов содержатся в работе [210]. Пьезогенераторы на основе системы наностержней ZnO получили название харвестеров (косильщиков).

#### 4.4. Светоизлучающие структуры

Полупроводники ZnO и SnO<sub>2</sub> имеют прямозонную структуру удобную для изготовления светоизлучающих приборов. Например, в ZnO избыточные электроны и дырки образуют связанные экситоны с энергией 60 мэВ от краев зон проводимости и валентной зоны, поэтому наблюдается эффективная рекомбинация при комнатной температуре, что необходимо для устойчивой работы светодиода.

Первое сообщение о светодиодных структурах на p-n переходах p-ZnO / n-ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфире, изготовленных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, появились в 2006 году [211]. Легирование ZnO для получения p- типа проводимости осуществлялось азотом. Светодиод при 200 К излучал две полосы: 430 и 540 нм. К настоящему времени имеется большое число публикаций [200] об изготовлении светодиодных структур различными технологическими методами и излучающих в диапазоне от ультрафиолетового до видимого (красного) света. Для получения p-ZnO использовались примеси N, S, Sb, As.

Светодиод, излучающий при комнатной температуре ультрафиолетовую и видимую полосы света, описан в работе [212]. На подложке из сапфира была изготовлена структура p-ZnO(N)/ n-ZnO(Ca) методом осаждения из пара металлоорганических соединений. На рис. 4.13 приведена вольт-амперная характеристика диода, а на рис.4.14 спектр излучения светодиода. На спектре излучения наблюдаются два пика, один из которых (3,3 эВ), по-видимому, связан с экситонной рекомбинацией вблизи краев зон, а второй пик – с рекомбинацией через глубокий примесный уровень. Спектр излучения светодиода наблюдался при прямом токе 40 мА.

В работе [213] приведены результаты изготовления светодиода на основе ZnO наностержней. Вертикальные стержни ZnO диаметром 200 – 500 нм были выращены на подложке n-типа SnO<sub>2</sub> : F, нанесенной на С-плоскость сапфира Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, методом осаждения из пара (CVD). Затем наностержни в верхней части легировались примесью фосфора методом ионной имплантации ионов фосфора с энергией 50 кэВ и 100 кэВ и с дозой 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> перпендикулярно росту стержней. Для активации фосфора выполнялся отжиг в атмосфере кислорода при 900 °С в течение 1 ч., таким образом, нижняя часть стержней ZnO сохраняла n-тип проводимости, а верхняя приобретала p-тип проводимости. Вольт-амперная характеристика различных фрагментов структуры наностержней ZnO подтверждает наличие p-n-перехода.

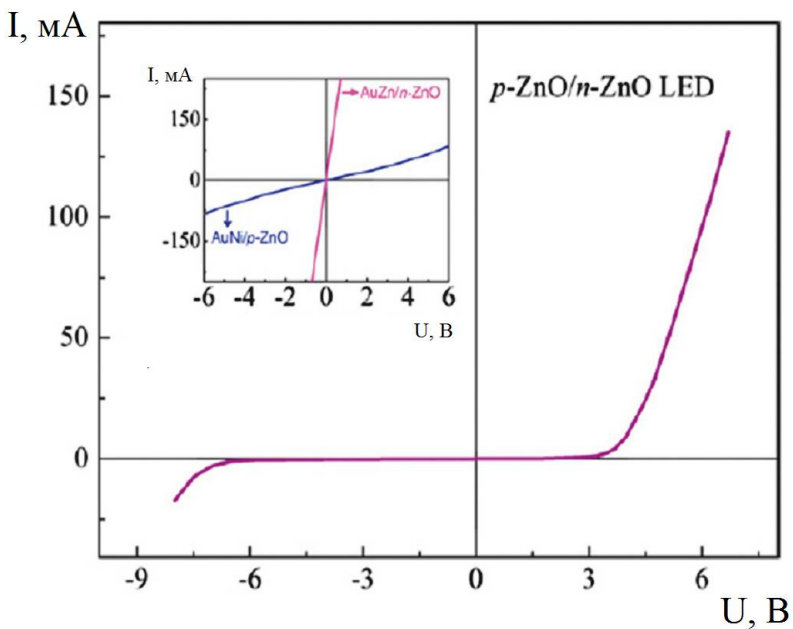


Рис. 4.13. ВАХ светоизлучающего гетероперехода n-ZnO/p-ZnO [212]

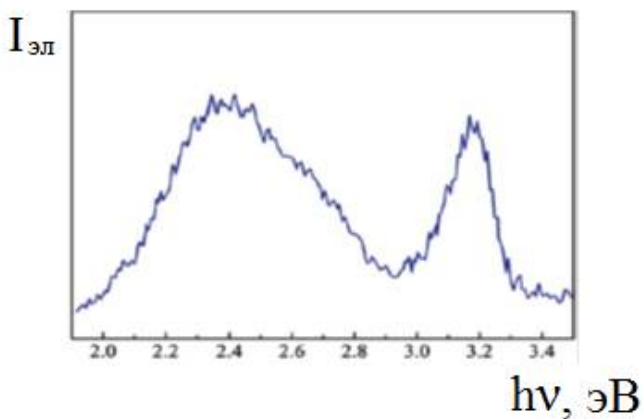


Рис. 4.14. Спектр электролюминесценции светодиода при токе 40 мА и комнатной температуре [212]

Спектр излучения светодиода наблюдался при комнатной температуре и представлял собой доминирующий пик в ультрафиолетовой области спектра, который почти линейно увеличивался по интенсивности и смещался в длинноволновую область по мере увеличения прямого тока и напряжения на р-п переходе. Например, в образцах, имплантированных ионами фосфора с энергией 100 кэВ, пик излучения смещается от 399 до 408 нм и вырастает в 10 раз при увеличении напряжения смещения в три раза. Для этого же образца наблюдалось слабое излучение в зеленой области спектра (около 510 нм) и в инфракрасной области (около 800 нм).

Имеются публикации, содержащие результаты изготовления и исследований светодиодов с гетеропереходными структурами [214 – 216]. Например, в работе [215] методом молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности n-Si с буферным слоем нелегированного ZnO была выращена пленка р-ZnO, легированного сурьмой. Вид спектра электролюминесценции, полученного на гетероструктуре при комнатной температуре и при разных токах инжекции, представляет собой широкий спектр, который простирается от УФ (400 нм) и на весь видимый диапазон с максимумом вблизи красного цвета (около 600 нм). Этот результат может быть полезен для разработчиков «белых» светодиодов.

#### 4.5. Лазеры и фотоприемники

Обладая большой энергией связи элементов ZnO, является перспективным материалом для изготовления высокоэффективных лазеров ультрафиолетового излучения при комнатной температуре. На основе ZnO были разработаны лазеры с оптической накачкой, с использованием наностержней, гексагональных нанонитей и тонких пленок. Был разработан УФ лазер на основе светодиода на кремниевой подложке [217], содержащий переход р-ZnO(Sb)/n-ZnO(Ca) и внедренные в него квантовые слои MgZnO/ ZnO/ MgZnO. Все наращивалось методом молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности [100] n-Si, как показано на рис. 4.15.

Спектр излучения данной структуры при комнатной температуре показан на рис. 4.16. При 10 мА появляется узкий пик вынужденного излучения около 380 нм. При увеличении тока от 20 до 60 мА лазерный пик смещается в красную сторону спектра до 400 нм.

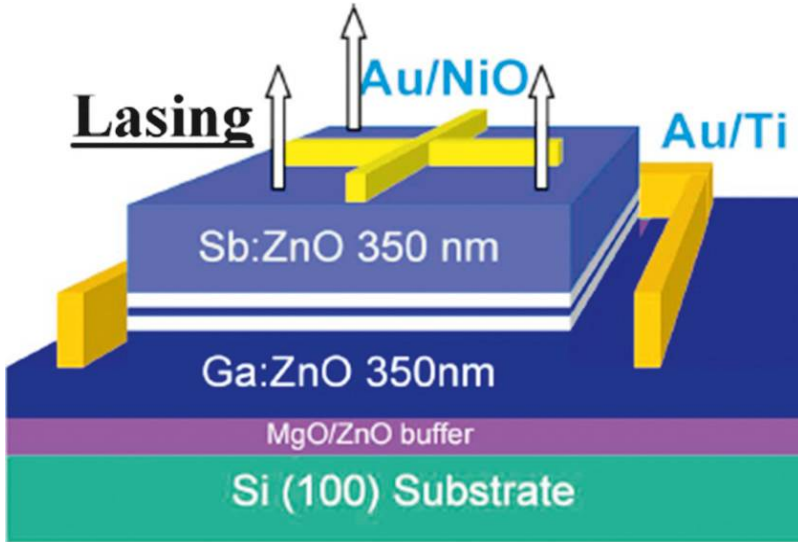
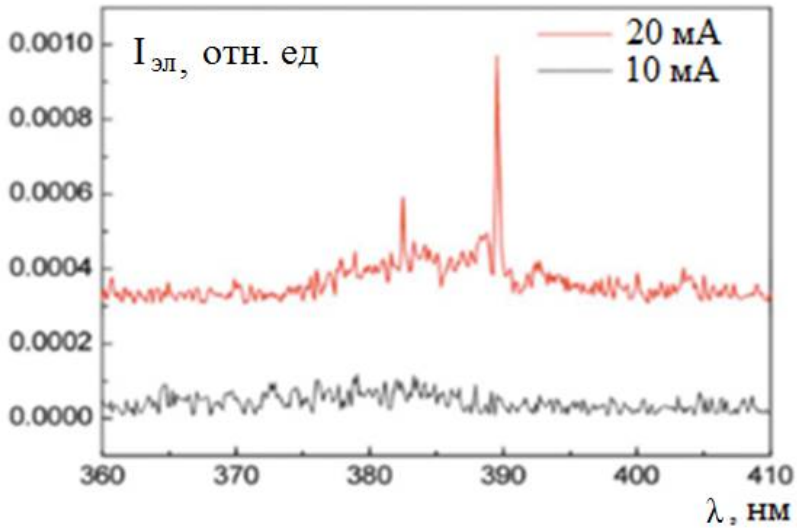


Рис. 4.15. Лазерная структура, изготовленная молекулярно-лучевой эпитаксией [217] с  $^1$ квантовыми стенками в области p-n-перехода

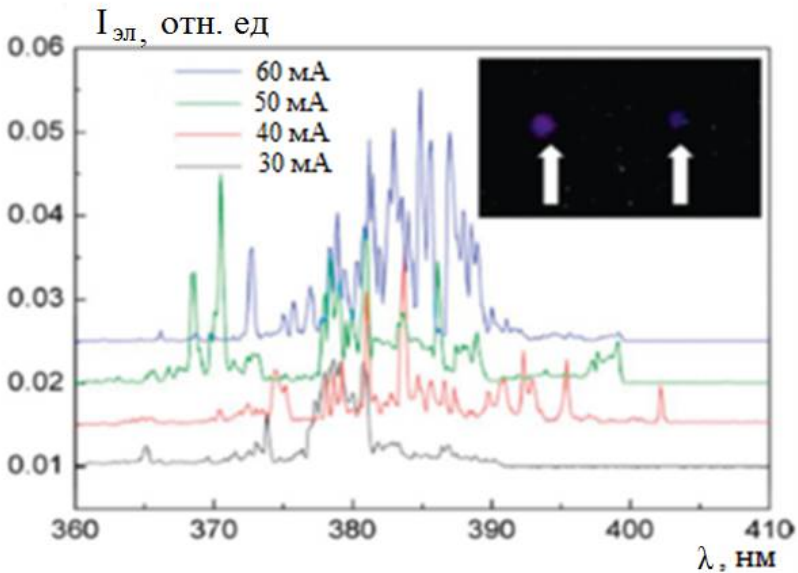
Лазерная структура на основе пленки n-ZnO и наностержней p-ZnO(Sb) была изготовлена и исследована коллективом авторов [218]. Наблюдался лазерный спектр при комнатной температуре при оптической накачке. Мощность оптической накачки была  $400 \text{ кВт/см}^2$ .

На основе металлооксидных p-n-переходов изготавливаются фотодетекторы для ультрафиолетового излучения. В работе [219] описано изготовление и приведены параметры фотодетектора на основе легированного As p-Zn с концентрацией дырок порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  и n-ZnO с концентрацией электронов около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Вольт-амперная характеристика диода демонстрирует выпрямляющие свойства структуры.

На рис. 4.17 показан фотоотклик структуры в интервале длин волн 200 – 700 нм. Основной пик А при 380 нм связывается с межзонным поглощением. Пик В при 460 нм приписывается дефектам на глубоких уровнях и может быть устранен улучшением качества кристалла ZnO.



а



б

Рис. 4.16. Спектр излучения лазера при разных уровнях инжекции и комнатной температуре: а – 10 и 20 мА; б – 30,40, 50 и 60 мА [217]

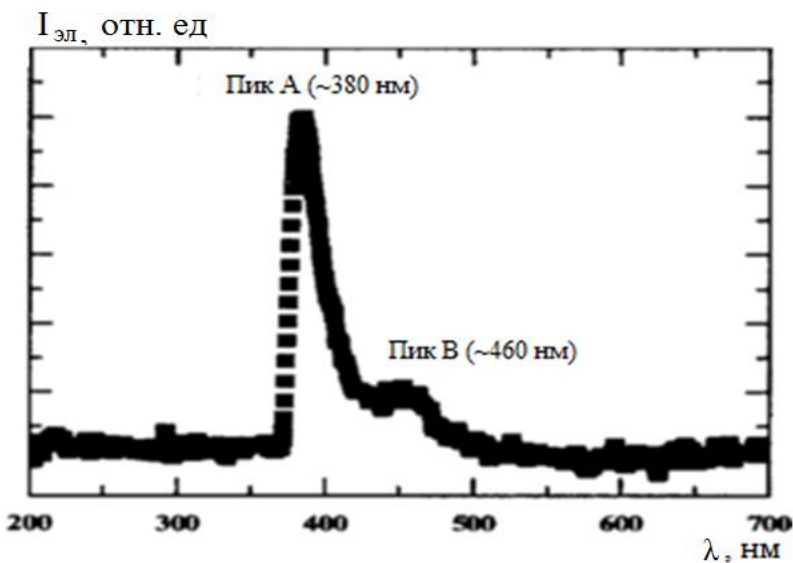


Рис. 4.17. Спектральный отклик p-ZnO фотодиода [219]

#### 4.6. Ферромагнетизм металлооксидных пленок

Ферромагнитные полупроводниковые пленки с температурой Кюри, превышающей комнатную, могут применяться в спинтронике и элементах памяти. Полупроводники, легированные примесями переходных металлов часто проявляют магнитные свойства и называются магнитными полупроводниками, или разбавленными магнитами (полумагнитами). Теоретически было показано [220], что ZnO, легированный Co и Mn, может обладать температурой Кюри  $T_c$  выше комнатной. Согласно теории [221] дырки мелких акцепторов являются посредниками в дальнедействующих взаимодействиях локализованных спинов с обеих сторон перехода металл-диэлектрик в III – V и II – VI магнитных полупроводниках, поэтому ферромагнетизм с участием носителей зарядов в полупроводниках n-типа может наблюдаться с более низкой  $T_c$ , чем в случае полупроводников p-типа.

Был выполнен большой объем работ по изготовлению материала ZnO с ферромагнетизмом при комнатной температуре путем легирования ZnO переходными металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [221]. Наибольшее число работ было выполнено для p-ZnO. Значительно меньше работ посвящено ферромагнетизму p-ZnO. О наблюдении



высокотемпературного ферромагнетизма в р-ZnO керамике, легированной 2 % Mn сообщалось в работе [113]. В пленках р-ZnO с 2,2 % Mn, полученных лазерным распылением керамической мишени на кварцевые подложки, наблюдался ферромагнетизм при комнатной температуре (после вычитания диамагнетизма кварцевой подложки) (рис. 4.18). Ферромагнитные свойства керамики зависят от температуры отжига образцов и, как видно из рис. 4.18, при отжиге выше 600 °С происходит образование ферромагнитных кластеров Mn с температурой Кюри выше комнатной.

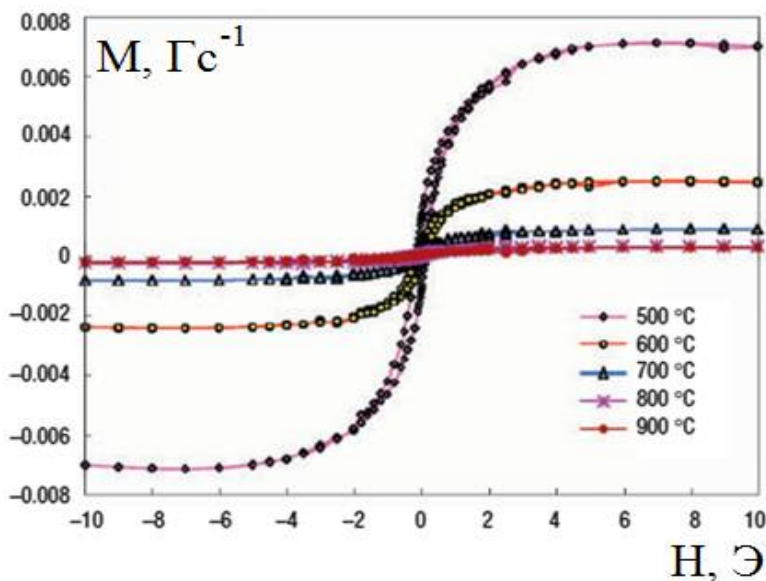


Рис. 4.18. Ферромагнитные свойства керамики р-ZnO, легированной 2 % Mn в зависимости от температуры отжига образцов [113]

Таким образом, металлооксидные полупроводники ZnO и SnO<sub>2</sub> находят широкое практическое применение в различных сферах и используются при изготовлении приборов и устройств для оптики, газовой сенсорики, микроэлектроники, нанoeлектроники, изделий информационных технологий, в прозрачной и гибкой электронике, в солнечной энергетике и др.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце XX века расширился интерес, и наметились новые области применения пленок металлооксидных полупроводников. До этого времени применение  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  ограничивалось в основном газовой сенсорикой, просветляющими покрытиями в оптике, тонированием стекол в зданиях в строительной индустрии, в сенсорных экранах в электронике.

Для развития прозрачной электроники в конце XX века потребовались прозрачные полевые транзисторы, которые удалось изготовить с использованием пленок различных металлооксидов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и других, что позволило изготовить полностью прозрачные дисплеи и телевизоры. Есть определенный прогресс в развитии гибкой электроники, позволяющей изготавливать электронные устройства на бумаге, тканях и гибких прозрачных пластиковых подложках. Расширение сферы применения металлооксидов повысило интерес к исследованиям их свойств, что позволило найти новые применения для металлооксидов (см. главу 4).

Одной из замечательных особенностей металлооксидов является возможность изготовления пленок и приборных структур не только физическими, но и химическими методами (золь-гель технологии и др.). При этом появляется возможность использовать для изготовления электронных устройств методы трафаретной печати или применять специальный 2D-принтер (Fuji-film), что существенно снижает себестоимость продукции по сравнению с технологией микроэлектроники.

Поэтому в ближайшие годы следует ожидать расширения разнообразных применений металлооксидных полупроводников в электронной технике, в микроэлектронике, в изделиях информационных технологий и в различных преобразователях энергии, в том числе солнечной.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов [Текст] / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 561 с.
2. Спиваковский, В. Б. Аналитическая химия олова [Текст] / В. Б. Спиваковский. – М.: Наука, 1975. – 252 с.
3. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства окислов [Текст]: справочник / Г. В. Самсонов. – М.: Металлургия, 1978. – 390 с.
4. Лазарев, В. Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов [Текст] / В. Б. Лазарев, В. В. Соболев, И. С. Шаплыгин. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
5. Kovalenko, V. V. Surface chemistry of nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: effect of thermal treatment and additives [Текст] / V. V. Kovalenko, A. A. Zhukova, M. N. Romyantseva et. al. // Sensors and Actuators. – 2007. – V. 126. – P. 52–55.
6. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide [Текст] / M. Batzill, U. Diebold // Progress in Surface Science. – 2005. – V. 79. – P. 47–154.
7. Rekas, M. Defect chemistry of antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films [Текст] / M. Rekas, Z. Szklarski // Bulletin of the Polish Academy of Technical Science. – 1996. – V. 44. – № 3. – P. 155–177.
8. Terrier, C. Sb-doped SnO<sub>2</sub> transparent conducting oxide [Текст] / C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan et al. // Thin Solid Films. – 1995. – V. 263. – P. 37–41.
9. Chopra, K. L. Transparent conductors – a status review [Текст] / K. L. Chopra, S. Mayor, D. K. Pandya // Thin Solid Films. – 1983. – V. 102. – P. 1–46.
10. Богданов, К. П. Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова [Текст] / К. П. Богданов, Д. Ц. Димитров, Ю. М. Таиров и др. // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 10. – С. 1158–1160.
11. Соболев, В. В. Собственные энергетические уровни соединений группы A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> [Текст] / В. В. Соболев. – Кишинев: ШТИИИЦА, 1981. – 284 с.
12. Смирнов, В. П. Зоны Cu<sub>2</sub>O [Текст] / В. П. Смирнов // Вестник Ленинград. гос. ун-та. – 1965. – Т. 22. – № 1. – С. 7–13.
13. Домашевская, Э. П. Теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры диоксида олова [Текст] /

Э. П. Домашевская, С. И. Курганский, М. Д. Манякин и др. // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 1690–1695.

14. Peltzer y Blanca, E. L. Calculated static and dynamic properties of P-Sn and Sn-O compounds [Текст] / E. L. Peltzer y Blanca, A. Svane, N. E. Christensen et al. // Physical Review. – 1993. – V. B 48. – P. 1.15712.

15. Chang, G. S. Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in undoped SnO<sub>2</sub> thin films [Текст] / G. S. Chang, J. Forrest, E. Z. Kurmaev et al. // Physical Review. – 2012. – V. B 85. – P. 165319.

16. Reimann, K. Experimental determination of the electronic band structure of SnO<sub>2</sub> [Текст] / K. Reimann, M. Steube // Solid State Commun. – 1998. – V. 105. – № 10. – P. 649–652.

17. Mori-Sanchez, P. Localisation and derealization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction [Текст] / P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, W. Yang // Physical Review Letters. – 2008. – V. 100. – P. 146401.1–146401.4.

18. Schleife, A. Tin dioxide from first principles: Quasiparticle electronic states and optical properties [Текст] / A. Schleife, J. B. Varley, F. Fuchs et al. // Physical Review. – 2011. – V. B 83. – P. 035116.

19. Themlin, J. M. Resonant-photoemission study of SnO<sub>2</sub>: Cationic origin of the defect band-gap states [Текст] / J. M. Themlin, R. Sporken, J. Darville et al. // Physical Review. – 1990. – V. B 42. – P. 11914.

20. Gobby, P. L. The UPS measurements are done by [Текст] / P. L. Gobby, G. J. Lapeyre // Physics of Semiconductors: Proc. XIII Int. Conf. – Rome, 1976. – P. 150.

21. Бурбулевичус, Л.И. Исследование структурных, электрических и оптических свойств пленок SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Текст] / Л. И. Бурбулевичус, В. М. Вайнштейн // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1969. – Т. 5 – № 3. – С. 551–554.

22. Вайнштейн, В. М. Широкозонные окисные полупроводники [Текст] / В. М. Вайнштейн, В. И. Фистуль // Итоги науки и техники. Сер. Электроника и ее применение. – 1973. – Т. 4. – С. 108–152.

23. Bansal, S. Charge transport mechanism in high conductivity undoped tin oxide thin films deposited by reactive sputtering [Текст] / S. Bansal, D. K. Pandya, S. C. Kashyap // Thin Solid Films. – 2012. – V. 524. – P. 30–34.

24. Godinho, K. G. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO<sub>2</sub> [Текст] / K. G. Godinho, A. Walsh, G. W.

Watson // Journal of Physical Chemistry. – 2009. – V. С 113. – P. 439–448.

25. Лазарев, В. Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур [Текст] / В. Б. Лазарев, В. Г. Красов, И. С. Шап-лыгин. – М.: Наука, 1978. – 168 с.

26. Popova, L. I. Structure and morphology of thin SnO<sub>2</sub> films [Текст] / L. I. Popova, M. G. Michailov, V. K. Georguiev // Thin Solid Films. – 1990. – V. 186. – P. 107–112.

27. Onyiat, A. I. Fabrication and characterisation of tin oxide SnO<sub>2</sub> thin films using simple glass spray systems [Текст] / A. I. Onyiat, C. B. Okeket // Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 22. – P. 1515–1517.

28. Панкратов, Е. М. Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова [Текст] / Е. М. Панкратов, В. П. Рюмин, Н. П. Щел-кина. – М.: Энергия, 1969. – 56 с.

29. Белоусов, С. А. Электрофизические свойства металлоок-сидных пленок SnO<sub>2</sub>, изготовленных по золь-гель технологии [Текст] / С. А. Белоусов, А. А. Носов, Т. Г. Меншикова и др. // Вестник Во-ронежского государственного технического университета. – 2016. – Т. 12. – № 2. – С. 22–25.

30. Rembeza, S. I. Electrical resistivity and gas response mechanism of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> films in a wide temperature range [Текст] / S. I. Rembeza, E. S. Rembeza, T. V. Svistova et al. // Physica Status Solidi (A). – 2000. – V. 179. – P. 147–152.

31. Гриневич, В. С. Физико-химический механизм формиро-вания параметров газовых сенсоров на основе оксидных материалов [Текст] / В. С. Гриневич, В. В. Сердюк, В. А. Смынтына и др. // Жур-нал аналитической химии. – 1990. – Т. 45. – Вып. 8. – С. 1521–1525.

32. Barsan, N. Conduction model in gas-sensing SnO<sub>2</sub> layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence [Текст] / N. Barsan // Sensor and Actuators. – 1994. – V. В. – № 17. – P. 241–246.

33. Таланчук, П. М. Выходные информативные параметры полупроводниковых чувствительных элементов [Текст] / П. М. Таланчук, Т. Ю. Киричек // Диэлектрики и полупроводники. – 1989. – Вып. 35. – С. 93–100.

34. Horrillo, M. C. Hall effect measurement to calculate the con-duction controlling semiconductor films of SnO<sub>2</sub> [Текст] / M. C. Horrillo, J. Gutierrez, L. Ares et al. // Sensors and Actuators. – 1994. – V. А. – № 41–42. – P. 619–621.

35. Xu, C. Relationship between gas sensitivity and microstructure of porous SnO<sub>2</sub> [Текст] / C. Xu, J. Tamaki, N. Miura et al. // Journal of the Electrochemical Society. – 1990. – V. 58. – № 12. – P. 1143–1148.
36. Xu, C. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub> – based elements [Текст] / C. Xu, J. Tamaki, N. Miura et al. // Sensors and Actuators. – 1991. – V. B. – № 3. – P. 147–155.
37. Ippommatsu, M. Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas ensor using the Hall effect [Текст] / M. Ippommatsu, H. Ohnishi, H. Sasaki et al. // Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 69 (12). – № 15. – P. 8368–8374.
38. Watson, J. The tin dioxide gas sensor [Текст] / J. Watson, K. Ihokura, G. S. V. Colest // Measurement Science and Technology. – 1993. – № 4. – P. 717–719.
39. Ihokura, H. The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications [Текст] / H. Ihokura, J. Watson. – Boca Raton: CRC Press, 1994. – 208 p.
40. Mitsudo, H. Gas sensors [Текст] / H. Mitsudo // Ceramic. – 1980. – № 15. – P. 339–345.
41. Рембеза, С. И. Газочувствительные полупроводниковые пленки для датчиков газов [Текст] / С. И. Рембеза, Т. В. Свистова, О. И. Борсякова и др. // Техника машиностроения. – 2002. – № 5 (39). – С. 7–11.
42. Максимович, Н. П. Полупроводниковые сенсоры для контроля состава газовых сред [Текст] / Н. П. Максимович, Д. Е. Дышель, Л. Э. Еремина // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45. – № 7. – С. 1312–1316.
43. Перельман, В. И. Краткий справочник химика [Текст] / В. И. Перельман. – М.-Л.: Химия, 1964. – 620 с.
44. Petritz, R. L. Theory of photoconductivity in semiconductor films [Текст] / R. L. Petritz // Physical Review. – 1956. – V. 104. – P. 1508–1516.
45. Bhargava, R. Properties of wide band gap II – VI semiconductors [Текст] / R. Bhargava. – London: INSPEC, 1997. – 238 p.
46. Hu, J. Textured Aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical vapor deposition [Текст] / J. Hu, R. G. Gordon // Journal of Applied Physics. – 1992. – V. 71. – № 1. – P. 880.

47. Bian, J. M. Deposition and electrical properties of N-In co doped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis [Текст] / J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao et al. // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84. – № 4. – P. 541–543.

48. Young, D. L. Structural characterization of zinc stannate thin films [Текст] / D. L. Young, T. J. C. Williamson // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 3. – № 1 – P. 1464–1471.

49. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов [Текст] / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1971. – Т. 2. – 871 с.

50. Morkoc, H. Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology [Текст] / H. Morkoc, Ü. Özgür. – Weinheim: WileyVCH, 2009. – 477 p.

51. Özgür, Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices [Текст] / Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 98. – P. 041301.1–041301.103.

52. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст]: справочник. В 3 т. Т. 3 / Под ред. Н. П. Лякишевой. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.

53. Solozhenko, V. L. Kinetics of the wurtzite-rock-salt phase transformation in ZnO at high pressure [Текст] / V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, P. S. Sokolov et al. // *Journal of Physical Chemistry*. – 2011. – V. 115, P. 4354–4358.

54. Ellmer, K. ZnO and its applications, in: transparent conductive zinc oxide. Basics and applications in thin film solar cells [Текст] / K. Ellmer, A. Klein, B. Rech // *Springer Series in Materials Science*. – 2008. – V. 104. – P. 1–33.

55. Ellmer, K. Transparent conductive zinc oxide and its derivatives [Текст] / K. Ellmer // *Handbook of Transparent Conductors*. – New York: Springer, 2010. – P. 193–263.

56. Ashrafi, A. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases [Текст] / A. Ashrafi, C. Jagadish // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – P. 071101.

57. Yamashita, T. The relationships between microstructure and crystal structure in zincite solid solutions [Текст] / T. Yamashita, R. Hansson, P. C. Hayes // *Journal of Materials Science*. – 2006. – V. 41. – P. 5559–5568.

58. Hirschwald, W. Zinc oxide. Properties and behaviour of the bulk, the solid / vacuum and solid / gas interface [Текст] / W. Hirschwald, P. Bonasewicz, L. Ernst et al. // *Current Topics in Materials*

Science. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1981. – V. 7. – P. 143.

59. Wager, J. F. Transparent Electronics [Текст] / J. F. Wagner, D. A. Keszler, R. E. Presley. – New York: Springer Science & Business Media, 2008. – 217 p.

60. Lany, S. Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors [Текст] / S. Lany, A. Zunger // Physical Review. – 2005. – V. B 72. – P. 03215/1–03215/13.

61. Van de Walle, C. G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide [Текст] / C. G. Van de Walle // Physical Review Letters. – 2000. V. 85. – P. 1012–1015.

62. Takahashi, K. Wide Bandgap Semiconductors. Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices [Текст] / K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. – Berlin: Heidelberg, New York: Springer, 2007. – 486 p.

63. Robbins, J. J. Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO : Ga films deposited by plasma – enhanced chemical vapor deposition [Текст] / J. J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf et al. // Thin Solid Films. – 2005. – V. 473. – P. 35–40.

64. Belyanen, A. F. Impact-resistant protective film coatings based on AlN in electronic engineering [Текст] / A. F. Belyanen, M. I. Samoelovich, V. D. Zhitkovsky // Technology and Design of Electronic Equipment. – 2005. – V. 5. – № 1. – P. 35–41.

65. Metal Oxides. Chemistry and Applications [Текст] / Ed. by J. L. G. Fierro. – Boca Raton: CRC Taylor & Francis Group, 2006. – 783 p.

66. Hirschwald, W. H. Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor [Текст] / W. H. Hirschwald // Accounts of Chemical Research. – 1985. – V. 18. – P. 228–234.

67. Gurlo, A. An n- or p-type conductivity transition induced by oxygen adsorption on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Текст] / A. Gurlo, N. Bârsan, A. Oprea et al. // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 85. – P. 2280–2282.

68. Lin, B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrate [Текст] / B. Lin, Z. Fu, Y. Jia // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79. – P. 943–945.

69. Chon, H. Hall effect studies of oxygen chemisorption on zinc oxide [Текст] / H. Chon, J. Pajares // Journal of Catalysis. – 1969. – V. 14. – P. 257–260.



70. Morazzoni, F. Electron paramagnetic resonance investigation of paramagnetic point defects in ZnO and ZnO-supported ruthenium [Текст] / F. Morazzoni, R. Scotti, S. Volontè // Journal of the Chemical Society. – 1990. – V. 86. – P. 1587–1591.

71. Kasap, S. The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials [Текст] / S. Kasap, P. Capper. – Berlin: Springer, 2007. – 1406 p.

72. Igasaki, Y. The effects of deposition rate on the structural and electrical properties of ZnO : Al films deposited on (110) oriented sapphire substrates [Текст] / Y. Igasaki, H. Saito // Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 70. – № 3. – P. 3613.

73. Song, D. Optimisation of ZnO : Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application [Текст] / D. Song, A. G. Aberle, I. Xia // Applied Surface Science. – 2003. – V. 195. – № 3. – P. 291–296.

74. Bellingham, J. R. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides [Текст] / J. R. Bellingham, W. A. Phillips, C. J. Adkins // Journal of Materials Science Letters. – 1992. – № 11. – P. 263–265.

75. Hartnagel, H.L. Semiconducting transparent thin films [Текст] / H. L. Hartnagel, A.L. Dawar, A. K. Jain et al. – Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995. – 358 p.

76. Yamazaki, O. ZnO thin-film SAW devices [Текст] / O. Yamazaki, T. Mitsuyu, K. Wasa // IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics. – 1983. – V. 27. – P. 369–378.

77. Алексеев, С. Г. Некоторые тенденции развития акустоэлектроники сверхвысоких частот [Текст] / С. Г. Алексеев, Ю. В. Гуляев, И. М. Котелянский и др. // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – № 8. – С. 895–900.

78. Yamamoto, T. Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering [Текст] / T. Yamamoto, T. Shiosaki, A. Kawabata // Journal of Applied Physics. – 1980. – V. 51. – P. 3113–3120.

79. Klingshirn, C. F. Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications [Текст] / C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag et al. – Berlin: Springer, 2010. – 359 p.

80. Shmidt-Mende, L. ZnO – nanostructures, defects, and devices [Текст] / L. Shmidt-Mende, J. L. MacManus // Materials Today. – 2007. – V. 10. – № 5. – P. 40–48.

81. Ellmer, K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic

properties [Текст] / K. Ellmer // Journal of Applied Physics. – 2000. – V. 33. – P. 17–32.

82. Carotta, M. C. ZnO gas sensors: a comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films [Текст] / M. C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale et al. // Sensors and Actuators. B. – 2009. – V. 137. – P. 164–169.

83. Patil, D.R. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -activated ZnO thick film resistors for ammonia gas sensing operable at room temperature [Текст] / D. R. Patil, L. A. Patil, P. P. Patil // Sensor and Actuators. B. – 2007. – V. 126. – P. 368–374.

84. Sahay, P.P. Al-doped ZnO thin films as methanol sensors [Текст] / P. P. Sahay, R. K. Nath // Sensors and Actuators. B. – 2008. – V. 134. – P. 654–659.

85. Nakagawa, M. Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films [Текст] / M. Nakagawa, H. Mitsudo // Applied Surface Science. – 1986. – V. 175. – P. 157–176.

86. Ilican, S. Electrical conductivity, optical and structural properties of indium-doped ZnO nanofiber thin film deposited by spray pyrolysis method [Текст] / S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar et al. // Physica. E. – 2006. – V. 35. – № 1. – P. 131–138.

87. Sawalha, A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system [Текст] / A. Sawalha, M. Abu-Abdeen, A. Sedky // Physica. B. – 2009. – V. 404. – P. 1316–1320.

88. Ilican, S. Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films [Текст] / S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar // Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – P. 7204–7210.

89. Caglar, M. Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film [Текст] / M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar et al. // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – P. 4491–4496.

90. Kaul, A. R. MOCVD of pure and Ga-doped epitaxial ZnO [Текст] / A. R. Kaul, O. Yu. Gorbenko, A. N. Botev et al. // Superlattices and Microstructure. – 2005. – V. 38. – P. 272–282.

91. Достанко, А. П. Электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени [Текст] / А. П. Достанко, О. А. Агеев, Д. А. Голосов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – Вып. 9. – С. 1274–1279.

92. Sushea, M. Nanostructured ZnO and ZAO transparent thin films by sputtering-surface characterization [Текст] / M. Sushea, S.

Christoulakis, K. Moschovisk et al. // *Reviews of Advanced Materials Science*. – 2005. – V. 10. – № 2. – P. 335–340.

93. Пат. 2202010 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C01G0 09/02. Способ получения монокристаллического оксида цинка с быстрым излучением в ультрафиолетовой области спектра [Текст] / Рабаданов М. Р., Рабаданов Р. А.; заявитель и патентообладатель Дагестанский государственный университет. – № 2001131694/12 ; заявл. 23.11.2001 ; опубл. 10.04.2003, Бюл. № 10 – 2 с.

94. Бураков, В. С. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления [Текст] / В. С. Бураков, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар и др. // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81. – Вып. 2. – С. 89–97.

95. Страумал, Б. Б. Ферромагнетизм нанозеренных пленок оксида цинка [Текст] / Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, А. А. Мазилкин и др. // *Письма в «Журнал экспериментальной и теоретической физики»*. – 2013. – Т. 97. – Вып. 6. – С. 415–426.

96. Ueda, K. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films [Текст] / K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79. – № 7. – P. 988.

97. Liu, Q. Role of metallic cobalt in room temperature dilute ferromagnetic semiconductor [Текст] / Q. Liu, C.L. Gan, C.L. Yuan et al. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – P. 032501.

98. Coey, J. M. D. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides [Текст] / J. M. D Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald // *Nature materials*. – 2005. – V. 4. – № 2. – P. 173–179.

99. Sundaresan, A. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides [Текст] / A. Sundaresan, C. N. R. Rao, R. Bhargavi et al. // *Physical Review*. – 2006. – V. B 74. – № 16. – P. 161306.

100. Sundaresan, A. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles [Текст] / A. Sundaresan, C. N. R. Rao // *Nano Today*. – 2009. – № 4 (1). – P. 96–106.

101. Кытин, В. Г. Электропроводность и магнитные свойства тонких пленок оксида цинка, легированного кобальтом [Текст] / В. Г. Кытин, В.А. Кульбачинский, Д.С. Глебов и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44. – Вып. 2. – С. 164–169.

102. Sato, K. Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO [Текст] / K. Sato, H. Katayama-Yoshida // *Physica. E.* – 2001. – V. 10. – № 1. – P. 251–255.
103. Sharma, P. Room temperature spintronic material – Mn-doped ZnO revisited [Текст] / P. Sharma, A. Gupta, F. J. Owens et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2004. – V. 282. – P. 115–121.
104. Lawes, G. Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO [Текст] / G. Lawes, A. S. Risbud, A. P. Ramirez et al. // *Physical Review.* – 2005. – V. B 71. – № 4. – P. 045201.
105. Rao, C. N. R. Absence of ferromagnetism in Mn-and Co-doped ZnO [Текст] / C. N. R. Rao, F. L. Deepak // *Journal of Materials Chemistry.* – 2005. – V. 15. – № 5. – P. 573–578.
106. Park, Y. D. A group-IV ferromagnetic semiconductor:  $Mn_xGe_{1-x}$  [Текст] / Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin et al. // *Science.* – 2002. – V. 295. – №. 5555. – P. 651–654.
107. Andoa, K. Magneto-optical studies of s, pd exchange interactions in GaN: Mn with room-temperature ferromagnetism [Текст] / K. Andoa // *Applied Physics Letters.* – 2003. – V. 82. – № 1. – P. 100–102.
108. Fukumura, T. Magnetic properties of Mn-doped ZnO [Текст] / T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki et al. // *Applied Physics Letters.* – 2001. – V. 78. – P. 958.
109. Risbud, A. S. Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide [Текст] / A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen et al. // *Physical Review.* – 2003. – V. B 68. – №. 20. – P. 205202.
110. Zhang, H.-W. Absence of intrinsic ferromagnetism in  $Zn_{1-x}Mn_xO$  alloys [Текст] / H.-W. Zhang, E.-W. Shi, Z.-Z. Chen et al. // *Journal of Physics: Condensed Materials.* – 2006. – V. 18. – № 39. – P. L477.
111. Lee, H.-J. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO [Текст] / H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C. R. Cho et al. // *Applied Physics Letters.* – 2002. – V. 81. – № 21. – P. 4020–4022.
112. Prellier, W. Laser ablation of Co: ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on (0001)  $Al_2O_3$  substrates / W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey et al. // *Applied Physics Letters.* – 2003. – V. 82. – № 20. – P. 3490–3492.
113. Sharma, P. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn doped ZnO [Текст] / P. Sharma,

A. Gupta, K.V. Rao et al. // Nature Materials. – 2003. – V. 2. – № 10. – P. 673–677.

114. Radovanovic, P. V. High-temperature ferromagnetism in Ni<sup>2+</sup>-doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots [Текст] / P. V. Radovanovic, D. R. Gamelin // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – № 15. – P. 157202.

115. Lander, J. J. Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO [Текст] / J. J. Lander // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1960. – V. 15. – № 3. – P. 324–334.

116. Георгобиани А. Н. Физика соединений А<sup>2</sup>В<sup>6</sup> [Текст] / А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкман; под ред. А. Н. Георгобиани. – М.: Наука, 1986. – 320 с.

117. Panckhka, P. A. Structure and technology problems of А<sup>2</sup>В<sup>6</sup> semiconductor films [Текст] / P. A. Panckhka // Functional Materials. – 2000. – V. 7. – № 2. – P. 1–5.

118. Studenikin, S. A. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution [Текст] / S. A. Studenikin, N. Golege, M. Cocivera // Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 83, № 4. – P. 2104–2111.

119. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы [Текст] / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 552 с.

120. Жабрев, В. А. Золь-гель технология [Текст]: учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров и др. – СПб.: СПбГЭТУ, 2005. – 156 с.

121. Третьяков, Ю. Д. Керамика – материал будущего [Текст] / Ю. Д. Третьяков, Ю. Г. Метлин. – М.: Знание, 1987. – 48 с.

122. Brinker, C. J. Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing [Текст] / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – San Diego: Academic Press, 1990. – 908 p.

123. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии [Текст] / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

124. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications [Текст] / Ed. by S. Sakka. – Berlin: Springer, 2004. – 1980 p.

125. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников [Текст] / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

126. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах [Текст] / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. М.: Химия, 2000. – 672 с.
127. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы [Текст] / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
128. Кузьмичев, А. И. Магнетронные распылительные системы [Текст] / А. И. Кузьмичев. Киев: Аверс, 2008. – Т. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – 244 с.
129. Данилин, Б. С. Магнетронные распылительные системы [Текст] / Б. С. Данилин, В. К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
130. Данилин, Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок [Текст] / Б. С. Данилин. М.: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
131. Корчагин, Б. В. Нанесение металлов и их соединений методами магнетронного и диодного распыления [Текст] / Б. В. Корчагин, В. И. Орлов // Обзоры по электронной технике. Сер. 7. – 1986. – Вып. 15 (1222). – С. 42–43.
132. Thornton, J. A. Sputter deposition processes [Текст] / J. A. Thornton, J. E. Greene // Handbook of deposition technologies for films and coatings; ed. R. F. Bunshah. – New York: Noyes Publications, 1992. – P. 249–319.
133. Wasa, K. Handbook of sputter deposition technology [Текст] / K. Wasa, S. Hayakawa. – New York: Noyes Publications, 1992. – 304 p.
134. Sigmund, P. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact [Текст] / P. Sigmund // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Sec. B. Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1987. – V. 27. – P. 1–20.
135. Rembeza, S. I. Electrophysical properties of gas sensitive films SnO<sub>2</sub> doped with palladium [Текст] / S.I. Rembeza, E.S. Rembeza, T.V. Svistova // Sensors & Transducers. – 2004. – V. 40, № 2. – P. 145–151.
136. Рембеза, Е. С. Методы повышения газочувствительных свойств пленок SnO<sub>2</sub> для датчиков газов [Текст] / Е. С. Рембеза, С. И. Рембеза, Т. В. Свистова и др. // Известия вузов. Сер. Электроника. – 2006. – № 1. – С. 3–8.

137. Золотухин, И. В. Новые направления физического материаловедения [Текст] / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж: ВГУ, 2000. – 360 с.

138. Рембеза, Е. С. Влияние атомного состава оксидных нанокompозитов на основе SnO<sub>2</sub> на их структуру [Текст] / Е. С. Рембеза, С. И. Рембеза, Э. П. Домашевская и др. // Микросистемная техника. – 2005. – Т. 7. – С. 25–28.

139. Rembeza, E. S. Thin Film Nanocomposites for Gas Sensors [Текст] / E. S. Rembeza, S. I. Rembeza, B. M. Sinelnikov et al. // Rare Metal Materials and Engineering. – 2006. – V. 35. – № 3. – P. 33–35.

140. Рембеза, Е. С. Структура и электрофизические свойства нанокompозита SnO<sub>x</sub>:MnO<sub>y</sub> [Текст] / Е. С. Рембеза, Т. В. Свистова, С. И. Рембеза и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – Т. 4. – С. 27–29.

141. Рембеза, Е. С. Нанокompозиты SnO<sub>x</sub>:MnO<sub>y</sub> для микроэлектронных датчиков газов [Текст] / Е. С. Рембеза, Т. В. Свистова, С. И. Рембеза и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – Т. 11. – С. 23–25.

142. Rembeza, E. S. Nanocomposites Sn-Si-O and Sn-Mn-O for gas sensors [Текст] / E. S. Rembeza, S. I. Rembeza // Sensors & Transducers. – 2007. – V. 85. – № 11. – P. 1739–1744.

143. Рембеза, Е. С. Структура и электрофизические свойства нанокompозита Sn-Y-O [Текст] / Е. С. Рембеза, С. И. Рембеза, Е. А. Ермолина и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – Т. 6. – С. 19–22.

144. Rembeza, S. I. Synthesis and properties of thin film nanocomposites Sn-Y-O for gas sensors [Текст] / S. I. Rembeza, E. S. Rem-beza, D. V. Russkih et al. // Sensors & Transducers. – 2009. – V. 110. – № 11. – P. 71–77.

145. Рембеза, С. И. Электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных пленок SnO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> [Текст] / С. И. Рембеза, Н. Н. Кошелева, Е. С. Рембеза и др. // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – № 5. – С. 612–616.

146. Рембеза, С. И. Влияние поверхностной модификации катализаторами на газовую чувствительность пленок SnO<sub>2</sub>+3% SiO<sub>2</sub> [Текст] / С. И. Рембеза, Е. С. Рембеза, Т. В. Свистова и др. // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – № 9. – С. 1273–1277.

147. Rembeza, S. I. Synthesis and physical properties of nanocomposites  $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $x = 0 - 1$ ) for gas sensors and optoelectronics / S. I. Rembeza, P. E. Voronov, E. S. Rembeza [Текст] // Sensors & Transducers. – 2010. – V. 122. – № 11. – P. 46–54.

148. Рембеза, С. И. Синтез, структура и электрические свойства нанокompозита  $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $x = 0.5 - 1$ ) [Текст] / С. И. Рембеза, П. Е. Воронов, Б. М. Синельников и др. // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 11. – С. 1538–1541.

149. Рембеза, С. И. Многокомпонентные наноструктурированные пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x = 0,5 \dots 1$ ) для газовой сенсорики и прозрачной электроники [Текст] / С. И. Рембеза, Н. Н. Кошелева, Е. С. Рембеза и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2014. – Т. 8. – С. 32–36.

150. Рембеза, С. И. Синтез многокомпонентных металлооксидных пленок различного состава  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x = 0,5 \dots 1$ ) [Текст] / С. И. Рембеза, Н. Н. Кошелева, Е. С. Рембеза и др. // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – № 8. – С. 1147–1151.

151. Рембеза, С. И. Электрофизические свойства пленок  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x = 0 \dots 0,5$ ) для прозрачной электроники [Текст] / С. И. Рембеза, Н. Н. Кошелева, Т. В. Свистова и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2016. – Т. 11. – С. 699–707.

152. Рембеза, С. И. Физические свойства пленок  $\text{SnO}_2$ , обработанных некогерентным импульсным излучением [Текст] / С. И. Рембеза, Е. С. Рембеза, Т. В. Свистова и др. // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – № 1. – С. 57–60.

153. Штольц, А. К. Рентгеновский фазовый анализ [Текст]: учеб. пособие [Электронный ресурс] / А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет», 2005. – электрон. опт. диск.

154. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ [Текст] / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.

155. Миркин, Л. Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л. Н. Миркин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 1961. – 863 с.

156. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии [Текст]: учеб. пособие / В. Л. Миронов. – г. Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2004. – 110 с.



157. Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber // *Physical Review Letters*. – 1986. – V. 56. – № 9. – P. 930–933.

158. Hirsch, P. B. *Electron Microscopy of Thin Crystals* [Текст] / P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson et al. – New York: R. E. Krieger Pub. Co, 1977. – 563 p.

159. Рембеза, Е. С. Структура и электрофизические свойства полупроводниковых металлооксидных нанокompозитов при взаимодействии с газами [Текст]: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10: защищена 15.02.07: утв. 14.09.07 / Рембеза Екатерина Станиславовна. – Воронеж, 2007. – 289 с.

160. Rembeza, E. S. Influence of laser and isothermal treatments on microstructural properties of SnO<sub>2</sub> films [Текст] / E. S. Rembeza, O. Richard, J. Van Landuyt // *Materials Research Bulletin*. – 1999. – V. 34. – № 10/11. – P. 1527–1533.

161. Hashimoto, H. Development of high resolution electron microscopy in atomic level and its future [Текст] / H. Hashimoto // *Journal of Electron Microscopy*. – 1979. – V. 28, P. 1–8.

162. Mulvey, T. Changes in direction for electron beam holography [Текст] / T. Mulvey // *European Microscopy and Analysis*. – 1994. – V. 27. – P. 31–33.

163. Рембеза, С. И. Влияние изотермического отжига на свойства пленок диоксида олова, легированных диоксидом кремния [Текст] / С. И. Рембеза, Т. В. Свистова, Т. В. Авдеева и др. // *Твердотельная электроника и микроэлектроника: межвуз. сб. науч. тр.* – Воронеж: ВГТУ, 2003. – С. 4–7.

164. Рембеза, С. И. Использование нанокompозитов на основе SnO<sub>x</sub> для микроэлектронных датчиков газов [Текст] / С. И. Рембеза, Т. В. Свистова, Н. Н. Дырда и др. // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. – 2006. – Т. 2. – № 11. – С. 106–107.

165. Кошелева, Н. Н. Оксидные нанокompозиты SnO<sub>x</sub>:SiO<sub>2</sub> – перспективный материал для газовой сенсорики [Текст] / Н. Н. Кошелева, Е. А. Тарасова, С. И. Рембеза и др. // *Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии: тез. докл. VII междунар. науч. конф.* – Кисловодск, 2007. – С. 263.

166. Рембеза, С. И. Металлооксидные нанокompозиты для газовой сенсорики [Текст] / С. И. Рембеза // *НАНО-2008: тез. докл. I междунар. науч. конф.* – Минск, 2008. – С. 260.

167. Виглеб, Г. Датчики [Текст] / Г. Виглеб. – М.: Мир, 1989. – 196 с.

168. Кошелева, Н. Н. Газочувствительные свойства наноконпозигов Sn-Si-O, полученных реактивным ионно-лучевым распылением [Текст] / Н. Н. Кошелева, Е. С. Рембеза, С. И. Рембеза и др. // Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современно материаловедении (индустрия наносистем и материалы): тез. докл. VI всерос. шк.-конф. – Воронеж, 2007. – С. 131–132.

169. Пат. 2307346 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> G01N 27/12. Способ изготовления чувствительного элемента датчиков газа [Текст] / Рембеза С. И., Свистова Т. В., Рембеза Е. С., Дырда Н. Н.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2006124369/28 ; заявл. 06.07.2006 ; опубл. 27.09.2007, Бюл. № 27 – 10 с.

170. Рембеза, С. И. Повышение селективности газовой чувствительности к ацетону и формальдегиду с помощью использования нанокристаллической пленки SnO<sub>x</sub>:SiO<sub>2</sub> [Текст] / С. И. Рембеза, Т. В. Свистова, Е. С. Рембеза и др. // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии: тез. докл. VI междунар. науч. конф. – Кисловодск, 2006. – С. 305–307.

171. Каттралл, Р. Б. Химические сенсоры [Текст] / Р. Б. Каттралл. – М.: Научный мир, 2000. – 144 с.

172. Moshnikov, V. A. Hierarhical nanostructured semiconductor porous material for gas sensors [Текст] / V. A. Moshnikov, I. E. Grocheva, V. V. Kuznetsov et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – V 356. – P. 2020–2025.

173. Jarzebski, Z. M. Preparation and physical properties of transparent conducting oxide films [Текст] / Z. M. Jarzebski // Physica Status Solidi (A). – 1982. – V. 71. – P. 13–41.

174. Wager, J. F. Transparent electronics [Текст] / J. F. Wager // Science. – 2003. – V. 300. – P. 1245–1246.

175. Физико-химические свойства окислов [Текст]: справочник / Под ред. Т. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.

176. Kovacheva, D. Preparation of crystalline ZnSnO<sub>3</sub> from Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> by low-temperature ion exchange [Текст] / D. Kovacheva, K. Petrov // Solid State Ionics. – 1998. – V. 109. – P. 327–332.

177. Young, D. L. Growth and characterization of radio frequency magnetron sputter-deposited zinc stannate, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, thin films [Текст] /

D. L. Young, H. Moutinho, Y. Yan et al. // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 92. – P. 310–319.

178. Tuncolu, I. G. Synthesis of  $Zn_2SnO_4$  powders via hydrothermal method for ceramic targets [Текст] / I. G. Tuncolu, C. Aciksari, E. Suvaci et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – № 14. – P. 3885–3892.

179. Шматова, Ю. В. Газовая чувствительность нанокompозита на основе  $SnO_2$  и углеродных нанотрубок [Текст] / Ю. В. Шматова, С. И. Рембеза, Т. В. Свистова и др. // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии: тез. докл. X междунар. науч. конф. – Кисловодск, 2010. – С. 406–407.

180. Figaro: датчики газов [Текст] / Под. Ред. А.М. Гуляева. – М.: Додэка-XXI, 2003. – 64 с.

181. Пат. 2257567 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> G01N 27/12. Твердотельный интегральный датчик газов [Текст] / Рембеза С.И., Буслов В.А., Рембеза Е.С., Викин О.Г., Викин Г.А.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2004115170/28; заявл. 19.05.2004; опубл. 27.07.2005, Бюл. № 21. – 3 с.

182. Пат. 56634 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> G01N 27/12. Твердотельный датчик газов [Текст] / Рембеза С.И., Буслов В.А., Викин О.Г.; заявители и патентообладатели Рембеза С.И., Буслов В.А., Викин О.Г. – № 2006115357/22; заявл. 04.05.2006; опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25. – 2 с.

183. Пат. 71476 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> H01L 21/00. Многослойная тонкопленочная металлизация [Текст] / Рембеза С.И., Кожевников В.А., Буслов В.А., Куликова С.В., Куликов Д.Ю.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт электронной техники». – № 2007142584/22; заявл. 19.11.2007; опубл. 10.03.2008, Бюл. № 7. – 3 с.

184. Рембеза, С. И. Особенности конструкции и технологии изготовления тонкопленочных металлооксидных интегральных сенсоров газов [Текст] / С. И. Рембеза, А. Б. Просвирин, О. Г. Викин и др. // Сенсор. – 2004. – № 1. – С. 20–28.

185. Гаськов, А. М. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров [Текст] / А. М. Гаськов, М. Н. Румянцева // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 368–371.

186. Рембеза, С. И. Влияние поверхностной модификации катализаторами на газовую чувствительность пленок  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{SiO}_2$  [Текст] / С. И. Рембеза, Е. С. Рембеза, Т. В. Свистова и др. // Физика и техника полупроводников. – 2015. – № 9. – 1273–1277.

187. Рембеза, С. И. Влияние микролегирования пленки  $\text{SnO}_2$  серебром на чувствительность датчика газа к аммиаку при комнатной температуре [Текст] / С. И. Рембеза, К. Н. Багнюков, В. А. Буслов и др. // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2013. – Т. 9. – № 2. – С. 80–83.

188. Comini, E. Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors [Текст] / E. Comini, A. Cristally, G. Faglia et al. // Sensors and Actuators. – 2000. – V. 65. – P. 260–263.

189. Comini, E. UV light activation of tin oxide thin films for  $\text{NO}_2$  sensing at low temperatures [Текст] / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Sensors and Actuators. – 2001. – V. 78. – P. 73–77.

190. Гуляев, А. М. О воздействии оптического излучения на чувствительность газовых сенсоров на основе пленок  $\text{SnO}_2$  [Текст] / А. М. Гуляев, В. В. Ле, О. Б. Сарач // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42. – С. 742–746.

191. Рембеза, С. И. Релаксация оптически стимулированного электросопротивления пленок  $\text{SnO}_2$  [Текст] / С. И. Рембеза, Д. В. Русских // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – С. 811–815.

192. Рембеза, С. И. Влияние оптического излучения на адсорбционные процессы взаимодействия газов-восстановителей с пленкой  $\text{SnO}_2$  [Текст] / С. И. Рембеза, Е. С. Рембеза, Т. В. Свистова и др. // Письма в журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – № 23. – С. 32–39.

193. Рембеза, С. И. Включение датчика газа на основе  $\text{SnO}_2$  по схеме МОП-транзистора для измерений газовой чувствительности при комнатной температуре [Текст] / С. И. Рембеза, С. В. Овсянников, В. А. Буслов // Твердотельная электроника, микроэлектроника и нанoeлектроника: межвуз. сб. науч. тр. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2016. – С. 17–22.

194. Рембеза, С. И. Нужен ли человечеству искусственный нос? [Текст] / С. И. Рембеза // Природа. – 2005. – № 2. – С. 5–12.

195. Benedetti, S. Electronic nose as a non-destructive tool to characterize peach cultivars and to monitor their ripening stage during

shelf life [Текст] / S. Benedetti, S. Buratti, A. Spinardi et al. // *Postharvest Biology and Technology*. – 2008. – V. 47. – 181–188.

196. Riedl, T. Transparent electronics for see-through AMOLED displays [Текст] / T. Riedl, P. Görrn, W. Kowalsky // *Journal of Display Technology*. – 2009. – V. 5. – № 12. – P. 501–508.

197. Pearton, S. J. Recent progress in processing and properties of ZnO [Текст] / S. J. Pearton, D. P. Norton, Y. W. Heo et al. // *Progress in Materials Science*. – 2005. – V. 50. – P. 293.

198. Kamiya, T. Present status of amorphous In – Ga – Zn – O thin-film transistors [Текст] / T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono // *Science and Technology Advance Materials*. – 2010. – V. 11. – P. 044305.

199. Facchetti, A. Transparent Electronics [Текст] / A. Facchetti, T. J. Marks. – Evanston: Wiley, 2010. – 448 p.

200. Fan, J. C. P-type ZnO materials: theory, growth, properties and devices [Текст] / J. C. Fan, K. M. Srekanth, Z. Xie et al. // *Progress in Materials Science*. – 2013. – V. 58. – P. 874–985.

201. Nomura, K. Room temperature fabrication of transparent exible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors [Текст] / K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi et al. // *Nature*. – V. 432. – P. 488–492.

202. Yang, S. H. Low temperature processed flexible In – Ga – Zn – O thin film transistors, exhibiting electrical performance [Текст] / S. H. Yang, J. Y Bak, S. M. Yoon et al. // *IEEE Electron Device Letters*. – 2011. – V. 32. – P. 1692–1694.

203. Van de Leest, R. E. UV photo-annealing of thin sol-gel films [Текст] / R. E. Van de Leest // *Applied Surface Science*. – 1995. – V. 86. – P. 278–285.

204. Kim, Y. H. Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films [Текст] / Y. H. Kim, J. S. Heo, T. H. Kim et al. // *Nature*. – 2012. – V. 489. – P. 128–131.

205. Киселева, В. В. Исследование эффективности преобразования солнечной энергии в электроэнергию [Текст] / В. В. Киселева, В. П. Бондина // *Intermatic-2015: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф.* – М., 2015. – Ч. 4. – С. 158–163.

206. Алексанян, А. Ю. Получение диодных гетероструктур p-Si / n-ZnO и исследование их вольтамперных характеристик [Текст]

/ А. Ю. Алексанян, В. А. Геворкян, М. А. Казарян // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 6. – С. 23–27.

207. Dutta, M. P-ZnO / n-Si heterojunction sol-gel fabrication, photoresponse properties, and transport mechanism [Текст] / M. Dutta, D. Basak // Applied Physics Letters. – 2010. – V. 92. – P. 053102.

208. Fukuda, A., Ichimura M., Heterostructure solar cells based on sol-gel deposited SnO<sub>2</sub> and electrochemically deposited Cu<sub>2</sub>O [Текст] / A. Fukuda, M. Ichimura // Journal of Materials Science and Applications. – 2013. – V. 4. – P. 1–4.

209. Leung, Y. H. ZnO nanowires array p-n homojunction and its application as a visible-blind ultraviolet photodetector [Текст] / Y. H. Leung // Applied Physics Letters. – 2010. – V. 96. – P. 053102.

210. Lu, M. P. Piezoelectric nanogenerator using p-type ZnO nanowire arrays [Текст] / M. P. Lu, J. Song, M. Y. Lu et al. // Nano Letters. – 2009. – V. 9. – P. 1223.

211. Jiao, S. J. ZnO p-n-junction light emitting diodes fabricated on sapphire [Текст] / S. J. Jiao, Z. Z. Zang, M. Y. Lu et al. // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – P. 031911.

212. Sun, J. S. Ultraviolet electroluminescence from n-ZnO : Ga / p-ZnO : N device on sapphire substrate with p-type ZnO : N layer formed by annealing in N<sub>2</sub>O plasma ambient [Текст] / J. S. Sun, H. W. Liang, J. L. Zhao et al. // Chemical Physics Letters. – 2008. – V. 460. – P. 548.

213. Sun, X. W. Ultraviolet electroluminescence from ZnO rod homojunction diode [Текст] / X. W. Sun, B. Ling, J. L. Zhao et al. // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – P. 133124.

214. Park, T. K. Electroluminescence emission from light emitting well/n-GaN [Текст] / T. K. Park, Y. S. Chen // Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98. – P. 251111.

215. Mandalapu, L. J. Ultraviolet emission from Sb-doped p-type ZnO based heterojunction light-emitting diodes [Текст] / L. J. Mandalapu, Z. Yang, S. Chu et al. // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – P. 122101.

216. Nakahara, K. Nitrogen doped Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/ZnO single ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates [Текст] / K. Nakahara, S. Akasaka // Applied Physics Letters. – 2010. – V. 97. – P. 013501.

217. Chu, S. Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si [Текст] / S. Chu, M. Olmedo, Z. Yuji et al. // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 40. – P. 3798.

218. Chu, S. Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires [Текст] / S. Chu, G. P. Wang, W. H. Zhon et al. // Nature Nanotechnology. – 2011. – V. 6. – P. 506.

219. Ryn, R. Y. ZnO devices photodiodes and p-type field effect [Текст] / R. Y. Ryn, T. S. Lee // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 87. – P. 133504.

220. Dietl, T. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende. magnetic semiconductors [Текст] / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsu-kura et al. // Science. – 2000. – V. 287. – P. 1019.

221. Pan, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films [Текст] / F. Pan, C. Song // Materials Science and Engineering. R. – 2008. – V. 62. – P. 1.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Физико-химические свойства металлооксидных полупроводников	4
1.1. Диоксид олова	4
1.1.1. Кристаллическая структура SnO <sub>2</sub>	4
1.1.2. Зонная структура SnO <sub>2</sub>	10
1.1.3. Энергетический спектр уровней дефектов в SnO <sub>2</sub>	14
1.1.4. Физические свойства кристаллов SnO <sub>2</sub>	15
1.1.5. Физические свойства пленок SnO <sub>2</sub>	17
1.1.6. Газочувствительные свойства пленок SnO <sub>2</sub>	23
1.1.7. Химические свойства SnO <sub>2</sub>	32
1.2. Оксид цинка	33
1.2.1. Кристаллическая структура ZnO	34
1.2.2. Зонная структура ZnO	37
1.2.3. Энергетический спектр уровней дефектов в ZnO	39
1.2.4. Физические свойства кристаллов ZnO	42
1.2.5. Физические свойства пленок ZnO	42
1.2.6. Химические свойства ZnO	53
2. Синтез и структура металлооксидных пленок	55
2.1. Золь-гель метод	55
2.2. Метод магнетронного распыления	61
2.3. Рентгеноспектральный анализ	67
2.4. Рентгенографический фазовый анализ	71
2.5. Атомно-силовая микроскопия	76
2.6. Электронная микроскопия	81
3. Электрофизические свойства металлооксидных пленок	90
3.1. Термостабилизация пленок-композитов на основе диоксида олова	90
3.2. Электрофизические параметры пленок-композитов на основе SnO <sub>2</sub>	96
3.3. Газовая чувствительность пленок-композитов на основе диоксида олова	99
3.4. Многокомпонентные наноструктурированные пленки (SnO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (ZnO) <sub>1-x</sub> (x = 0,5 – 1)	104



3.5. Электрофизические свойства пленок $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ( $x = 0 - 0,5$ ) для прозрачной электроники	113
3.6. Электрические и газосенсорные свойства нанокompозита на основе $\text{SnO}_2$ с многостенными углеродными нанотрубками	122
4. Практическое применение металлооксидов	130
4.1. Металлооксидные датчики газов	130
4.2. Прозрачная и гибкая электроника	139
4.3. Преобразователи энергии	142
4.4. Светоизлучающие структуры	146
4.5. Лазеры и фотоприемники	148
4.6. Ферромагнетизм металлооксидных пленок	151
Заключение	153
Библиографический список	154

Научное издание

Рембеза Станислав Иванович  
Рембеза Екатерина Станиславовна  
Свистова Тамара Витальевна  
Кошелева Наталья Николаевна

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПЛЕНОК

В авторской редакции

Компьютерная верстка О.А. Ивановой

Подписано к изданию 30.06.2017.

Объем данных 5,6 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический  
университет»  
394026 Воронеж, Московский просп., 14