

SUMMARY
PHOTOCONDUCTIVITY OF A [TlInSe₂]_{1-x}[Nd₂Se₃]_x SINGLE CRYSTAL
Sardarova N.S.

Keywords: *solid solutions, doping, photoconductivity, photoluminescence, impurity conductivity, IR absorption.*

In this work, compounds of the type [TlInSe₂]_{1-x}[Nd₂Se₃]_x (where A^{III} – Ga, In; X₂^{IV} – S, Se) are investigated. It has been established that alloying these compounds with rare earth elements, solid solutions have unusual physicochemical properties.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ

¹Долгий В.К., ²Волобуев В.С., ²Почтенный А.Е., ¹Барайшук С.М.

¹Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

vsnaa@tut.by

Ключевые слова: *сенсоры, механизм проводимости, тонкая пленка, прыжковая проводимость, термодесорбция.*

Исследованы электрофизические свойства тонких пленок наноструктурированного оксида индия. Структура и химический состав пленок изучались методами электронной дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Температурная зависимость проводимости этих пленок измерялась при постоянной концентрации кислорода методом циклической термодесорбции. На основе результатов исследования предложен механизм проводимости. Результаты могут быть использованы в микроэлектронных датчиках.

Введение. Развитие технологий на современном этапе делает весьма важной задачу контроля окружающей среды и эффективности управления технологическими процессами на более высоком уровне. В ее основе должны лежать газовые сенсоры, меняющие свою проводимость в результате окислительных реакций с кислородом и восстанавливающимися реагентами, к которым относятся многие газы, а также пары большого числа органических веществ. В настоящее время активно разрабатываются структуры для таких элементов органической электроники, как химические сенсоры [1], биологические сенсоры [2] и солнечные батареи [3] с улучшенными характеристиками.

Одной из нерешенных проблем химической сенсорики является создание высокочувствительных и селективных датчиков газового анализа, перспективными среди которых считаются полупроводниковые газовые сенсоры (ППГС) адсорбционного типа, выполненные по микроэлектронной групповой технологии. Перспективность ППГС обусловлена низкой материалоемкостью, хорошей воспроизводимостью параметров, миниатюрностью, исключительным удобством обработки считываемой с них информации, и возможностью их изготовления в едином комплексе интегральных и микросистемных технологий.

Из множества различных конструкций и принципов работы ППГС адсорбционного типа широкое применение на практике получили сенсоры хеморезистивного типа, принцип действия которых основан на изменении сопротивления сенсорного элемента при взаимодействии с определенным газом. При этом зависимость проводимости конденсированных пленок от концентрации адсорбированных примесей определяется механизмом электропереноса. Так, например, в тонких конденсированных пленках органических полупроводников с прыжковым механизмом проводимости, адсорбированные примеси влияют на энергию активации проводимости и на концентрацию центров локализации, которые обеспечивают электроперенос [4, 5]. В полупроводниковых пленках с зонным механизмом проводимости адсорбированные примеси, как правило, изменяют концентрацию носителей заряда, не влияя при этом на величину энергии активации проводимости.

Учитывая, что газовые сенсоры функционируют в присутствии адсорбированного кислорода, адсорбированные молекулы которого влияют на электропроводность, важно знать механизм такого влияния, включая вклад собственных электронных состояний и состояний адсорбированного кислорода в процессы электропереноса.

Использование оксида индия (In₂O₃) в качестве газочувствительных материалов сдерживается высокой квазиметаллической электропроводностью и низкой селективностью. Потенциал повышения их чувствительности и селективности растет с модификацией химического состава и структуры таких пленок, что делает актуальным исследование в этой области. Изучение влияния адсорбированного

кислорода на электрофизические свойства сенсорных пленок In_2O_3 и является целью настоящей работы.

Методика эксперимента. В качестве исследуемого материала использовались тонкие пленки In_2O_3 , толщиной 30 – 80 нм, которые были получены термическим окислением пленок индия, осажденных методом магнетронного напыления постоянного тока. Выбор данного метода обусловлен тем, что пленочная технология методом термического окисления металлического слоя позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Напыление пленок индия осуществлялось на вакуумном универсальном посту ВУП-5М. Распыление проводилось при ускоряющем напряжении 0,5 кВ, ток разряда составлял 0,15 А. Давление в процессе распыления составляло 0,1-1 Па. В качестве газа для травления использовался аргон, индиевый наконечник выступал в качестве катода. Пленки индия осаждались на монокристаллических кремниевых пластинах, покрытых диэлектрическим слоем эпитаксиального SiO_2 , Al_2O_3 и слюдой. После осаждения пленки индия были окислены в муфельной электрической печи в неизотермическом режиме: в течение 40-60 минут производился нагрев до температуры 500-600 °С, а затем отжиг в изотермическом режиме при 500 °С и 600 °С в течение 60 минут (температура и время окисления выбрано экспериментально).

Для измерения электрофизических свойств использовались либо электроды из проводящей контактной пасты, наносимые на поверхность пленки, либо встречно-штыревая система никелевых электродов, расположенная под пленкой. В качестве подложки использовалась слюда (мусковит) толщиной 10 мкм, низкая теплопроводность которой позволяет реализовывать большие градиенты температур, а высокое удельное сопротивление обеспечивает хорошую электроизоляцию.

Проводимость пленок на постоянном токе измерялась электрометром В7-57/1 (Белвар, Минск). Температурные зависимости проводимости исследовались в вакууме (10^{-2} Па) методом циклической термодесорбции [6-8], суть которого состоит в нагревании образца до некоторой температуры T_0 , после чего охлаждается, и в процессе охлаждения измеряется зависимость проводимости от абсолютной температуры, имеющая вид

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где G_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации проводимости; k – постоянная Больцмана.

Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Образец последовательно нагревался до все более высоких температур, т.е. все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного в одном и том же образце. Измеренный набор температурных зависимостей позволяет определить набор значений проводимости G (при температуре 300 К), предэкспоненциальный множитель G_0 и энергию активации проводимости E_a , соответствующие различным концентрациям адсорбированного кислорода.

Фазовая структура, морфология поверхности исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием ТЕМ Н-800 (Hitachi) и SEM S-806.

Результаты и обсуждение. Анализ электронных дифрактограмм показал, что единственной идентифицируемой кристаллической фазой в процессе окисления в оксидных пленках является кубическая фаза с поликристаллической структурой In_2O_3 . Для пленок индия характерна зернистая структура с размером частиц от 10 до 70 нм, основная часть которых (80%) приходится на интервал от 15 до 50 нм (рис.1 (а)).

Образование оксидной пленки на кремниевой подложке сопровождается уменьшением количества мелких частиц и увеличением содержания частиц большего размера, основная часть которых (~80%) находится в диапазоне 20-55 нм, причем максимум находился в диапазоне 30-35 нм (рис.1 (б)).

Рентгеновский фотоэлектронный спектр индия характеризуется наличием двух спектральных линий с энергиями связи 444,4 и 452 эВ за счет мультиплетного расщепления 3d-уровня. Химический сдвиг линии $\text{In } 3d_{5/2}$ в оксидной пленке относительно In^0 (исходные данные для средней энергии связи 443,5 эВ) составляет 0,9 эВ, что можно объяснить состоянием In^{3+} (изменение энергии связи по справочным данным составляет 0,8-1,2 эВ).

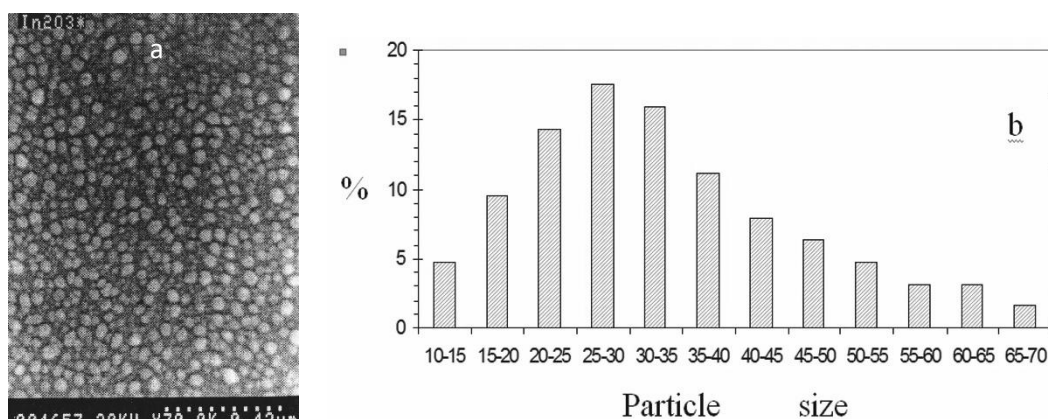


Рис. 1. Изображения СЭМ (а) и распределение по размерам (б) пленок оксидов индия на слюде

Кислородная фотоэлектронная линия показана на рис. 2. Пиковый кислород имеет ярко выраженную асимметрию, что указывает на наличие перекрывающихся пиков, различающихся по энергии, форме и интенсивности, с энергиями связи 529,95 эВ и 531,9 эВ.

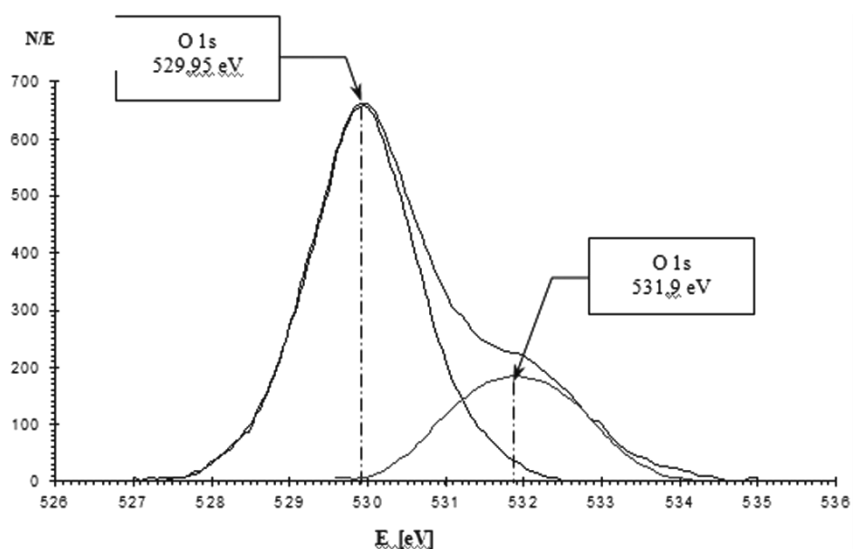


Рис.2 - РФЭС-спектры кислорода на поверхностных пленках In_2O_3

Фотоэлектронная линия 529,95 эВ имеет большую интенсивность и соответствует состоянию решетки кислорода (справочные данные для средней энергии связи O_2 в соединении In_2O_3 составляют 530 эВ и варьируются от 529,1 до 530,9 эВ). Широкая оболочка фотоэлектронных линий $\text{O } 1s$ в области 531-534,5 эВ связана с достаточно большим числом форм кислорода и его соединений, адсорбированных на поверхности. Фотоэлектронная линия с энергией связи 531,9 эВ может соответствовать поверхности адсорбированного кислорода в различных формах, а также кислорода, включенного в гидроксильную группу.

Полученные температурные зависимости проводимости (рис. 3), измеренные в вакууме при охлаждении в интервале температур от 100°C до 170°C, показывают, что по мере десорбции кислорода проводимость пленок оксида индия возрастает, а сами температурные зависимости подчиняются уравнению (1). По мере десорбции кислорода проводимость пленок оксида индия возрастает, а энергия активации проводимости практически не изменяется и составляет значение 10 meV. Следовательно, обнаруженный рост проводимости обусловлен тем, что адсорбированный кислород представляет собой центры рассеяния носителей заряда, и уменьшение его концентрации приводит к увеличению подвижности носителей заряда.

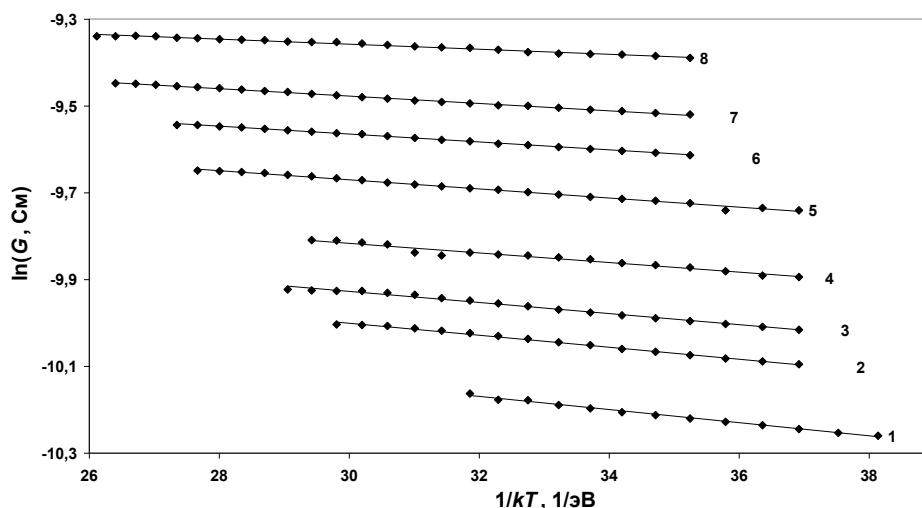


Рис. 3 – Температурные зависимости проводимости пленок In_2O_3

Заключение. Взаимодействие адсорбированных частиц с пленкой приводит к образованию различных адсорбционных состояний, влияющих на электрофизические свойства пленки. Основным видом несобственных поверхностных состояний, оказывающих сильное влияние на электрофизические параметры пленок, являются состояния, образованные хемосорбцией кислорода. Исходя из этого, одним из механизмов воздействия адсорбции газовых частиц на термоэлектрические свойства может являться изменение концентрации или зарядовой формы адсорбированного кислорода.

Полученные тонкопленочные полупроводниковые газовые сенсоры являются более удобными для использования в конструкциях газоанализаторов, так как измеряемым электрическим сигналом является электродвижущая сила, генерируемая сенсором, значение которой определяется составом окружающей газовой среды. Такие сенсоры обладают более высоким быстродействием и значительно меньшим дрейфом показаний по сравнению с резистивными сенсорами, изготовленными с применением тех же чувствительных материалов.

Исследования были поддержаны программой Министерства образования Республики Беларусь № ГР 20211250

Литература

1. Rahim A., Santos L.S.S, Barros S.B.A., Kubota L.T., Gushikem Y. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013 Vol. 177. P. 231-238.
2. Apetrei I.M., Rodrigues-Mendes M.L., Apetrei C., de Saja J.A. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013 Vol. 177. P. 138-144.
3. Takeda A., Oku T., Suzuki A., Akiyama T., Yamasaki Y. // Synthetic Metals. 2013. Vol. 177. P. 48-51.
4. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 1. С. 56–61.
5. Мисевич А. В., Почтенный А. Е., Лапо А. Н. Адсорбционно-резистивные свойства композитных пленок на основе периленовых пигментов // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. 2007. Вып. XV. С. 75–78.
6. Почтенный, А. Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках / А. Е. Почтенный. – Минск: БГТУ, 2016. – 171 с.
7. Почтенный, А. Е. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе / А. Е. Почтенный, Д. И. Сагайдак, Г. Г. Федорук, А. В. Мисевич // Физика твердого тела.– 1996.– Т. 38, № 8.– С. 2592–2601.
8. Misevich, A. V. The effect of gas adsorption on hopping conduction in metallophthalocyanines / A. V. Misevich, A. E. Pochtenny // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33, № 1/2. – P. 167–170.

XÜLASƏ
İNDİUM OKSİD NAZİK TƏBƏQƏLƏRİN ELEKTROFİZİKİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ
Dolgiy V.K., Volobuev V.S., Pochtenny A.E., Barayşuk S.M.

Açar sözlər: sensorlar, keçirici mexanizm, nazik təbəqə, hoppanma keçiriciliyi, istilik desorbsiya.

Nanostrukturulu indium oksidin nazik təbəqələrinin elektrofiziki xassələri tədqiq edilmişdir. Filmlərin quruluşu və kimyəvi tərkibi elektron difraksiyası, skan edən elektron mikroskopiyası və rentgen fotoelektron spektroskopiyası ilə öyrənilmişdir. Bu filmlərin keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı sabit oksigen konsentrasiyasında siklik termal desorbsiya ilə ölçülmüşdür. Tədqiqatın nəticələrinə əsasən, aparılması mexanizmi təklif olunur. Nəticələr mikroelektron sensorlarda istifadə edilə bilər.

SUMMARY
ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF INDIUM OXIDE THIN FILMS
Dolgiy V.K., Volobuev V.S., Pochtenny A.E., Baraishyk S.M.

Key words: sensors, conduction mechanism, thin layer, hopping conductivity, thermal desorption.

The electricophysical properties of the nanostructured indium oxide thin films were investigated. The structure and chemical composition of these films were studied by methods of electron diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy. The temperature dependence of the conductivity of these films were measured at a constant oxygen concentration by method of cyclic thermal desorption. The conduction mechanism is proposed based on the results of research. The results can be used in microelectronic sensors.

YARIMKEÇİRİCİ NANOKRİSTALLARIN ALINMA TEXNOLOGİYALARI

Qardaşbəyova N.

Naxçıvan Dövlət Universiteti, Naxçıvan, Azərbaycan
naileqardashbeyova@gmail.com

Açar sözlər: elektronika, nanotexnologiya, texnologiya, nanokristal, yarımkeçirici, atom, molekul, tranzistor, hüceyrə, konsentrasiya

Ən ümumi mənada nanotexnologiyalar, işləməsi nanostruktur, yəni ölçüsü 1-dən 100 nm-ə qədər olan sifarişli fraqmentləri ilə müəyyən edilən materialların, cihazların və texniki sistemlərin yaradılması və istifadəsini əhatə edir.

Nanotexnologiya material və cihazlara bizim üçün faydalı, çox vaxt qeyri-adi xüsusiyyətlər verən nanoölçülü strukturlar yaratmağın bir yoludur.

Yarımkeçiricilərin fiziki xassələri, ilk növbədə onlardakı kənar maddələrin idarə olunmayan atom və molekullarının (aşqarların) miqdarı ilə təyin olunur. Məhsulun istehsalı zamanı yerinə yetirilən materialın, xammalın və ya yarım fabrikanın emalı, hazırlanması, xassələrinin, formasının dəyişdirilməsi metodlarının toplusu texnologiya adlanır. Nanotexnologiyanın əsas xüsusiyyətləri ondan ibarətdir ki, qeyd olunan proseslər nanometr ölçülü miqyaslarda baş verir.

Hal-hazırda yarımkeçiricilərin alınması üçün müxtəlif texnoloji üsullardan istifadə olunur. Məqalədə bu üsullar haqqında ətraflı məlumat verilmişdir.

Bu gün təkcə fizika, kimya deyil, digər təbiət elmlərində də bu sahədə hadisələrin öyrənilməsinə böyük diqqət yetirilir. Bunu nəzərə alaraq vurğulamaq lazımdır ki, bədənimiz nəfəs alma və ya həzm kimi bir sıra "nanotexnoloji" proseslərə nümunələr təqdim edir. Məsələn, kotlet götürək. Təsəvvür edin ki, biz onu naharda ləzzətlə yedik. Kotlet qaraciyərə, böyrəklərə necə daxil olur? Ayrı-ayrı atomlara və molekullara parçalanır və qidanın bədən tərəfindən mənimsənilməsi molekulyar səviyyədədir. Nanotexnoloqlar ayrı-ayrı atomlar və molekullar səviyyəsində işlə məşğul olurlar. Kvant elektrodinamika sahəsində tədqiqatlara görə Nobel mükafatı laureatı R.P. Feynman demişdir: "Əgər təbiət milyonlar ildir atomlar və molekullar səviyyəsində işləyirsə, niyə biz bunu edə bilmirik.

Təbiətin "lotus effekti" adlanan xüsusiyyətlərindən biri var. Bu, bu çiçəyin yarpaqlarının həmişə təmiz qalması ilə bağlıdır. Yağış yağanda su damcılarını yarpaqları islatmır, sadəcə olaraq yuvarlanır, onlarla birlikdə kir hissəciklərini sürükləyir. Bu, yarpaqların səthinin quruluşu ilə izah olunur. O, hündürlüyü 65-10 mikron olan xırda qabarcıqlarla örtülmüşdür və qabarcıqların üzərində də çoxsaylı nano tükərlər var. İndi nanotexnoloqlar "lotus effekti"ndən özünü təmizləyən eynək, boya və parçalar hazırlayarkən istifadə etməyə çalışırlar.

Bəşəriyyətin uzun müddət istifadə etdiyi materialların çoxu məhz "nano-obyektlər"dir. Belə sistemlərin ən qədim nümunələrindən biri istehsal texnologiyası qədim Misirdə məlum olan metal