

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Ильин Александр Сергеевич

**Влияние освещения и поверхностного покрытия
нанокристаллов на электронные процессы в
нанокристаллическом оксиде индия**

01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
доцент П.А. Форш

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Структура нанокристаллического оксида индия.....	15
1.2 Электрические свойства нанокристаллического оксида индия.....	19
1.3 Фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия.....	27
1.4 Выводы из обзора литературы и постановка задачи.....	37
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ .	40
2.1 Изготовление и структура синтезированного нанокристаллического оксида индия.....	41
2.2 Изготовление и структура нанокристаллических In_2O_3 и композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ из коммерческих порошков.....	45
2.3 Методика исследования электрофизических свойств методом импедансной спектроскопии.....	47
2.4 Методика исследования проводимости и фотопроводимости образцов ..	49
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА АЗОТА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИНДИЯ.....	53
3.1 Изменение темновой проводимости и фотопроводимости нанокристаллического оксида индия в атмосфере диоксида азота.....	53
3.2 Влияние напряжения смещения на сенсорный отклик нанокристаллического оксида индия на диоксид азота.....	67
3.3 Влияние режима освещения на сенсорный отклик нанокристаллического оксида индия на диоксид азота.....	71
3.4 Изменение фотопроводимости нанокристаллического оксида индия при освещении видимым светом в условиях адсорбции диоксида азота.....	73

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИНДИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ	78
4.1 Температурные зависимости темновой проводимости нанокристаллических оксидов индия и цинка	78
4.2 Влияние внедрения нанокристаллов оксида цинка на электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия.....	84
4.3 Влияние водорода на проводимость и фотопроводимость композитов на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Нанокристаллический оксид индия (In_2O_3) перспективен для использования в качестве чувствительного элемента резистивных газовых сенсоров. Резистивные газовые сенсоры обладают рядом преимуществ среди оптических, электрохимических и спектроскопических сенсорных систем, так как они дешевые в изготовлении, компактные и простые в использовании. Резистивные сенсоры применяются в качестве датчиков утечки газов при их хранении и транспортировке, а также для мониторинга состояния окружающей среды и предупреждения о превышении предельно допустимой концентрации газа. Однако одним из недостатков резистивных сенсоров является то, что для обеспечения их работы чувствительный элемент сенсора должен быть нагрет до высокой температуры (обычно 400–500 °С). Это условие приводит к сравнительно большому энергопотреблению сенсора, основная часть которого идет на питание нагревательного элемента. Кроме того, сенсоры, работающие при такой высокой температуре, могут стать причиной возгорания во взрывоопасных средах. Таким образом, снижение рабочей температуры чувствительного элемента позволило бы повысить энергоэффективность резистивных газовых сенсоров и расширить сферы их применения.

Для снижения рабочей температуры резистивных газовых сенсоров возможно использовать освещение. При этом в результате взаимодействия с газом регистрируется уже изменение не темновой проводимости, а фотопроводимости. Фотопроводимость, в отличие от темновой проводимости, сильно зависит от процессов рекомбинации и генерации носителей заряда. В связи с чем изменение проводимости нанокристаллического оксида индия при взаимодействии с детектируемым газом в условиях освещения может определяться генерационно-рекомбинационными процессами. Однако до сих пор влияние адсорбции на данные процессы в нанокристаллическом оксиде индия не были изучены. В

имеющихся немногочисленных статьях, посвященных изучению чувствительности нанокристаллических оксидов металлов к детектируемым газам при освещении, процессы генерации и рекомбинации носителей заряда не рассматривались. В то же время исследования фотоэлектрических свойств нанокристаллического оксида индия с различной структурой позволит связать структурные параметры с процессами генерации и рекомбинации носителей заряда и, следовательно, установить оптимальные параметры для использования нанокристаллического оксида индия в газовых сенсорах. В данной работе проведены комплексные исследования влияния как газ-восстановителя, так и газ-окислителя на стационарную и нестационарную фотопроводимость при разных спектральных характеристиках и режимах освещения нанокристаллического оксида индия с различным размером нанокристаллов, площадью удельной поверхности, а также модифицированного нанокристаллического оксида индия.

Цель настоящей научно-квалификационной работы заключалась в установлении механизмов, определяющих фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия при взаимодействии с газами-окислителями и газами-восстановителями, а также подборе оптимальных параметров использования нанокристаллического оксида индия в газовых сенсорах, работающих при комнатной температуре в условиях подсветки.

Научная новизна. В результате проведенных в работе исследований был получен ряд новых данных по влиянию поверхностного покрытия нанокристаллов на электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия. Показано существенное различие механизмов воздействия адсорбции диоксида азота и водорода на темновую проводимость и фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. Предложена единая модель изменения фотоэлектрических свойств нанокристаллического оксида индия в условиях адсорбции газ-вос-

окислителей и газов-восстановителей при комнатной температуре. Продемонстрирована возможность детектирования водорода (H_2) и диоксида азота (NO_2) с помощью нанокристаллического оксида индия в условиях освещения видимым светом при комнатной температуре.

Положения, выносимые на защиту.

1. Фотопроводимость нанокристаллического In_2O_3 уменьшается при адсорбции молекул NO_2 . Уменьшение фотопроводимости In_2O_3 при адсорбции NO_2 связано с уменьшением времени релаксации фотопроводимости. Время релаксации фотопроводимости может уменьшаться за счет возникновения дополнительных рекомбинационных центров на границах нанокристаллов при адсорбции молекул NO_2 .
2. Зависимости сенсорного отклика нанокристаллического In_2O_3 на NO_2 от размеров нанокристаллов при освещении и в темноте различаются. Это может объясняться тем, что изменение темновой проводимости связано с изменением концентрации равновесных носителей заряда при адсорбции NO_2 , в то время как изменение фотопроводимости определяется изменением темпа рекомбинации неравновесных носителей заряда.
3. Эффект изменения фотопроводимости нанокристаллического In_2O_3 при адсорбции NO_2 обратим и может быть использован для создания газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре и освещении. Детектирования молекул NO_2 на уровне предельно-допустимой концентрации рабочей зоны может осуществляться нанокристаллическим оксидом индия с размером нанокристаллов 7–10 нм при освещении ультрафиолетовым светом 385 нм и интенсивностью 2 мВт/см².
4. Фотопроводимость нанокристаллического In_2O_3 и нанокомпозитов на основе нанокристаллических In_2O_3 и ZnO увеличивается с повышением

содержания водорода в воздухе. В то же время темновая проводимость нанокристаллического In_2O_3 практически не изменяется при добавлении водорода при комнатной температуре. Возможно детектирование водорода с помощью нанокompозита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при комнатной температуре в условиях подсветки зеленым светом (515–530 нм) на уровне значительно меньше нижнего предела взрываемости.

5. Время релаксации фотопроводимости немонотонно зависит от содержания ZnO в нанокompозите $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. При этом сенсорный отклик на водород при освещении коррелирует с временем релаксации фотопроводимости нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Эта корреляция подтверждает, что сенсорный отклик также, как и время релаксации, определяется рекомбинационными процессами, происходящими на границах нанокристаллов.

Практическая ценность данной работы. Полученные в работе результаты по влиянию структуры и адсорбции диоксида азота и водорода на электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия могут быть использованы для усовершенствования и расширения сфер применения резистивных полупроводниковых сенсоров на основе оксидов металлов.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертации, представлены в 23 докладах на профильных всероссийских и международных конференциях, среди которых Курчатовская молодежная школа (Москва, Россия, 2012-2015), 19-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Архангельск, Россия, 2013), международная молодежная научная конференция «Ломоносов» (Москва, Россия, 2013-2016), научная конференция МФТИ (Москва, Россия, 2013, 2014), международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2014,

2016), XII Российская конференция по физике полупроводников (Звенигород, Россия, 2015), Международная конференция «3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering» (Кишинев, Молдова, 2015), Международная конференция «8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics» (Кишинев, Молдова, 2016), Всероссийская научная конференция «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики» (Чебоксары, Россия, 2016, 2017), Первый российский кристаллографический конгресс (Москва, Россия, 2016), научная конференция «Ломоносовские чтения – 2017. Секция физики» (Москва, Россия, 2017).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 32 работы (8 статей в рецензируемых научных журналах и 24 публикации в сборниках тезисов докладов и трудов международных и российских конференций).

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS и RSCI:

1. A.S. Ilin, M.I. Ikim, P.A. Forsh, T. V. Belysheva, M.N. Martyshov, P.K. Kashkarov, L.I. Trakhtenberg. Green light activated hydrogen sensing of nanocrystalline composite ZnO-In₂O₃ films at room temperature// Scientific Reports. 2017. V.7. P. 12204.
2. A. Ilin, M. Martyshov, E. Forsh, P. Forsh, M. Rummyantseva, A. Abakumov, A. Gaskov, P. Kashkarov. UV effect on NO₂ sensing properties of nanocrystalline In₂O₃ // Sensors and Actuators, B: Chemical. 2016. V. 231. P. 491–496.
3. Т. В. Бельшева, М. И. Иким, А. С. Ильин, П. К. Кашкаров, М. Н. Мартышов, Y. Paltiel, Л. И. Трахтенберг, Н. П. Фантина, П. А. Форш. Особенности электрических и фотоэлектрических свойств пленок нанокристаллических оксидов индия и цинка. // Химическая физика. 2016. Т. 35. Стр. 42–48.

4. А.С. Ильин, Н.П. Фантина, М.Н. Мартышов, П.А. Форш, А.С. Чижов. Влияние квантовых точек селенида кадмия на проводимость и фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. Стр. 619–623.
5. А.С. Ильин, М.Н. Мартышов, Н.П. Фантина, П.А. Форш, Детектирование диоксида азота нанокристаллическим оксидом индия, содержащим квантовые точки селенида кадмия. // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. Т. 6. Стр. 536–540.
6. A. Ilin, E. Forsh, N. Fantina, M. Martyshov, P. Forsh, P. Kashkarov. Influence of In_2O_3 Nanocrystal Size on the Conductivity and Photoconductivity in the NO_2 Atmosphere. // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2015. V. 10. P. 680–682.
7. А.С. Ильин, Н.П. Фантина, М.Н. Мартышов, П.А. Форш, А.С. Воронцов, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашкаров. Влияние напряжения на чувствительность нанокристаллического оксида индия к диоксиду азота в условиях ультрафиолетовой подсветки. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 5. Стр. 97-102.
8. Е.А. Форш, А.С. Ильин, М.Н. Мартышов, П.А. Форш, П.К. Кашкаров. Релаксация фотопроводимости в нанокристаллическом оксиде индия. // Российские Нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 10-11. Стр. 18-21.

Иные публикации:

1. А.С. Ильин, К.А. Воронин, М.Н. Мартышов. Фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. // Сборник аннотаций работ 10-й курчатовской молодежной школы, 23-26 октября 2012, Москва, стр.71.
2. А.С. Ильин, Е.А. Форш, М.Н. Мартышов. Кинетики нарастания и спада фотопроводимости нанокристаллического оксида индия. // Материалы 19-й Всероссийской научной конференция студентов-физиков и молодых ученых, 28 марта – 4 апреля 2013, Архангельск, стр. 160.

3. А.С. Ильин, Е.А. Форш, И.А. Ситников. Изучение спектральной зависимости фотопроводимости нанокристаллического оксида индия. // Сборник тезисов докладов XX международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 8-13 апреля 2013, Москва, стр. 459-460.
4. E. Forsh, A. Ilyin, M. Martyshov, P. Forsh, P. Kashkarov. Stretched-Exponential Photoconductivity Decay in Nanocrystalline Indium Oxide. // Proceedings of 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, 18-20 April 2013, Republic of Moldova, p.281-285.
5. А.С. Ильин, И.А. Ситников, Н.П. Фантина, М.Н. Мартышов. Влияние размера кристаллов на чувствительность нанокристаллического оксида индия к диоксиду азота в условии ультрафиолетовой подсветки. // Сборник аннотаций работ 11-й курчатовской молодежной школы, 12-15 ноября 2013, Москва, стр. 70.
6. И.А. Ситников, А.С. Ильин, Н.П. Фантина, М.Н. Мартышов. Влияние адсорбции диоксида азота на фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия. // Труды 56-й научной конференции МФТИ, 25-30 ноября 2013, Москва-Долгопрудный-Жуковский, стр. 52.
7. А.С. Ильин, Н.П. Фантина, И.А. Ситников. Влияние ультрафиолетовой подсветки на изменение проводимости нанокристаллического оксида индия при адсорбции диоксида азота. // Сборник тезисов докладов XXI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», 8-13 апреля 2014, Москва, стр. 288.
8. И.А. Ситников, А.С. Ильин. Фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. // Сборник тезисов докладов XXI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по

- фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», 8-13 апреля 2014, Москва, стр. 222-223.
9. А.С. Ильин, М.Н. Мартышов, И.А. Ситников, Н.П. Фантина, П.А. Форш, П.К. Кашкаров. Детектирование диоксида азота с помощью нанокристаллического оксида индия при комнатной температуре. // Сборник трудов IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 7-10 июля 2014 года, Санкт-Петербург, стр. 331-332.
10. И.А. Ситников, А.С. Ильин, Н.П. Фантина, М.Н. Мартышов. Исследование электрофизических свойств нанокристаллического оксида индия с квантовыми точками селенида кадмия методом импедансной спектроскопии. // Труды 57-й научной конференции МФТИ с международным участием, 24-29 ноября 2014, Москва-Долгопрудный-Жуковский, стр. 32-33.
11. Н.П. Фантина, А.С. Ильин, И.А. Ситников, М.Н. Мартышов, А.С. Чижов. Влияние квантовых точек CdSe на электропроводность нанокристаллического оксида индия. // Сборник аннотаций 12-й курчатовской молодежной научной школы, 28-31 октября 2014, Москва, стр. 83.
12. А.С. Ильин, Н.П. Фантина, М.Н. Мартышов. Влияние квантовых точек селенида кадмия на спектральную фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. // Сборник тезисов докладов XXII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2015», 13-17 апреля 2015, Москва.
13. Н.П. Фантина, А.С. Ильин. Влияние квантовых точек CdSe на проводимость и фотопроводимость нанокристаллического In_2O_3 . // Сборник аннотаций 13-й курчатовской молодежной научной школы, 27-30 октября 2015, Москва

14. А.С. Ильин, М.Н. Мартышов, Н.П. Фантина, П.А. Форш, П.К. Кашкаров. Электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия с квантовыми точками CdSe// Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников, 21-25 сентября 2015, Звенигород, стр. 230.
15. A. Ilin, N. Fantina, M. Martyshov, E. Forsh and P. Kashkarov. UV Effect on NO₂ Sensing Properties of Nanocrystalline In₂O₃// Proceedings of 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, September 23-25, 2015, Moldova, Chisinau, S3-1.7.
16. Н.П. Фантина, А.С. Ильин, М.И. Иким. Исследование электрических и фотоэлектрических свойств пленок нанокристаллических оксидов индия и цинка // Сборник тезисов докладов XIII Международной научной конференции «Ломоносов-2016», 11-15 апреля 2016, Москва, том 2, стр. 290-291.
17. А.С. Ильин, М.Н. Мартышов, Н.П. Фантина, П.А. Форш, П.К. Кашкаров. Электронные процессы в металлоксидных пленках с квантовыми точками селенида кадмия. // Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 4-7 июля 2016 года, Санкт-Петербург, стр. 285-286.
18. Н.П. Фантина, А.С. Ильин, М.И. Иким, П.А. Форш, П.К. Кашкаров. Электропроводность и фотопроводимость нанокристаллических оксидов индия и цинка// Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 4-7 июля 2016 года, Санкт-Петербург, стр. 321-322.
19. P. A. Forsh, A. S. Ilin, N. P. Fantina, M. N. Martyshov, and P. K. Kahkarov, Effect of cadmium selenide quantum dots implantation on electrical and photoelectrical properties of indium oxide. // 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12 – 15 September 2016, Chisinau, Moldova, p. 206.

20. А. С. Ильин, М. Н. Мартышов, П. А. Форш, П. К. Кашкаров. Фотоэлектрические свойства композита на основе нанокристаллического оксида индия с внедренными квантовыми точками селенида кадмия. // Сборник трудов IV Всероссийской научной конференции "Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики", 29-30 сентября 2016, Чебоксары, стр. 102–106.
21. Н. П. Фантина, А. С. Ильин, В. В. Король. Сравнение и интерпретация электрических и фотоэлектрических свойств нанокристаллических оксидов индия и цинка. // Сборник аннотаций XIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы, 8-11 ноября 2016, Москва, с.171.
22. А. С. Ильин, М. Н. Мартышов, П. А. Форш, П. К. Кашкаров. Нанокристаллический оксид индия для сенсоров: структура и электронные свойства. // Сборник тезисов Первого российского кристаллографического конгресса, Москва, ВДНХ, 21-26 ноября 2016, с. 407.
23. М. Н. Мартышов, А. С. Ильин, П. А. Форш, М. И. Иким, Л. И. Трахтенберг, П. К. Кашкаров. Особенности электронного переноса в нанокристаллических оксидах индия и цинка. // Сборник тезисов докладов. Ломоносовские чтения - 2017. Секция физики. Москва, 17-26 апреля 2017, с. 49–51.
24. П. А. Форш, А. С. Ильин, М. Н. Мартышов, П. К. Кашкаров. Электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия с квантовыми точками селенида кадмия. // Сборник трудов V Всероссийской научной конференции «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики». Чебоксары, 27-28 октября 2017г., с. 26-30.

Личный вклад автора. В основу диссертации легли результаты исследований, проведенные автором в период 2012 – 2017 г. на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в проведении всех описанных в диссертационной работе экспериментов, обработке и анализе полученных результатов.

1.1 Структура нанокристаллического оксида индия

Нанокристаллический оксид индия может быть синтезирован различными методами, среди которых стоит упомянуть золь-гель метод [1–5], магнетронное напыление [6,7], химическое осаждение из газовой фазы [8,9] и другие. Существует и ряд менее распространенных методов получения нанокристаллического оксида индия. Одним из таких методов является, например, метод лазерной абляции [10,11]. Однако этот метод является гораздо более сложным, требует дорогостоящего оборудования и его проблематично использовать для образцов, которые требуется изготавливать в промышленных масштабах.

Основным и наиболее простым методом получения является золь-гель метод. Золь-гель метод состоит из нескольких основных технологических процессов, включающих приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. В качестве прекурсора обычно используют водный раствор соли $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Преимущество данного метода заключается в возможности синтеза порошков и тонких пленок нанокристаллического оксида индия с малыми размерами нанокристаллов и развитой поверхностью без использования дорогостоящего оборудования.

После приготовления золя оксида индия его отжигают. Температура отжига обычно находится в диапазоне от 300 °С до 900 °С. При меньшей температуре еще не происходит кристаллизация оксида [4,12]. После отжига при температуре 300 °С размер кристаллитов может быть от 6 до 25 нм в зависимости от особенностей синтеза [4,12,13]. С увеличением температуры отжига размер кристаллитов увеличивается и при температуре отжига 800–900 °С приближаться к 60–80 нм [4,14,15]. При более высокой температуре

отжига размер кристаллитов не увеличивается, но происходит их слипание и уменьшение площади удельной поверхности [4].

Нанокристаллический оксид индия в общем случае представляет собой пористую структуру, состоящую из кристаллитов нанометрового размера. Для наглядности на рис. 1.1 приведено изображение пленки нанокристаллического оксида индия, полученной золь-гель методом. Основными параметрами, характеризующими пленки нанокристаллического оксида индия, являются форма кристаллитов, их размеры и площадь удельной поверхности. Для определения структуры пленок часто используют методы электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Определение площади удельной поверхности обычно производят с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра-Эммета-Теллера).

Кристаллиты обычно имеют форму, близкую к сферической (рис. 1.1). С помощью методов сканирующей и просвечивающей микроскопии, а также рентгеновской дифракции определяют форму и размеры кристаллитов. При этом размеры, определенные с помощью данных рентгеновской дифракции, могут оказаться меньше значений размеров, определенных методом электронной микроскопии [4,13]. По мнению авторов работ, это наблюдается при спекании маленьких кристаллитов в кластеры.

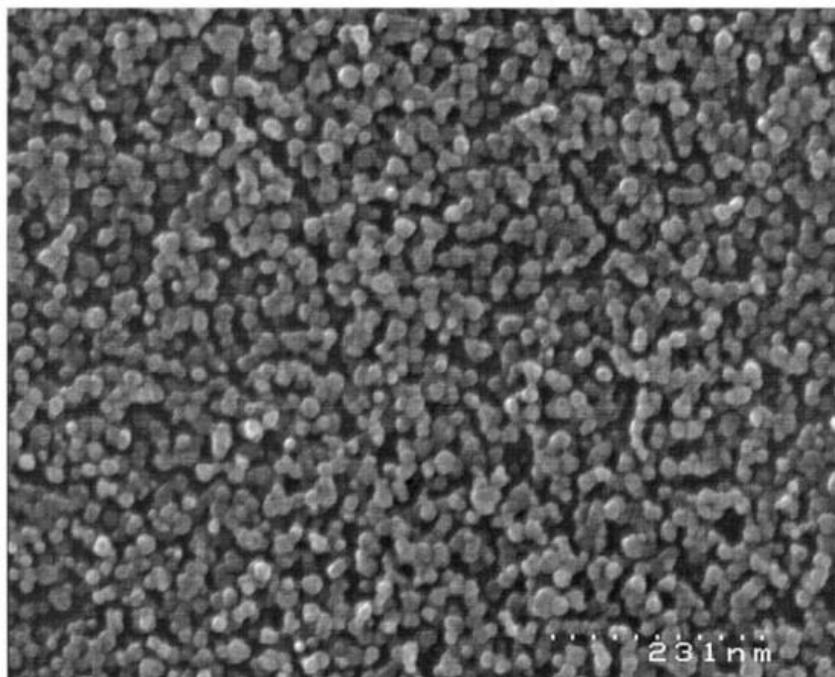


Рис. 1.1. Изображение нанокристаллического оксида индия, полученное методом сканирующей электронной микроскопии [3].

Согласно данным, полученным методами электронной дифракции, структура кристаллитов нанокристаллического оксида не отличается от структуры кристаллического оксида индия [3,12–14]. Структура кристаллического оксида индия была исследована подробно во многих работах [16–21]. Вообще, согласно теоретическим расчетам, кристалл оксида индия может иметь 3 полиморфные модификации. Экспериментально были найдены только 2 модификации. В подавляющем большинстве случаев оксид индия кристаллизуется в кубическую структуру типа биксбиит. Элементарная ячейка этой структуры представлена на рис. 1.2 и состоит из 80 атомов (32 атома индия и 48 атомов кислорода) [18,22]. При этом индий в ячейке присутствует в двух разных состояниях с различной симметрией – так называемое состояние In-b (8 атомов на ячейку) и состояние In-d (24 атома на ячейку). Так элементарную ячейку оксида индия можно разбить на несколько подрешеток, представляющих собой деформированные кубы, внутри которых находятся атомы индия, а в вершинах располагаются атомы кислорода. В подрешетках одного типа не заняты две противоположные

вершины куба, лежащих на одной диагонали куба (подрешетки 8b, рис. 1.2b), а в подрешетках не заняты две вершины, лежащие на диагонали грани куба (подрешетки 24d, рис. 1.2b) другого типа атомы индия располагаются на диагонали грани куба, являются несимметричными (атомы In-d).

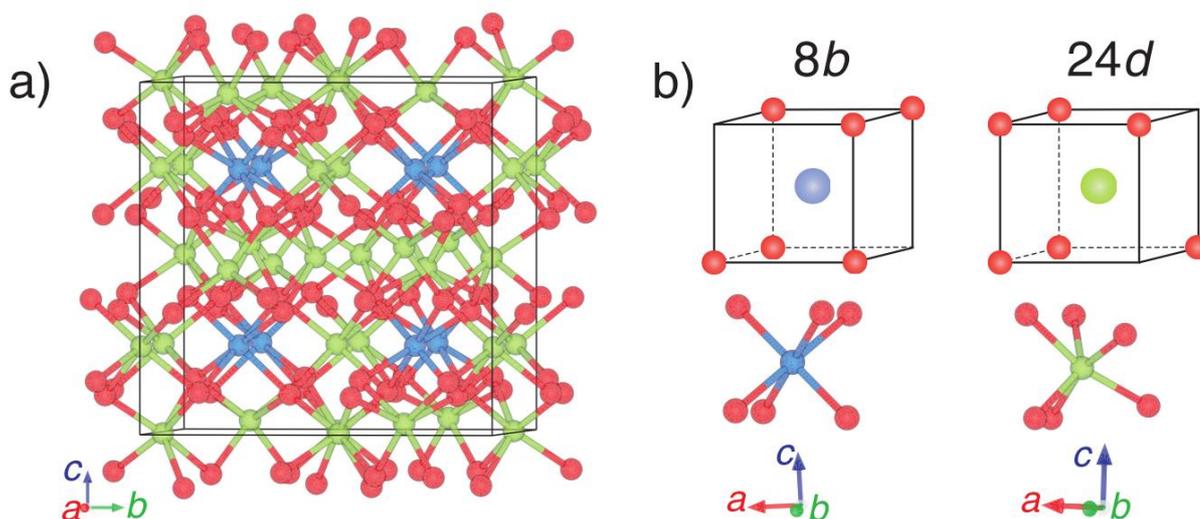


Рис. 1.2. Структура кристалла оксида индия типа биксбиит (а) и подрешеток с различными положениями кислорода (б) [22]

Дефектами в оксиде индия могут быть вакансии кислорода и индия, а также междоузельные атомы индия. Энергии образования этих дефектов рассчитывались из первых принципов [23–26]. Энергия образования междоузельного атома индия очень велика и поэтому его содержание в оксиде индия пренебрежимо мало. Энергия образования вакансий кислорода самая низкая среди остальных дефектов, однако исследователи расходятся во мнении относительно ее величины. Энергетическое положение уровней, создаваемых вакансиями кислорода, будет обсуждаться ниже. Вакансии кислорода могут быть в трех зарядовых состояниях – нейтральном, однократно заряженном (1+) и двукратно заряженном (2+). При этом стабильными являются только нейтральная и двукратно заряженная вакансия кислорода. Энергия образования кислородных вакансий может уменьшаться вблизи поверхности, как показано в [27].

Вакансии индия являются глубокими акцепторами и могут захватывать до трех электронов. Энергия образования этих вакансий достаточно высокая и их образование становится возможным, когда оксид индия становится сильно вырожденным полупроводником (при высоком уровне легирования). Поэтому в невырожденном оксиде индия концентрация вакансий индия, как и концентрация междоузельных атомов индия, пренебрежимо мала [26,28].

1.2 Электрические свойства нанокристаллического оксида индия

Как было отмечено в 1-м пункте, основными дефектами в оксиде индия являются вакансии кислорода, которые являются донорами. Энергетическое положение кислородных вакансий рассчитывалась из первых принципов в работах [23–25,27]. Результаты расчетов сильно отличаются между собой. Согласно одним расчетам [23,24,29], кислородные вакансии являются глубокими донорами, которые не могут давать существенный вклад в проводимость оксида индия. Их положение по разным оценкам находится на 0.2–1 эВ ниже дна зоны проводимости. Согласно другим расчетам [25], кислородные вакансии являются мелкими донорами, которые сильно увеличивают концентрацию свободных электронов в бескислородной среде.

Проводимость нанокристаллического оксида индия зависит от содержания кислорода в окружающей среде. Особенно сильно это проявляется при повышенных температурах. De Wit показал (рис. 1.3), что при температуре выше 500 °С проводимость оксида индия зависит от парциального давления кислорода в среде по степенному закону [30,31]

$$\sigma \sim p(O_2)^{-a}.$$

На монокристаллическом и поликристаллическом оксиде индия было показано, что уменьшение проводимости при увеличении парциального давления кислорода сопровождается уменьшением концентрации свободных электронов и увеличением их подвижности [32]. Ученые пришли к выводу,

что увеличение парциального давления кислорода в среде приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий оксида индия, находящегося при температуре выше 500 °С.

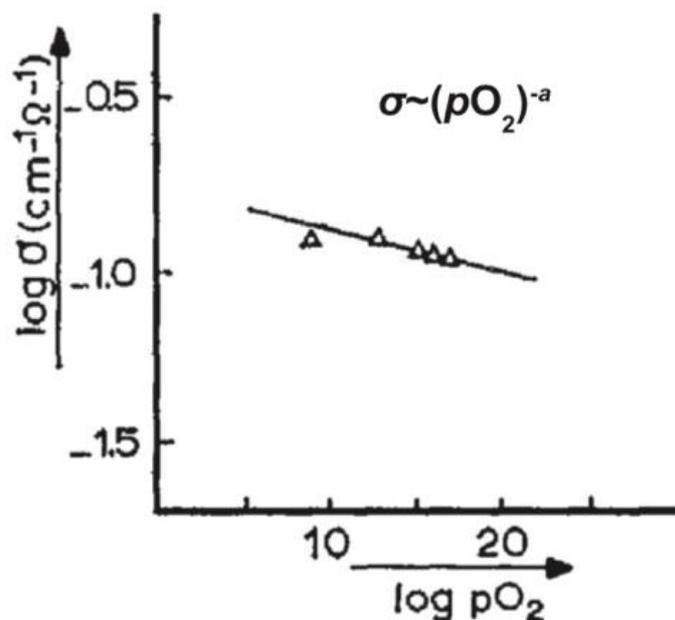


Рис. 1.3. Зависимость проводимости поликристаллического оксида индия от парциального давления кислорода в камере [30].

Проводимость зависит от концентрации кислорода в окружающей среде и при температурах меньше 500 °С. Однако механизм влияния кислорода на проводимость оксида индия при более низких температурах считается другим [31,33]. Изменение проводимости в атмосфере кислорода при более низких температурах связывают с взаимодействием кислорода с поверхностью оксида индия. Если при температурах выше 500 °С кислород уменьшает концентрацию вакансий кислорода в оксиде индия, то при температурах ниже 500 °С изменяется концентрация хемосорбированного на поверхности кислорода. В атмосфере кислорода на поверхности оксида металла происходит хемосорбция кислорода, причем при температурах приблизительно до 150 °С кислород адсорбируется в молекулярном виде (O_2), а при более высоких температурах – в атомарном виде (O). Процесс

хемосорбции можно описать следующим образом [34]. Сначала атмосферный кислород адсорбируется на поверхность и создает акцепторный уровень. Потом электрон из зоны проводимости, достигший поверхности, захватывается на этот уровень и ионизирует адсорбированный кислород. Захват электрона на адсорбированный кислород сопровождается истощением приповерхностного слоя оксида металла и изгибом энергетических зон вблизи поверхности (рис. 1.4). С увеличением концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности оксида металла создается потенциальный барьер для электронов, препятствующий дальнейшей хемосорбции кислорода.

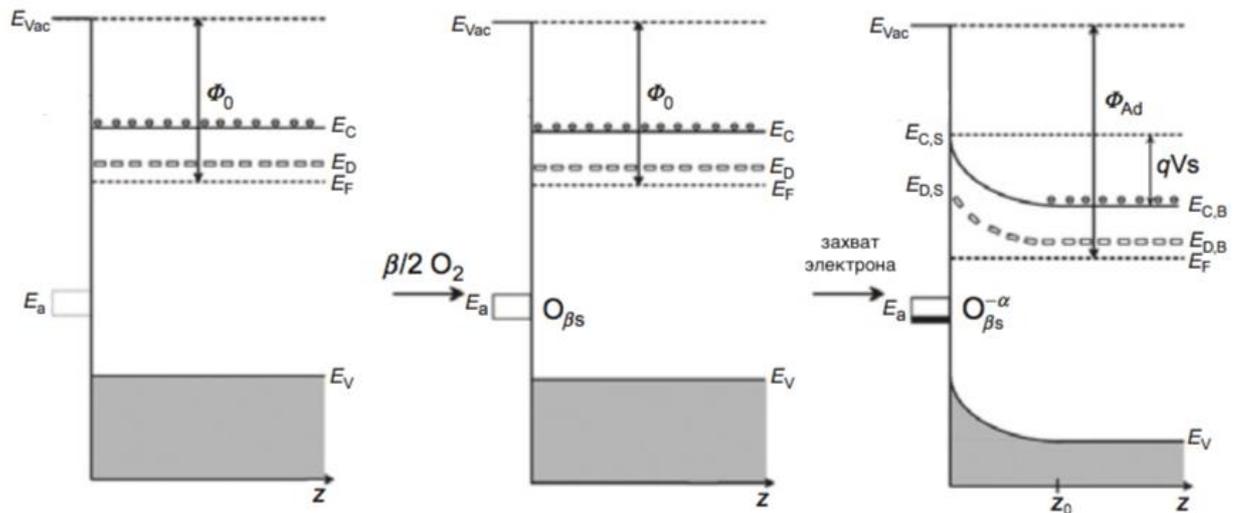


Рис. 1.4 Схема изгиба энергетических зон оксида индия n-типа при хемосорбции кислорода: изначально зоны плоские, потом в атмосфере кислорода происходит адсорбция кислорода, следом за которой происходит захват электрона из зоны проводимости [34]

Влияние концентрации хемосорбированного кислорода на проводимость можно проследить, исследовав зависимость проводимости от размеров кристаллитов. Размер кристаллитов определяет площадь удельной поверхности оксида индия. С увеличением площади удельной поверхности увеличивается концентрация хемосорбированного кислорода. Зависимость

проводимости поликристаллического оксида индия от размеров кристаллитов исследовали в работах [4,35–37].

Yuan исследовал зависимость сопротивления, подвижности и концентрации электронов для нанокристаллических пленок оксида индия, отожженных при разных температурах в диапазоне от 200 до 500 °С [36]. Отжиг проводился как в вакууме, так и на воздухе. Монотонная зависимость сопротивления от температуры отжига была обнаружена для образцов, отожженных в вакууме. Уменьшение сопротивления с увеличением температуры отжига авторы связывают с увеличением концентрации кислородных вакансий, однако увеличение подвижности они связывают с уменьшением рассеяния на границах. Авторы оценили подвижность по моделям рассеяния на заряженных центрах, которыми, по мнению авторов, могли бы являться кислородные вакансии, и модели рассеяния на межкристаллитных барьерах. Более точное совпадение произошло между экспериментальными данными и результатам расчета по модели рассеяния на потенциальных барьерах.

Prathap исследовал влияние температуры подложки на проводимость пленок оксида индия, полученных методом спрей-пиролиза [37]. При увеличении температуры подложки с 250 до 400 °С размеры кристаллитов увеличивались с 20 нм до 80 нм. С увеличением размеров кристаллитов увеличивается концентрация и подвижность свободных электронов. Это увеличение авторы связывают с уменьшением напряжений в пленке между кристаллитами, уменьшением площади межкристаллитных границ пленок и упорядочиванием кристаллитов вдоль определенного направления. Подвижность пленок активационно зависит от температуры в диапазоне 0–200 °С. После отжига в вакууме при 500 °С энергия активации уменьшается с 68 мэВ до 44 мэВ. Авторы предполагают, что энергия активации подвижности определяет величину потенциального барьера на границах кристаллитов, а уменьшение потенциального барьера при отжиге в вакууме

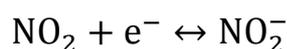
происходит за счет десорбции хемосорбированного на поверхности кислорода.

В атмосфере диоксида азота (NO_2) проводимость оксида индия уменьшается. Величину изменения проводимости обычно характеризуют сенсорным откликом $S(\text{NO}_2)$, который определяется как отношение проводимости оксида индия в атмосфере воздуха без диоксида азота σ к проводимости в атмосфере воздуха с диоксидом азота $\sigma(\text{NO}_2)$.

$$S(\text{NO}_2) = \frac{\sigma}{\sigma(\text{NO}_2)}.$$

Обычно отклик оксида индия на диоксид азота измеряют при температурах выше 100°C , так как при более низких температурах проводимость после взаимодействия оксида индия с диоксидом азота изменяется необратимо, и после удаления диоксида азота из атмосферы не восстанавливается.

Механизм изменения проводимости оксида индия при взаимодействии с NO_2 практически такой же, как и при взаимодействии с кислородом. Молекула NO_2 также адсорбируется на поверхности оксида металла и может захватить свободный электрон:



В результате при взаимодействии с диоксидом азота проводимость оксида также снижается.

Надо отметить, что хемосорбция NO_2 не требует нагрева для активации процесса и легко протекает даже при комнатной температуре. На рисунке 1.4 показано, как изменяется сопротивление нанокристаллического оксида индия при периодическом напуске воздуха с разной концентрацией диоксида азота в диапазоне от 100 до 1000 ppb в темноте при комнатной температуре [38]. Между напусками оксид индия обдувался чистым воздухом, не содержащим диоксид азота. Видно, что сопротивление растет при появлении диоксида азота в воздухе, причем чем выше концентрация диоксида азота, тем сильнее увеличивается сопротивление. При обдуве чистым воздухом сопротивление

практически не меняется. Десорбция NO_2 при комнатной температуре протекает очень медленно, что выражается долгим восстановлением сопротивления оксида индия после взаимодействия с диоксидом азота. Это обусловлено прочной связью, которая устанавливается между адсорбированными молекулами NO_2 с поверхностью оксида индия [39].

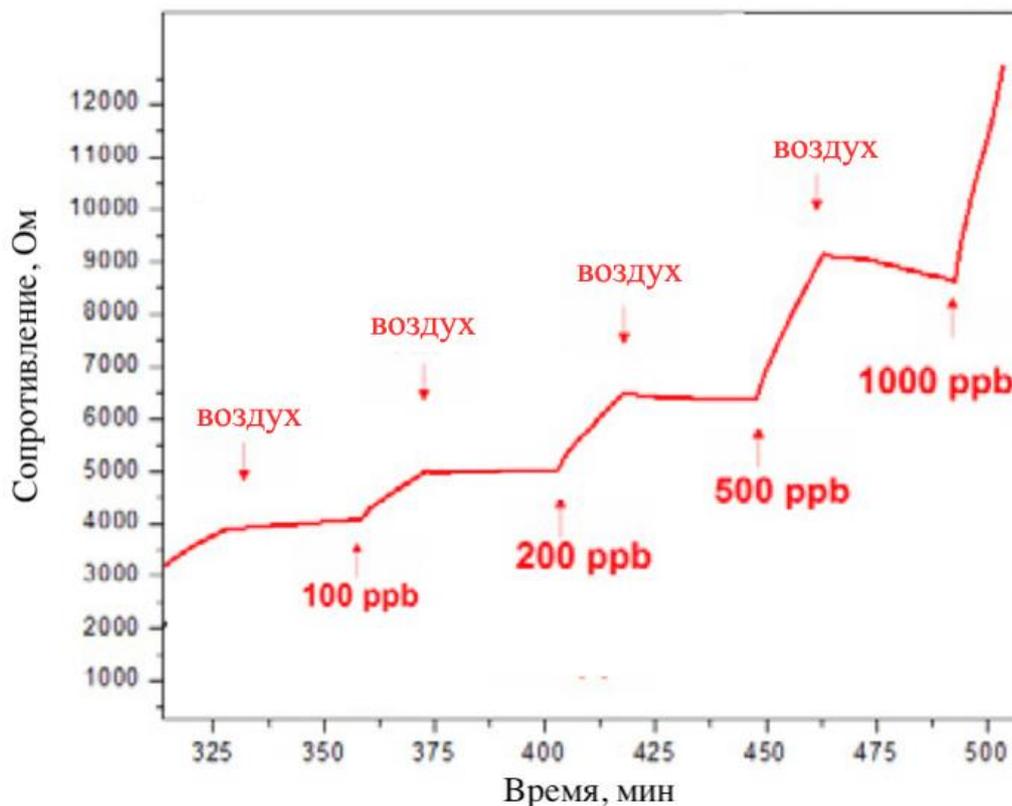
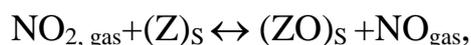


Рис. 1.5. Изменение сопротивления нанокристаллического оксида индия при периодическом напуске разных концентраций диоксида азота при комнатной температуре [38]

В статье [40] авторы полагают, что хемосорбция диоксида азота описывается следующим уравнением реакции



где $\text{NO}_{2, \text{gas}}$ – молекула диоксида азота в газовой фазе, $(\text{Z})_s$ обозначает центр хемосорбции на поверхности оксида индия, $(\text{ZO})_s$ обозначает центр хемосорбции на поверхности оксида индия с хемосорбированным кислородом, а NO_{gas} – молекула оксида азота в газовой фазе. Авторы [40]

считают, что центром хемосорбции может быть $(Z)_S$ как вакансия кислорода V_O , так и анион In^{3+} , расположенные на поверхности оксида индия. Авторы [41] также придерживаются мнения, что центрами хемосорбции являются вакансии кислорода.

При добавлении водорода в окружающую среду проводимость оксида индия увеличивается. При комнатной температуре это влияние водорода на проводимость оксида индия ничтожно, а заметное влияние проявляется при температурах выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ [42,43]. Сенсорный отклик оксида индия на водород определяется как отношение проводимости в атмосфере с детектируемым содержанием водорода к проводимости в атмосфере чистого воздуха. Сенсорный отклик немонотонно зависит от температуры оксида индия и имеет широкий максимум при температуре вблизи $300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$ [42,43].

Механизм взаимодействия оксида индия с водородом несколько отличается от механизмов взаимодействия с кислородом и диоксидом азота. Механизм взаимодействия оксида индия с водородом считают таким же, как и механизм взаимодействия водорода с остальными оксидами металлов п-типа [44]. Молекулы водорода при адсорбции взаимодействуют с хемосорбированным кислородом. Этот процесс, в зависимости от температуры и состояния поверхности оксида металла, может происходить при первоначальной диссоциации молекулы H_2 на атомы или без диссоциации [45,46] :



При взаимодействии оксида индия с водородом концентрация хемосорбированного на поверхности кислорода уменьшается, а освобожденные электроны могут перейти в зону проводимости и увеличить проводимость.

Использование композитов на основе оксидов разных металлов позволяет увеличить сенсорный отклик к газам-восстановителям [43,47–51].

В частности, композиты на основе оксидов индия и цинка проявляют бóльший сенсорный отклик к водороду, чем чистый оксид индия [43,50,51]. Однозначного объяснения факта увеличения сенсорного отклика при внедрении оксида цинка в оксид индия до сих пор не предложено. Это может быть связано с тем, что на сенсорный отклик влияет множество разных факторов. Модификация оксида индия оксидом цинка может изменять концентрацию носителей зарядов, создавать гетеропереход, на котором электроны и дырки пространственно разделяются, и изменять концентрацию и типы поверхностных дефектов. Изменение поверхности оксида индия при внедрении оксида цинка может изменять химические и физические свойства нанокристаллического полупроводника, например, энергию адсорбции и десорбции различных молекул на поверхности, каталитическую активность в диссоциации молекул кислорода и т.д. [52]. Так, авторы работ [43,53,54] показали, что небольшие количества цинка (до 5%) могут замещать атомы индия в кристаллической решетке оксида индия. Согласно теоретическим исследованиям, замещение ионов одного металла ионами другого металла в кристаллической решетке может приводить к появлению новых дефектов, которые увеличивают способность композита к адсорбции кислорода и других молекул [55,56]. Кроме того, по предположению авторов [42,43], адсорбция кислорода и реакции кислорода с водородом, обуславливающие изменение проводимости композита в атмосфере водорода, могут проходить быстрее вблизи контактов между оксидами индия и цинка, чем на границе одного из этих материалов.

1.3 Фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия

Величина фотопроводимости полупроводника определяется темпами генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда. Для генерации большой концентрации неравновесных носителей заряда проще всего использовать освещение с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны. Для нанокристаллического оксида индия ширина запрещенной зоны долгое время считалась равной 3.6 эВ [32,57]. Однако недавние экспериментальные исследования и теоретические расчеты показали, что оксид индия является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.7-2.8 эВ [58–62]. Резкое увеличение фотопроводимости происходит при достижении энергии световых квантов ширины запрещенной зоны, когда при поглощении кванта света наблюдаются межзонные переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости. Однако фотопроводимость может наблюдаться и при освещении оксида индия светом с энергией квантов меньше ширины запрещенной зоны, обусловленная ионизацией дефектов, локализованных в запрещенной зоне.

Стационарная фотопроводимость нанокристаллического оксида индия при освещении ультрафиолетовым светом (от 380 нм и менее) на несколько порядков превышает темновую проводимость и составляет порядка $100 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [63–66]. Значение стационарной фотопроводимости может быть в несколько раз больше или меньше, в зависимости от структуры нанокристаллического оксида индия (размеров нанокристаллов, их аггломерации, площади удельной поверхности) и может несколько зависеть от интенсивности освещения. Однако в статье [64] авторы утверждают, что в диапазоне интенсивностей от 1 до 200 мВт/см^2 значение стационарной фотопроводимости при освещении ультрафиолетовым светом не меняется, а изменяется только время, за которое стационарная фотопроводимость достигается после начала освещения. Исследования фотопроводимости при

освещении видимым светом (с длиной волны более 450 нм) в литературе не встречаются, так как многие пишут, что оксид индия нечувствителен к такому свету [64].

Время, за которое фотопроводимость достигает стационарного значения с момента начала освещения, может достигать нескольких часов или даже суток. Кинетики нарастания и спада фотопроводимости, а также значение стационарной фотопроводимости сильно зависят от состава окружающей среды. В вакууме кинетики фотопроводимости замедляются, а величина фотопроводимости увеличивается [63,64]. Также замедление кинетик фотопроводимости наблюдалось в атмосфере аргона и азота [67,68]. Качественных отличий в проявлении долговременных кинетик фотопроводимости различных оксидов металлов (будем для определенности говорить только об оксидах индия, цинка и олова, как наиболее изученных) выявлено не было.

Нужно отметить, что явление долговременной релаксации фотопроводимости не является свойственным только для оксидов металлов. В обзоре [69] Шейнкман и Шик собрали сведения о разных полупроводниках, в которых наблюдалось явление долговременной релаксации. Однако, долговременные кинетики фотопроводимости в оксидах металлов в подавляющем большинстве работ связывают с влиянием освещения на процессы адсорбции и десорбции кислорода (или других молекул) на поверхности или в объеме оксидов металлов [12,63,64,67,70–74].

На настоящий момент нет однозначного объяснения долговременных кинетик фотопроводимости оксидов металлов. Отметим, что большинство исследований эффекта долговременных кинетик проведено на оксиде цинка. В литературе предлагают несколько объяснений этому эффекту, так или иначе связанных с адсорбцией и десорбцией кислорода. Перечислим основные из предлагаемых объяснений.

1) Долговременная релаксация определяется длительной диффузией кислорода. Описание этого механизма можно встретить, например, в статьях [63,64,67,70]

2) Долговременная релаксация имеет место из-за длительного процесса туннелирования электрона, захваченного адсорбированной молекулой на поверхности (обычно молекулой кислорода) [12,71].

3) Долговременная релаксация наблюдается из-за замедленной рекомбинации неравновесных электронов. При освещении кислородная вакансия также захватывает 2 фотовозбужденные неравновесные дырки, что приводит не только к пространственному разделению электронов и дырок, а также к искажению кристаллической решетки [72–74]. Таким образом, в темноте именно перестроение решетки из разупорядоченного вида вдобавок к медленной рекомбинации неравновесного электрона с захваченной на вакансию дыркой приводит к долговременной релаксации фотопроводимости.

При описании долговременных кинетик фотопроводимости ученые сходятся в том, что ультрафиолетовое освещение оксидов металлов приводит к десорбции кислорода. Большинство ученых считают, что десорбируются адсорбированные на поверхности ионы кислорода (при температуре ниже 200 °С на поверхности адсорбированы ионы O_2^-). Некоторые ученые считают, что под действием ультрафиолетового освещения может разрываться связь металла с кислородом в кристалле (в случае оксида индия, разрывается связь In-O), однако большинство ученых считают, что эта связь слишком сильная, чтобы быть разорванной с помощью ультрафиолетового света с квантом 3-4 эВ.

При изменении состава окружающей среды изменяется и стационарная фотопроводимость оксидов металлов. При комнатной температуре стационарная фотопроводимость может сильно изменяться в присутствии газов-окислителей, таких как озон и диоксид азота, тогда как влияние газов-восстановителей на стационарную фотопроводимость исследовано крайне

слабо. Скорее всего, отсутствие исследований влияния газов-восстановителей на стационарную фотопроводимость оксидов металлов связано с тем, что газы-восстановители при комнатной температуре не влияют на темновую проводимость оксидов металлов, тогда как влияние газов-окислителей на темновую проводимость довольно сильное, как было описано в предыдущем параграфе. Надо заметить, что среди остальных оксидов, таких как оксиды цинка и олова, влияние состава окружающей среды на фотопроводимость оксида индия изучено меньше всего.

Изменение фотопроводимости как в атмосфере озона, так и в атмосфере диоксида азота объясняют процессами, которые используют при объяснении изменения темновой проводимости при этой температуре (в случае, когда оксид индия не освещается). В атмосфере диоксида азота молекулы газа адсорбируются на поверхности оксида индия и захватывают электрон из зоны проводимости, что приводит к уменьшению концентрации свободных электронов и уменьшению фотопроводимости. Различие в случаях, когда оксид индия находится при освещении и в темноте при комнатной температуре заключается в основном в том, что при освещении проводимость восстанавливается до своего первоначального значения, тогда как в темноте оксид индия остается в состоянии с низкой проводимостью.

Таким образом, до сих пор не установлено, за счет каких процессов изменяется фотопроводимость нанокристаллического оксида индия в атмосфере диоксида азота. Часто изменение проводимости при освещении описывают теми же процессами, что и изменение темновой проводимости. При этом не учитывают, что фотопроводимость создается неравновесными носителями заряда, концентрация которых определяется процессами генерации и рекомбинации.

Сенсорный отклик нанокристаллического оксида индия в темноте сильно зависит от размеров нанокристаллов и площади удельной поверхности, как было показано в предыдущем пункте. Причем уменьшение нанокристаллов не всегда однозначно приводит к увеличению сенсорного

отклика. Исследованиям сенсорного отклика при освещении от размеров нанокристаллов оксида индия в литературе посвящено крайне мало внимания. Возможно, это связано с тем, что описание механизма сенсорного отклика при освещении часто не отличается от описания механизма сенсорного отклика в темноте. При этом надо отметить, что в статьях не наблюдалось эффекта уменьшения сенсорного отклика при освещении с уменьшением размеров нанокристаллов, который наблюдается в темноте. Так, Ch. Wang с коллегами исследовали, как влияет уменьшение размеров кристаллов нанокристаллического оксида индия на сенсорный отклик на озон при освещении ультрафиолетовым светом [65]. На рисунке 1.6 представлена полученная зависимость. При уменьшении размеров нанокристаллов с 33 нм до 7 нм видно сильно нелинейное увеличение сенсорного отклика на озон. Авторы также изготовили нанокристаллический оксид индия с меньшими размерами нанокристаллов (около 3 нм), однако измерить их проводимость и сенсорный отклик не смогли, так как проводимость оказалась очень низкой. Однако сравнения сенсорного отклика в темноте при рабочей температуре и при освещении при комнатной температуре проведено не было. В литературе также не было проведено детальных исследований различия во влиянии различных параметров структуры нанокристаллического оксида индия на сенсорный сигнал при освещении.

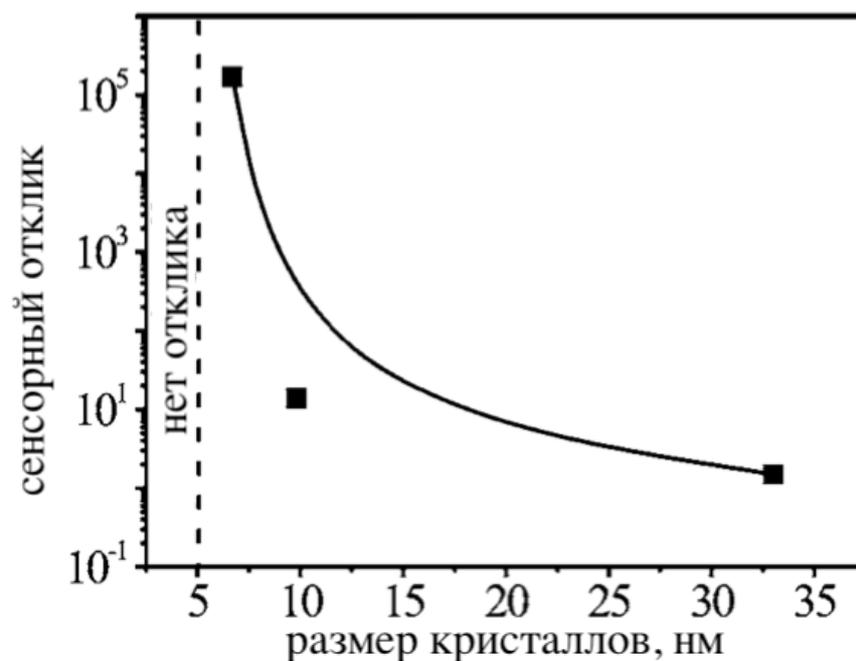


Рис. 1.6. Зависимость сенсорного отклика нанокристаллического оксида индия на озон от размеров нанокристаллов при освещении ультрафиолетовым светом [65].

Несмотря на то, что сенсорный отклик нанокристаллических оксидов металлов на газы-окислители (главным образом, озон) исследуется довольно активно, мало исследований посвящено вопросу создания газовых сенсоров, работающих при постоянной подсветке. Часто в статьях, где исследуется возможность детектирования газов с помощью оксидов металлов при помощи подсветки, используются режимы детектирования, непригодные для использования в реальных устройствах (газовых сенсорах). К примеру, восстановление оксида металла после взаимодействия с газом могут проводить в вакууме [7,66,75] или при нагреве [76–78]. Понятно, что организация вакуума для восстановления реальных датчиков сильно проблематична. Или часто восстановление оксида металла проводят при освещении ультрафиолетовым светом, тогда как в момент напуска детектируемого газа в камеру с оксидом металла ультрафиолетовое освещение выключается. Однако надо понимать, что при таком режиме измерения сенсорного отклика, когда оксид металла выходит в рабочее

состояние при освещении ультрафиолетовым светом, а при начале взаимодействия с газом-окислителем освещение выключается, сенсорный отклик получается сильно завышенным. Происходит эта переоценка сенсорного отклика из-за того, что в промежуток времени, когда напускается детектируемый газ, проводимость падает не только из-за взаимодействия оксида металла с газом, а также и из-за релаксации фотопроводимости. Очевидно, что для реального датчика эти режимы измерения неприменимы.

До настоящего времени не было проведено исследований по влиянию газов-восстановителей на фотопроводимость нанокристаллического оксида индия при комнатной температуре. Такие исследования в крайне небольшом количестве проводились на других более изученных оксидах металлов, таких как оксиды олова и цинка. Надо отметить, что возможность фотоактивации сенсорного отклика оксидов металлов на газы-восстановители отметили и начали исследовать только в 2000-х годах и модели фотоактивации сенсорного отклика развиты довольно слабо.

Было обнаружено, что при комнатной температуре проводимость оксида цинка при освещении в среде в водородом увеличивается, тогда как темновая проводимость практически не зависит от содержания водорода в окружающей среде [79–83]. На рисунке 1.7 показан сенсорный отклик пленок и нанонитей оксида цинка при периодическом напуске водорода в условии ультрафиолетового освещения и без освещения. Видно, что в темноте пленки оксида индия практически нечувствительны к водороду (зависимость а), чувствительность же нанонитей оксида цинка к водороду крайне мала (зависимость б). В условиях освещения ультрафиолетовым светом сенсорный отклик пленок и нанонитей оксида цинка к водороду возрастает (зависимости с и d, соответственно).

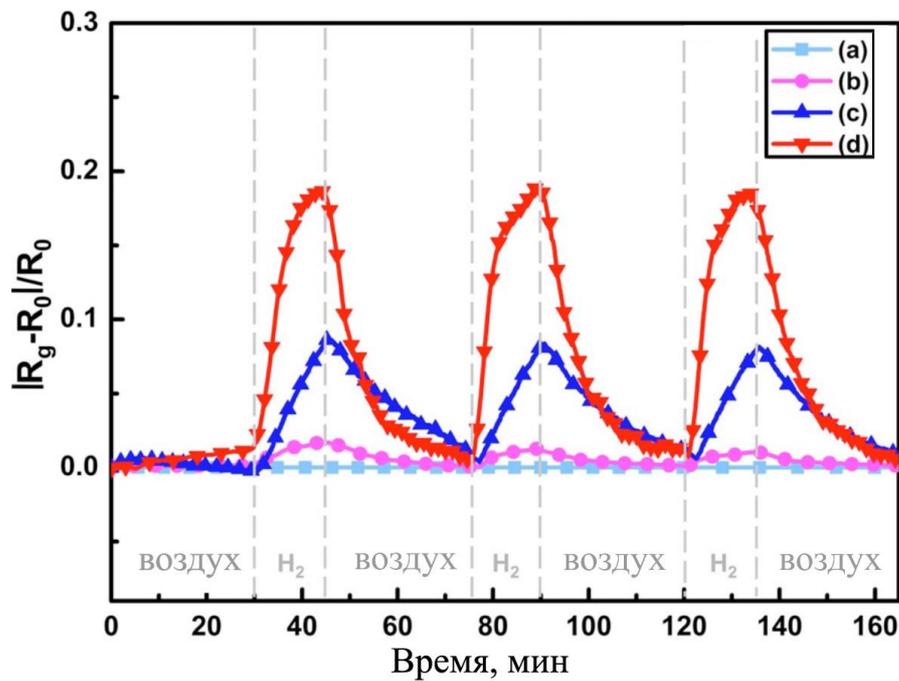


Рис. 1.7 Зависимость сенсорного отклика от времени при периодическом напуске водорода в концентрации 100 ppm [82].

Авторы работы [82] (S. Fan, A. Srivastava и V. David) предложили объяснение фотоактивации сенсорного отклика оксида цинка на водород. Этим объяснением пользуются и авторы последующих работ по фотоактивации сенсорного отклика оксидов металлов на газы-восстановители (например, в статьях [79–81]). Схематично предложенный механизм представлен на рис. 1.8.

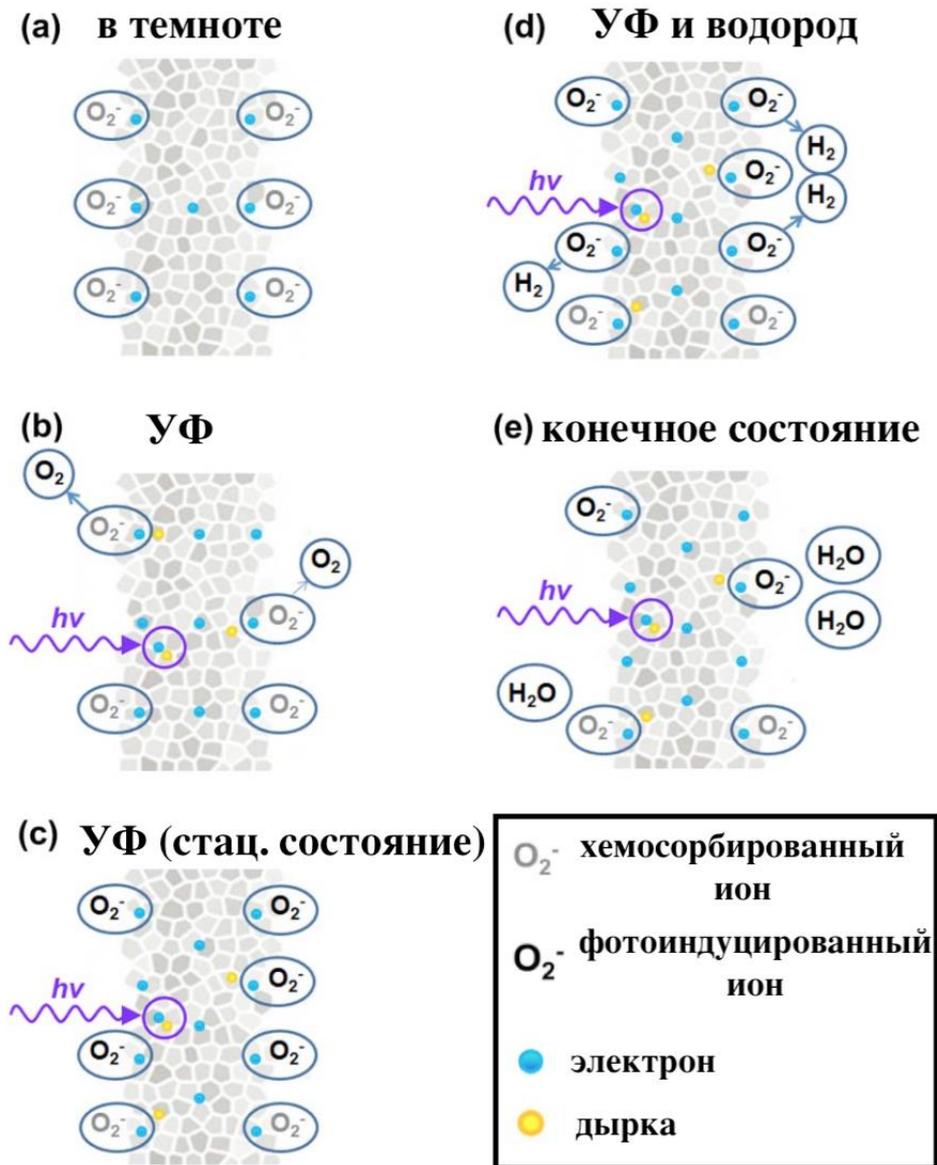
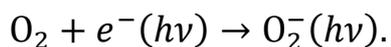
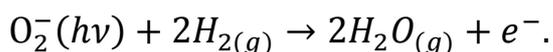


Рис. 1.8 Схема фотоактивации взаимодействия ZnO с H_2 при освещении УФ светом [82].

Когда ZnO находится в темноте, хемосорбированные ионы кислорода стабильны и не десорбируются при комнатной температуре из-за достаточно высокой энергии связи с поверхностью ZnO . При освещении УФ светом фотовозбужденные дырки взаимодействуют с адсорбированным кислородом и вызывают его десорбцию. Кроме того, при УФ освещении создаются фотоиндуцированные ионы кислорода $O_2^-(h\nu)$, которые образуются при взаимодействии молекул кислорода с фотовозбужденными электронами $e^-(h\nu)$ [84]:



Эти фотоиндуцированные ионы кислорода связаны с поверхностью ZnO слабее, чем хемосорбированные ионы и, по словам авторов, могут легко десорбироваться при выключении освещения. В атмосфере H_2 фотоиндуцированные ионы кислорода окисляют молекулы кислорода и десорбируются в виде молекул воды



Освободившиеся после десорбции $\text{O}_2^-(h\nu)$ электроны могут увеличивать фотопроводимость ZnO и создавать наблюдаемый сенсорный отклик.

Данная модель, на самом деле, оставляет достаточно много вопросов нерешенными. Во-первых, она работает только при освещении оксида цинка ультрафиолетовым светом с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны. В данной модели предполагается, что для фотоиндуцированной адсорбции молекул кислорода $\text{O}_2^-(h\nu)$ сначала должны образоваться электрон-дырочные пары под действием освещения, после чего фотовозбужденный электрон вызывает адсорбцию кислорода. Во-вторых, в рамках данной модели авторы предполагают, что под действием ультрафиолетового освещения должна происходить адсорбция кислорода, которая должна сопровождаться уменьшением проводимости за счет захвата свободных электронов. Однако данного эффекта уменьшения проводимости при освещении со временем никто не наблюдал, кроме самих авторов. Более того, эффект уменьшения проводимости со временем под действием освещения не наблюдают даже последующие исследователи, которые пользуются моделью, предложенной Fan с соавторами [79–81]. В-третьих, часто пишут, что ультрафиолетовое освещение оксидов металлов используют для очистки поверхности полупроводников от различного рода «загрязнений» (адсорбированных инородных молекул) и увеличения поверхностных состояний, на которые могут адсорбироваться молекулы газов-окислителей (при детектировании газов-окислителей). Однако, если бы имела место фотоиндуцированная адсорбция кислорода, то на

поверхностные состояния полупроводника адсорбировался бы как раз этот кислород и очистка поверхности с помощью ультрафиолетового освещения была бы невозможна. И, наконец, как и большинство исследователей, Fan, как и остальные его последователи, оставляют без внимания тот факт, что при ультрафиолетовом освещении в атмосфере водорода изменяется уже не темновая проводимость, а, главным образом, фотопроводимость, которая определяется совершенно другими процессами. Однако механизм сенсорного отклика на водород при освещении ультрафиолетовым светом, описанный Fan, такой же, как и в темноте при нагреве, за исключением фотоиндуцированной адсорбции кислорода.

1.4 Выводы из обзора литературы и постановка задачи

Из литературного обзора можно сделать вывод, что нанокристаллический оксид индия является материалом, представляющим большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В то же время электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксид индия изучены недостаточно полно. С прикладной точки зрения особенно остро стоит вопрос изучения эффекта изменения фотоэлектрических свойств при адсорбции газов-окислителей и восстановителей, так как материалы на основе оксида индия перспективны для использования в резистивных газовых сенсорах, работающих в условиях освещения. В то же время механизмы изменения проводимости при освещении нанокристаллического оксида индия и композитов на его основе при адсорбции различных газов полностью не изучены.

До сих пор не установлено, за счет каких процессов изменяется фотопроводимость нанокристаллического оксида индия в атмосфере диоксида азота. Часто изменение проводимости при освещении описывают теми же процессами, что и изменение темновой проводимости. При этом не

учитывают, что фотопроводимость создается неравновесными носителями заряда, концентрация которых определяется процессами генерации и рекомбинации.

В связи с тем, что сенсорный отклик при освещении описывают теми же процессами, которые использовали для описания сенсорного отклика без освещения, не было проведено детальных исследований влияния различных параметров структуры нанокристаллического оксида индия на сенсорный сигнал при освещении.

Несмотря на то, что ускорение восстановления нанокристаллического оксида индия после адсорбции диоксида азота исследуется довольно активно, мало исследований посвящено вопросу создания газовых сенсоров, работающих при постоянной подсветке. Для детектирования диоксида азота (или других газов-окислителей) исследуют либо мигающее освещение, причем для достижения сенсорного отклика требуется достаточно продолжительное время, либо освещение работает только во время восстановления сенсора и выключается только при процессе взаимодействия оксида индия с газом.

Крайне мало исследований посвящено влиянию водорода на фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. В имеющихся немногочисленных исследованиях фотопроводимость создавалась освещением ультрафиолетового диапазона. Предложенное объяснение изменения проводимости при освещении при адсорбции водорода справедливо только при использовании коротковолнового диапазона, а изменение проводимости при освещении объясняется теми же механизмами, что и без освещения.

Нет исследований сенсорного отклика композитов на основе смеси нанокристаллических оксидов индия и цинка. При этом известно, что сенсорный отклик этих композитов на водород при нагреве существенно выше, чем чистых оксидов индия и цинка.

Поэтому в работе были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать влияние адсорбции диоксида азота на стационарную и нестационарную фотопроводимость нанокристаллического оксида индия.
2. Исследовать влияние размера нанокристаллов и площади удельной поверхности нанокристаллического оксида индия на изменение фотопроводимости при адсорбции диоксида азота. Проанализировать отличия влияния адсорбции диоксида азота на темновую и фотопроводимость нанокристаллического оксида индия с различными размерами нанокристаллов.
3. Проанализировать возможность использования эффекта изменения фотопроводимости нанокристаллического оксида индия при адсорбции диоксида азота для создания газовых сенсоров.
4. Исследовать влияние адсорбции водорода на темновую и фотопроводимость нанокристаллического оксида индия и композитов на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка. Проанализировать кинетику фотопроводимости композитов на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка.
5. Проанализировать возможность детектирования водорода при комнатной температуре в условиях освещения видимым светом с помощью композитов на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка. Определить влияние состава композитов на чувствительность композита к водороду.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В настоящей работе исследовались две серии образцов пленок на основе нанокристаллического оксида индия. Первая серия образцов изготавливалась для исследования влияния диоксида азота на фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия. Для коммерческих сенсоров важно детектировать концентрации диоксида азота в районе нескольких ppm и даже сотен ppb, так как уже в таких концентрациях диоксид азота оказывает вредное влияние на организм человека. Для обеспечения чувствительности к таким низким концентрациям диоксида азота нанокристаллический оксид индия должен иметь очень развитую поверхность и состоять из кристаллитов как можно меньшего размера. Поэтому в качестве первой серии был синтезирован нанокристаллический оксид индия с очень большой удельной поверхностью и нанокристаллами размерами от единиц до нескольких десятков нанометров.

Вторая серия образцов изготавливалась для исследования влияния водорода на фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия. Водород требуется детектировать при больших концентрациях, чем диоксид азота. Для предотвращения взрывов датчики на водород должны сигнализировать, когда концентрация водорода превышает 1%, поэтому материалы для газовых сенсоров должны быть чувствительны к содержанию водорода такой концентрации. Так как водород нужно детектировать в больших концентрациях, нежели диоксид азота, образцы второй серии состояли из более крупных нанокристаллов. Также в образцы второй серии входили композиты на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка, так как в Главе 1 было показано, что такие композиты являются более чувствительными и обладают лучшей селективностью к водороду.

2.1 Изготовление и структура синтезированного нанокристаллического оксида индия

Первая серия образцов изготавливалась с помощью синтеза на Химическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова на кафедре неорганической химии в группе А.М. Гаськова.

Синтез нанокристаллического оксида индия для первой серии образцов производился золь-гель методом. К раствору 10г $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл деионизованной воды при перемешивании добавляли 1 моль раствора аммиака в деионизованной воде до достижения $\text{pH} \approx 8.0-8,5$. Синтез происходил при комнатной температуре, исходный раствор с осадком выдерживался 1 час. Затем студенистый осадок гидроксида индия отделяли центрифугированием, промывали деионизованной водой до начала пептизации для удаления нитрат-ионов. Полученный гель высушивали в течение суток при $50\text{ }^\circ\text{C}$, затем отжигали при температурах $300\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ еще 24 часа. Для исследования электрических и фотоэлектрических свойств полученный порошок нанокристаллического оксида индия растирали в ступке вместе с небольшим количеством α -терпениола до пастообразного состояния. Полученную пасту переносили на диэлектрическую подложку (покровное стекло), сушили в шкафу 24 ч при $50\text{ }^\circ\text{C}$, затем отжигали в печи при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток.

Исследование фазового состава и размера нанокристаллов образцов первой серии проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Bruker D2 Phaser с использованием излучения линии K_α меди. Дифрактограммы снимали в промежутке $2\theta\ 10^\circ-90^\circ$. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 2.1. Расшифровка дифрактограмм производилась при помощи программного комплекса TOPAS. Размер нанокристаллов оценивали на основании величины области когерентного рассеяния рентгеновских лучей, вычисляемой из уширения дифракционных пиков с помощью программного комплекса TOPAS. Для образцов

нанокристаллического оксида индия, отожженных при температуре 300 °С, размер области когерентного рассеяния составил 7.6 ± 0.5 нм, а для образцов, отожженных при температуре 700 °С, размер области когерентного рассеяния составил 35 ± 4 нм.

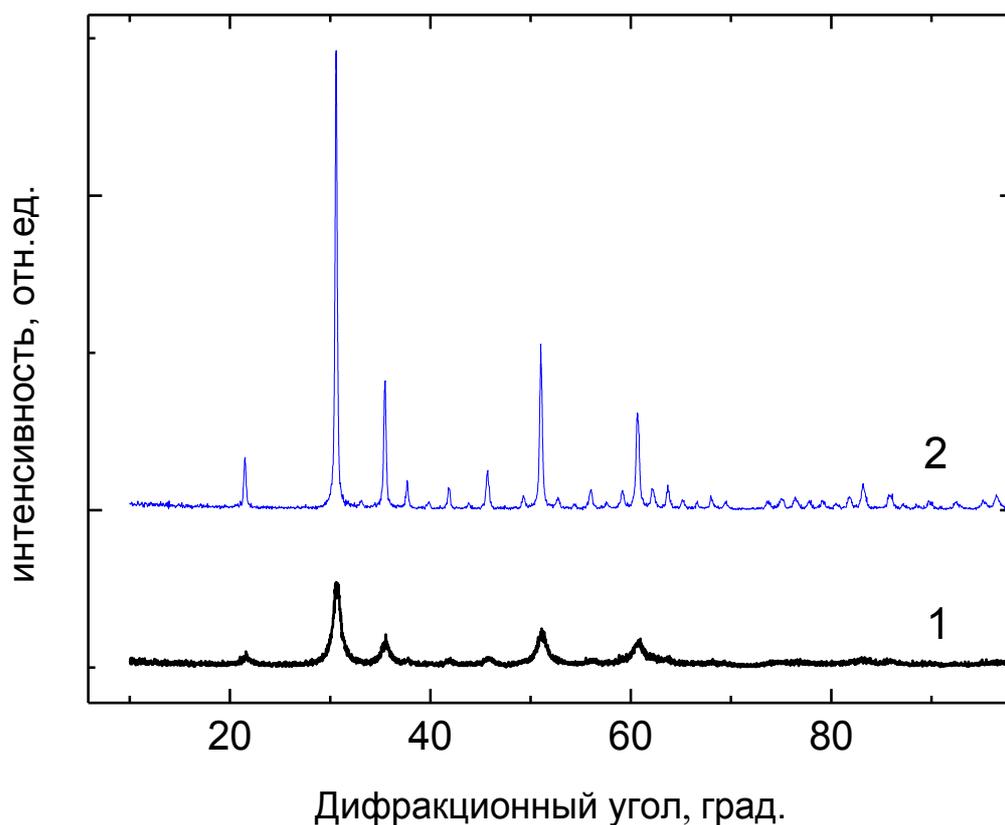


Рис. 2.1 Дифрактограммы образцов первой серии, отожженных при температурах 300 °С (зависимость 1) и 700 °С (зависимость 2).

Микроструктура и размеры нанокристаллов оксида индия из первой серии были исследовали на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 80–300 с системой коррекции аббераций, снабженным детектором Super-X, рабочее напряжение составляло 200 кВ. Изображения и картины электронной дифракции представлены на рис. 2.2. Видно, что с увеличением температуры отжига нанокристаллы увеличиваются в размерах.

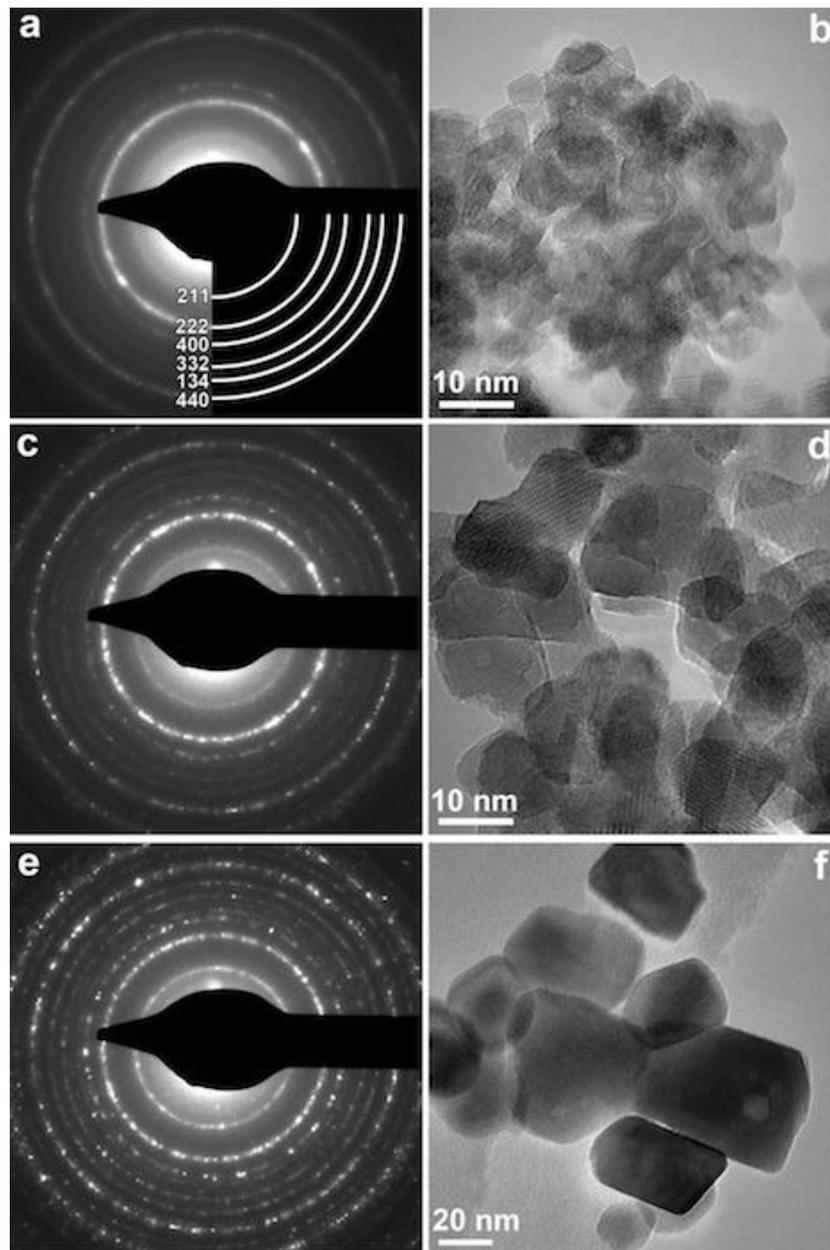


Рис. 2.2 Картины электронной дифракции (a, c, e) и изображения (b, d, f) образцов первой серии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Изображения относятся к образцам, отожженным при 300 °C (a, b), 500 °C (c, d) и 700 °C (e, f).

На рис. 2.3 показано распределение нанокристаллов оксида индия по размерам для образцов 1-й серии. Как видно из рисунка, разброс размеров нанокристаллов небольшой, распределение по размеру достаточно узкое. Значения средних (по количеству) размеров нанокристаллов, полученные

методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, совпадают.

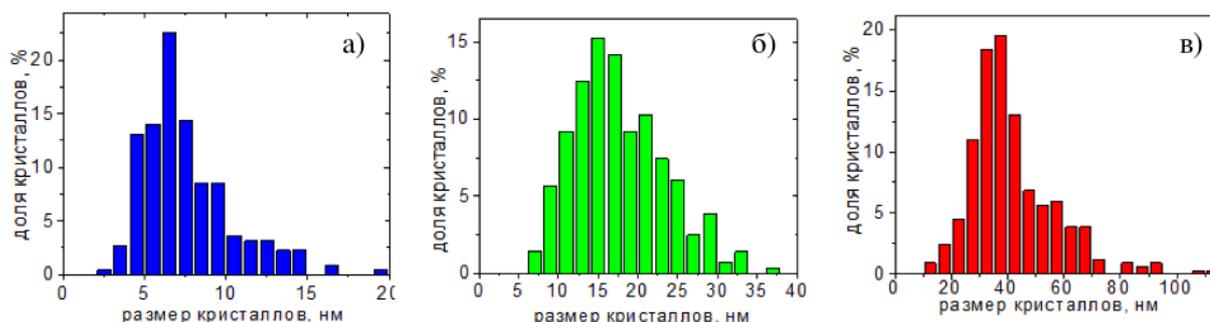


Рис. 2.3 Распределение нанокристаллов оксида индия по размерам для образцов, отожженных при 300 °С (а), 500 °С (б) и 700 °С (в)

Измерения площади удельной поверхности образцов производили методом низкотемпературной адсорбции азота, расчеты выполняли согласно модели Брунауэра, Эммета, Теллера. Эксперименты осуществляли в одноточечном режиме на приборе для исследования свойств поверхности Chemisorb 2750 (Micromeritics). Навеску порошка образца ~ 100 мг помещали в проточную пробирку и предварительно выдерживали в потоке He (50 мл/мин) при 250 °С в течение 1 часа. Затем, пропуская через систему поток (12 мл/мин) газовой смеси N₂:He (30 об. % N₂), охлаждали образец до температуры кипения жидкого азота (77 К). Величины удельной поверхности вычисляли по отношению абсолютной площади навески к ее массе. Абсолютную площадь навески рассчитывали по формуле:

$$S_a = \frac{A_{N_2} \times 6.02 \times 10^{23}}{22414} \times V_m = \frac{A_{N_2} \times 6.02 \times 10^{23}}{22414} \times \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \times V_a \quad (2.1)$$

где S_a – абсолютная площадь поверхности навески (м²), A_{N_2} – площадь молекулы азота (16.21·10⁻²⁰ м²), V_m – объем монослоя (мл), p – парциальное давление азота (0.3 бар), p_0 – стандартное давление (1 бар), V_a – поглощенный в ходе измерений объем азота, пересчитанный на стандартные условия (мл). Погрешность в определении площади поверхности данным методом составляет ±5м².

В таблице 2.1 представлена сводная информация по образцам нанокристаллического оксида индия: их обозначения, используемые в описании экспериментальных результатов; площадь удельной поверхности, средние размеры нанокристаллов.

Таблица 2.1 Условные обозначения образцов первой серии, площадь удельной поверхности, средний размер нанокристаллов

Образец	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Средний размер нанокристаллов, нм
1-1	98±5	7±2
1-2	35±5	18±5
1-3	12±5	40±10

2.2 Изготовление и структура нанокристаллических In₂O₃ и композитов In₂O₃/ZnO из коммерческих порошков

Вторая серия образцов изготавливалась из коммерческих порошков в НИФХИ имени Л.Я. Карпова в группе Л.И. Трахтенберга. Образцы второй серии изготавливались из коммерческих порошков оксида индия (AnalaR grade, 99.5%, BDH/Merck Ltd., Lutterworth, Leicestershire, UK) и оксида цинка (99.9%, Sigma-Aldrich Chemical Co., Gillingham, UK). Для образования пленки порошки оксидов в определенной пропорции смешивались с некоторым количеством воды, после чего их перетирали в ступке до получения однородной пасты. После этого пасту наносили на толстое предметное стекло или специальный чип и отжигали в течение 3 ч в атмосфере воздуха, постепенно повышая температуру от 120 до 550 °С. Чип представляет из себя заключенную в корпус диэлектрическую подложку с электрическими контактами. На одну сторону подложки, изготовленной из

окси алюминия, нанесен платиновый нагреватель, соединенный с электрическими контактами с помощью тонкой (0,04 мм) золотой проволоки. На другой стороне подложки располагаются два платиновых электрода, предназначенные для измерения проводимости наносимой пленки.

Композиты представляют собой смесь нанокристаллов соответствующих оксидов. В качестве примера, изображение, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, для композита, содержащего 10% ZnO, представлено на рис. 2.6. Нанокристаллы имеют разнообразную форму и характеризуются широким распределением частиц по размерам от 40 до 100 нм. После отжига образцов спекания нанокристаллов замечено не было.

Обозначения образцов и массовое содержание ZnO в композитах приведены в таблице 2.2.

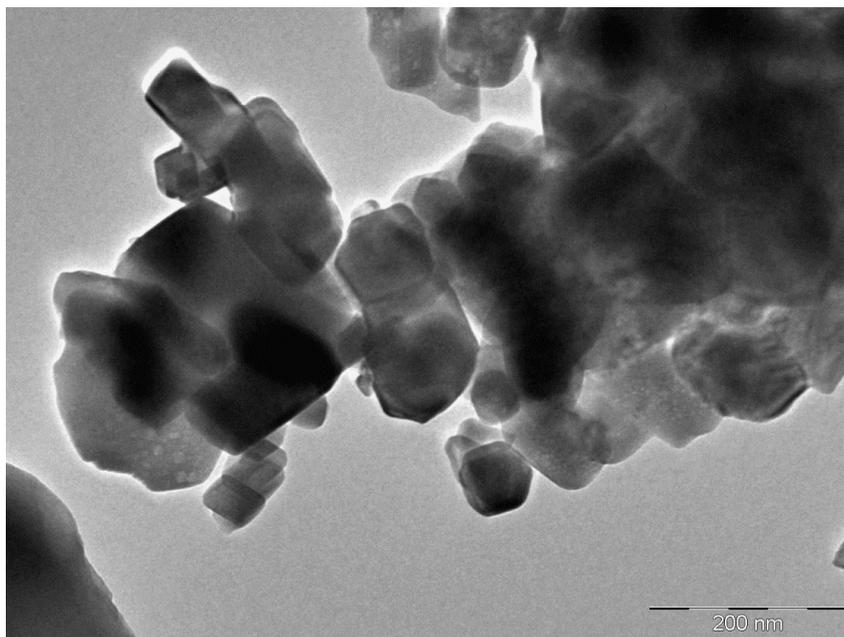


Рис. 2.6 Изображение ПЭМ композита In_2O_3 , содержащего 10 % ZnO.

Таблица 2.2. Условные обозначения композитов второй серии и массовое содержание ZnO в них.

Обозначение образца	массовое содержание ZnO, %
2-1	0
2-2	3
2-3	5
2-4	10
2-5	20
2-6	40
2-7	65
2-8	85
2-9	100

2.3 Методика исследования электрофизических свойств методом импедансной спектроскопии

Измерения зависимости проводимости от частоты переменного сигнала проводились с помощью импеданс-анализатора HP 4192A в интервале частот f от 5 Гц до 13 МГц. В приборе реализована четырехконтактная схема измерений (рис. 2.7).

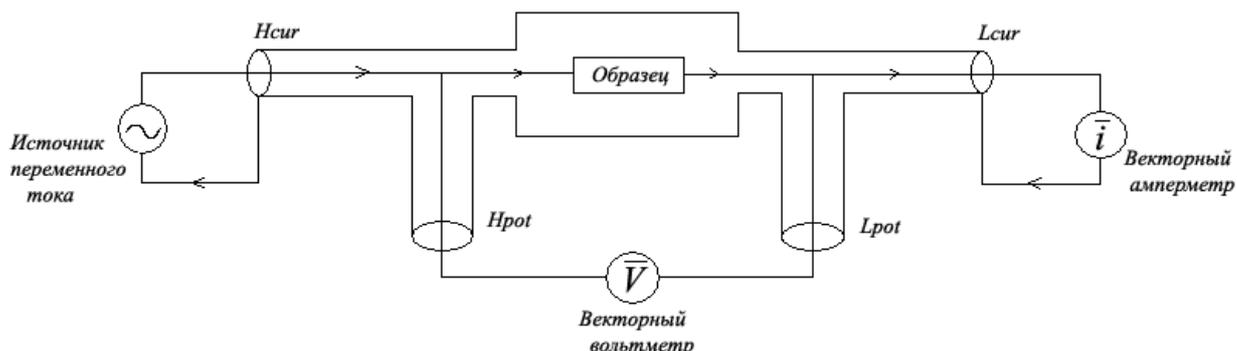
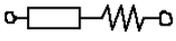


Рис. 2.7 Схема четырехконтактного метода измерений частотных зависимостей проводимости.

Импеданс-анализатор одновременно измеряет два независимых параметра, которые представляют резистивную и реактивную характеристики образца. Прибор может работать в режимах последовательной и параллельной эквивалентной схем. В режиме последовательной эквивалентной схемы импеданс-анализатор измеряет импеданс (Z). Если выбрать режим параллельной эквивалентной схемы, то прибор будет измерять адмиттанс (Y). Остальные параметры рассчитываются по формулам (таблица 2.3). Прибор полностью автоматизирован, все измерения проводились с помощью программы, написанной в программной среде LabView.

Таблица 2.3. Формулы для расчета основных параметров измерений частотных характеристик.

Параметр	Обозначение	Эквивалентная схема измерений	
			
Абсолютное значение импеданса	$ Z $	$\sqrt{(\text{Im}(Z))^2 + (\text{Re}(Z))^2}$	
Абсолютное значение адмиттанса	$ Y $		$\sqrt{(\text{Im}(Y))^2 + (\text{Re}(Y))^2}$

Угол сдвига фаз	θ	$\tan^{-1} \left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right)$	$\tan^{-1} \left(\frac{\text{Im}(Y)}{\text{Re}(Y)} \right)$
Индуктивность	L	$\frac{ \text{Im}(Z) }{\text{Re}(Z)}$	$\frac{ \text{Im}(Y) }{\text{Re}(Y)}$
Ёмкость	C	$\frac{\text{Re}(Z)}{ \text{Im}(Z) }$	$\frac{\text{Re}(Y)}{ \text{Im}(Y) }$

2.4 Методика исследования проводимости и фотопроводимости образцов

Перед исследованием проводимости и фотопроводимости образцов 1-й серии (синтезированных нанокристаллических оксидов индия) на образцы напылялись золотые контакты. Напыление проводилось термическим способом в вакууме на установке ВУП-5. Контакты на образец наносились планарно (оба контакта на поверхности пленки) через маску, содержащую два прямоугольных выреза. Расстояние между контактами составляло 0.5 мм, длина контактов 3 мм. Образцы 2-й серии (из коммерческих порошков) были изготовлены на чипе с нанесенными платиновыми контактами и снабженном электрическими выводами.

Для исследования проводимости и фотопроводимости образцов нанокристаллического оксида индия и композитов на его основе в различных воздушных средах была собрана установка, схема которой изображена на рис. 2.8.

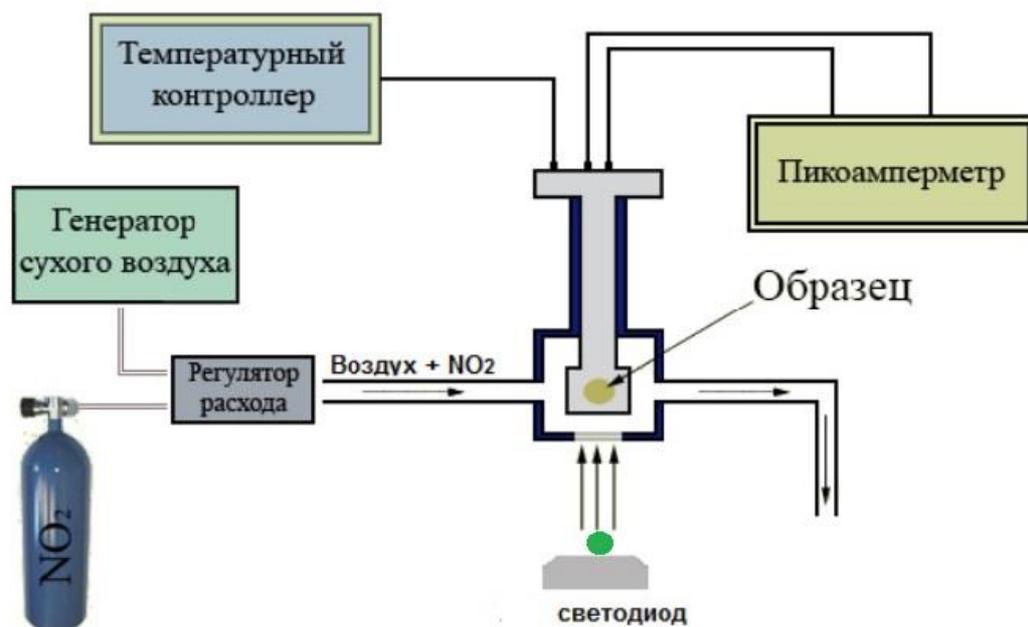


Рис. 2.8 Экспериментальная установка

Образцы для исследований помещались в азотный криостат, снабженный электрическими выводами (BNC-разъемами) для подключения образца и приборов. Соединение контактов образцов с контактами криостата проводилось с помощью тонких медных проводов, приклеивающихся к контактам серебряной пастой.

Проводимость образцов измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение на образец подавалось с источника, встроенного в пикоамперметр. Температура образца регулировалась с помощью температурного контроллера.

Освещение образцов производилось светодиодами через окошко криостата (см. рис. 2.8). Для освещения образцов зеленым светом использовался светодиод с длиной волны излучения 525 нм, а для освещения ультрафиолетовым светом использовался светодиод с длиной волны излучения 385 нм. Интенсивность освещения, падающего на образец, составляла 5 мВт/см². Величина фотопроводимости (σ_{ph}) определялась как разность проводимости образца при освещении (σ_{ill}) и темновой проводимости (σ_d).

$$\sigma_{ph} = \sigma_{ill} - \sigma_d.$$

Для исследования влияния адсорбции газов на электрические и фотоэлектрические свойства через криостат была организована продувная система, включающая баллоны с диоксидом азота и водорода, генератор сухого воздуха и регуляторы расхода Bronkhorst. Потоки воздуха из генератора сухого воздуха и газа из баллона смешивались в определенной пропорции в регуляторах расхода и получившаяся воздушная смесь продувалась через криостат.

Влияния адсорбции детектируемого газа на проводимость или фотопроводимость оценивалось с помощью сенсорного отклика S . Сенсорный отклик определяется по-разному для газов-окислителей и газов-восстановителей. Сенсорный отклик на диоксид азота определялся как

$$S(\text{NO}_2) = \frac{\sigma}{\sigma(\text{NO}_2)}$$

где σ – проводимость (темновая или при освещении, в зависимости от условий детектирования) в атмосфере чистого воздуха (воздуха без детектируемого газа, в нашем случае, без диоксида азота), $\sigma(\text{NO}_2)$ – проводимость в атмосфере, содержащей диоксид азота.

Сенсорный отклик на водород определялся как

$$S(\text{H}_2) = \frac{\sigma(\text{H}_2)}{\sigma},$$

где $\sigma(\text{H}_2)$ – проводимость в атмосфере, содержащей водород. Разница в определении сенсорного отклика для газов-окислителей (диоксида азота) и газов-восстановителей (водорода) обуславливается тем, что в атмосфере газов-окислителей проводимость и фотопроводимость оксида индия уменьшается, а в атмосфере газов-восстановителей увеличивается. Вместе с тем принято, чтобы сенсорный отклик был величиной больше 1.

Измерение спектральных зависимостей фотопроводимости проводилось на установке, блок-схема которой изображена на рисунке 2.9.

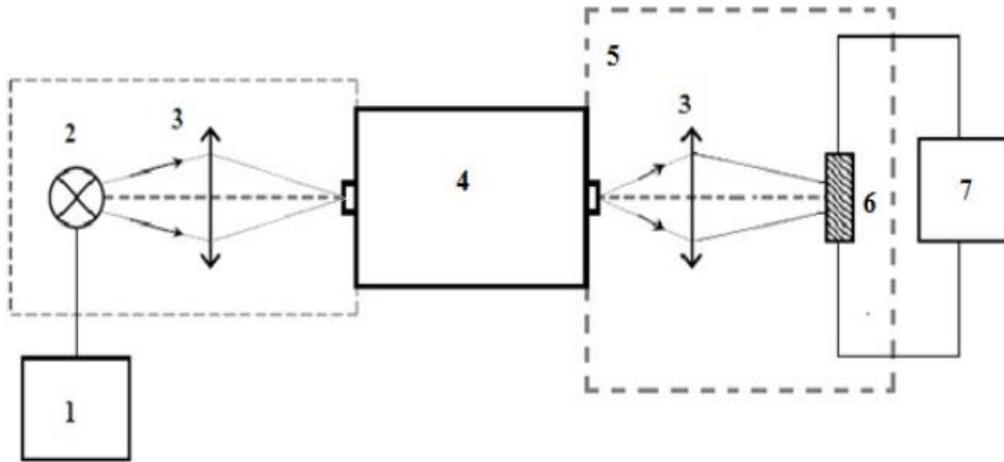


Рис. 2.9. Блок-схема экспериментальной установки для измерения спектров фотопроводимости. 1 – источник питания, 2 – источник света, 3 – линзы, 4 – монохроматор, 5 – черный короб, 6 – образец, 7 – пикоамперметр.

Свет от ксеноновой лампы ДКСЛ-1000 (2) фокусируется линзами (3) на входную щель решетчатого монохроматора МДР-12 (4). Выходящий из монохроматора (4) свет фокусируется линзой (3) на образец нанокристаллического оксида индия (6), включенный в электрическую цепь постоянного тока. Интенсивность падающего на образец света составляет 2 мВт/см^2 . Проводимость образца при освещении регистрируется пикоамперметром Keithley 6487 (7).

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА АЗОТА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИНДИЯ

3.1 Изменение темновой проводимости и фотопроводимости нанокристаллического оксида индия в атмосфере диоксида азота

На рис. 3.1 представлены спектральные зависимости фотопроводимости (нормированные на максимальную величину фотопроводимости) образцов нанокристаллического оксида индия первой серии.

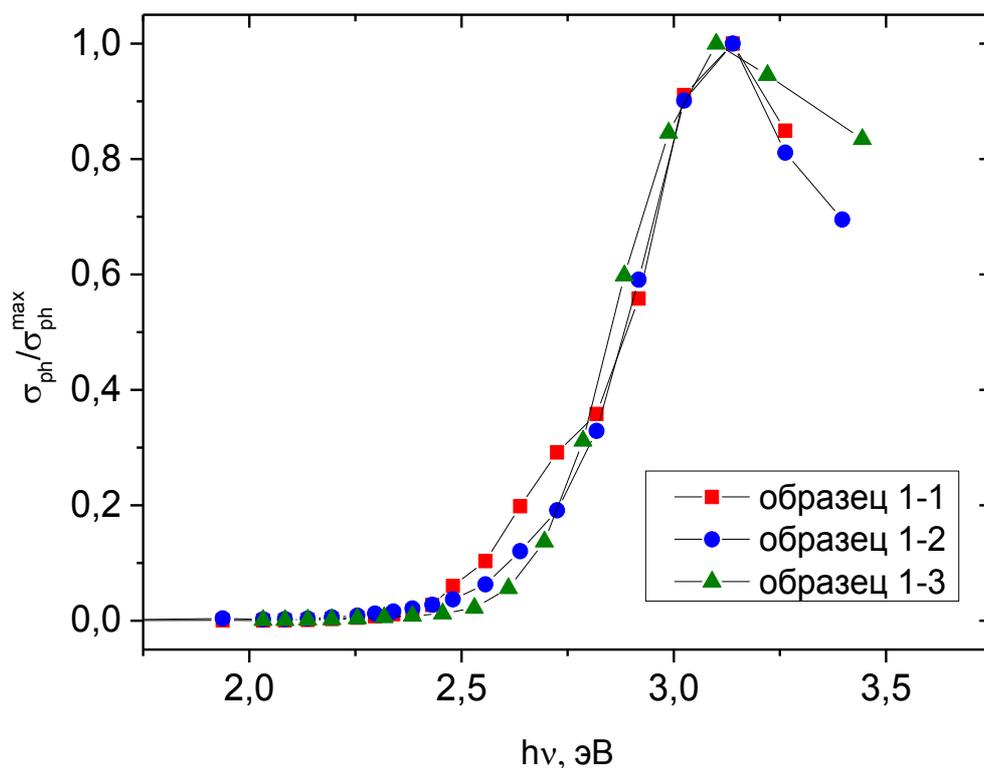


Рис. 3.1 Спектральная зависимость фотопроводимости образцов нанокристаллического оксида индия. Погрешность величин не превышает размер точки (выполняется и далее в тексте, если не указано иное).

В литературном обзоре было отмечено, что ширина запрещенной зоны оксида индия находится в районе 2.6-2.8 эВ. Фотопроводимость нанокристаллического оксида индия появляется при энергиях световых квантов, несколько меньших ширины запрещенной зоны (в зеленой области видимого спектра). Фотопроводимость начинает резко увеличиваться с увеличением энергии кванта при 2.7 эВ и достигает максимума при 3.2 эВ. При дальнейшем увеличении энергии кванта фотопроводимость падает. Этот спад может объясняться сильным поглощением оксида индия. При сильном поглощении свет поглощается в приповерхностном слое, и толщина хорошо проводящего слоя с неравновесными носителями становится меньше толщины образца.

Для дальнейших фотоэлектрических исследований для освещения монохроматическим светом использовались два светодиода – ультрафиолетовый (максимум интенсивности при 385 нм) и зеленый (максимум интенсивности при 530 нм). Длина волны излучения светодиодов подбиралась, исходя из спектральной зависимости фотопроводимости. Длина волны ультрафиолетового освещения подбиралась как длина волны излучения, при котором фотопроводимость образцов максимальна. Длина волны зеленого светодиода подбиралась как максимальная длина волны излучения, при котором фотопроводимость всех образцов отлична от нуля.

В атмосфере диоксида азота темновая проводимость и фотопроводимость нанокристаллического оксида индия уменьшается. На рис. 3.2 показано изменение при комнатной температуре темновой проводимости и фотопроводимости нанокристаллического оксида индия при напуске диоксида азота (на примере образца 1-2). После напуска диоксида азота образец помещался в атмосферу сухого воздуха без диоксида азота. Как можно видеть, темновая проводимость нанокристаллического оксида индия сильно уменьшается в атмосфере диоксида азота. Причем изменение темновой проводимости в атмосфере диоксида азота необратимое, так как

темновая проводимость не возвращается к своему первоначальному значению после удаления диоксида азота из атмосферы.

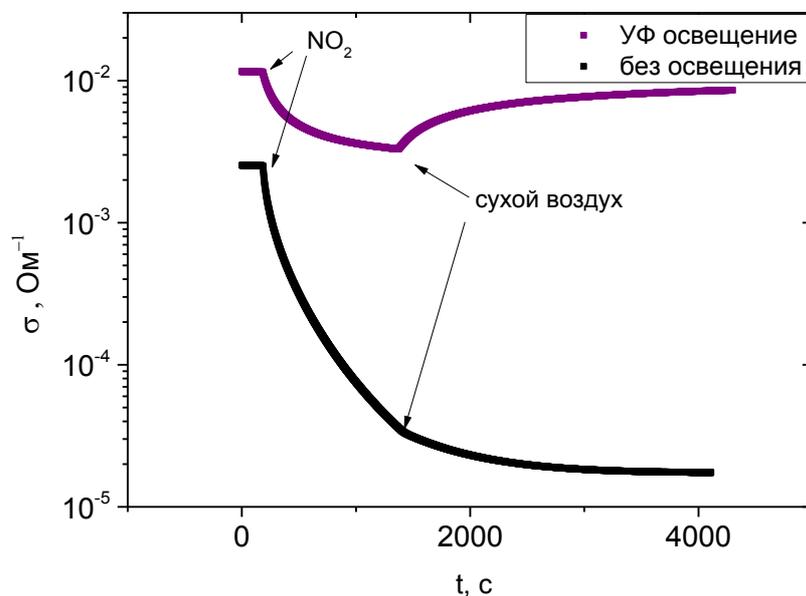


Рис. 3.2 Изменение темновой проводимости и фотопроводимости образца 1-2 при напуске диоксида азота и последующем продуве сухим воздухом

Фотопроводимость нанокристаллического оксида индия в атмосфере диоксида азота также уменьшается. Однако, в отличие от темновой проводимости, изменения фотопроводимости обратимы. На рисунке видно, что при удалении диоксида азота из атмосферы фотопроводимость восстанавливается практически до своего первоначального значения. Надо отметить, что фотопроводимость изменяется в атмосфере диоксида азота значительно меньше, чем темновая проводимость.

На рис. 3.3 показана кинетика изменения фотопроводимости нанокристаллического оксида индия при периодическом напуске диоксида азота в воздушную среду в разных концентрациях. В момент времени $t=5$ мин было включено освещение ультрафиолетовым светом. Через час после освещения фотопроводимость увеличилась на порядок и достигла

стационарного значения. С момента выхода фотопроводимости на стационарное значение на образец напускалась смесь сухого воздуха с диоксидом азота в разных концентрациях. Из рис. 3.3 видно, что величина изменения проводимости при освещении зависит от концентрации диоксида азота в воздухе.

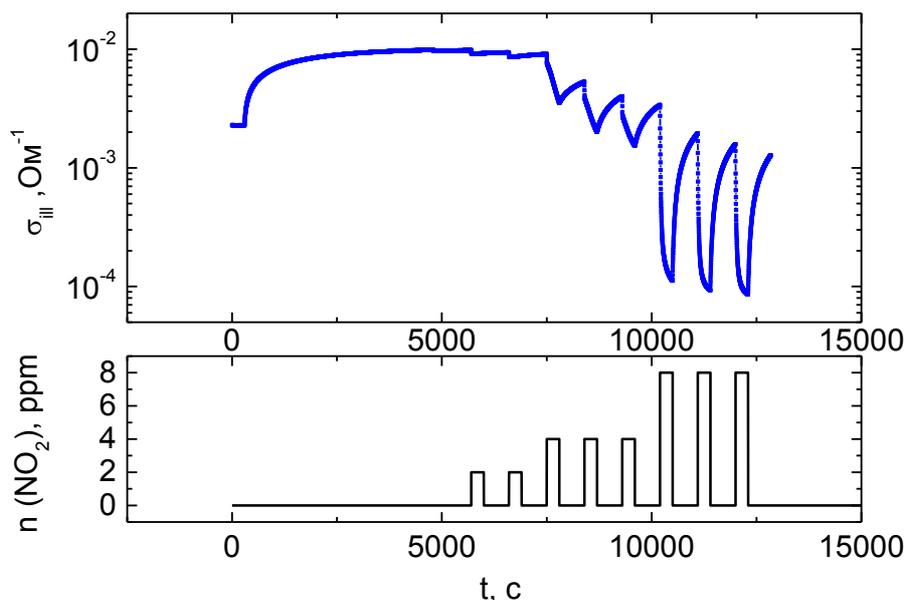
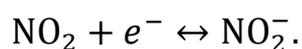


Рис. 3.3. Кинетика изменения проводимости в условиях освещения при периодическом напуске диоксида азота в разных концентрациях (верхняя часть рисунка). Концентрация диоксида азота в воздухе на протяжении эксперимента отображена на нижней части рисунка.

Как было показано в главе 1, уменьшение темновой проводимости оксида индия в атмосфере диоксида азота является известным фактом. Происходит это уменьшение из-за адсорбции молекул диоксида азота на поверхности оксида. При этом адсорбированные молекулы диоксида азота NO_2 могут захватить свободный электрон полупроводника и стать отрицательно заряженными NO_2^- , что приведет к уменьшению проводимости оксида индия из-за уменьшения концентрации электронов:



Сенсорный отклик на диоксид азота при освещении значительно зависит от размера нанокристаллов оксида индия. На рис. 3.4 показано уменьшение фотопроводимости образцов при однократном напуске диоксида азота и дальнейшее восстановление фотопроводимости в сухом воздухе. Видно, что фотопроводимость восстанавливается до своего первоначального значения у всех образцов. Величина изменения фотопроводимости увеличивается при уменьшении размеров нанокристаллов образца (напомним, что в принятых обозначениях размер нанокристаллов увеличивается с увеличением номера образца). Вполне возможно, это связано с увеличением площади удельной поверхности нанокристаллического оксида индия. При увеличении площади удельной поверхности увеличивается концентрация поверхностных дефектов (на единицу объема нанокристаллического оксида индия) и также увеличивается концентрация молекул диоксида азота, которые могут адсорбироваться на поверхность.

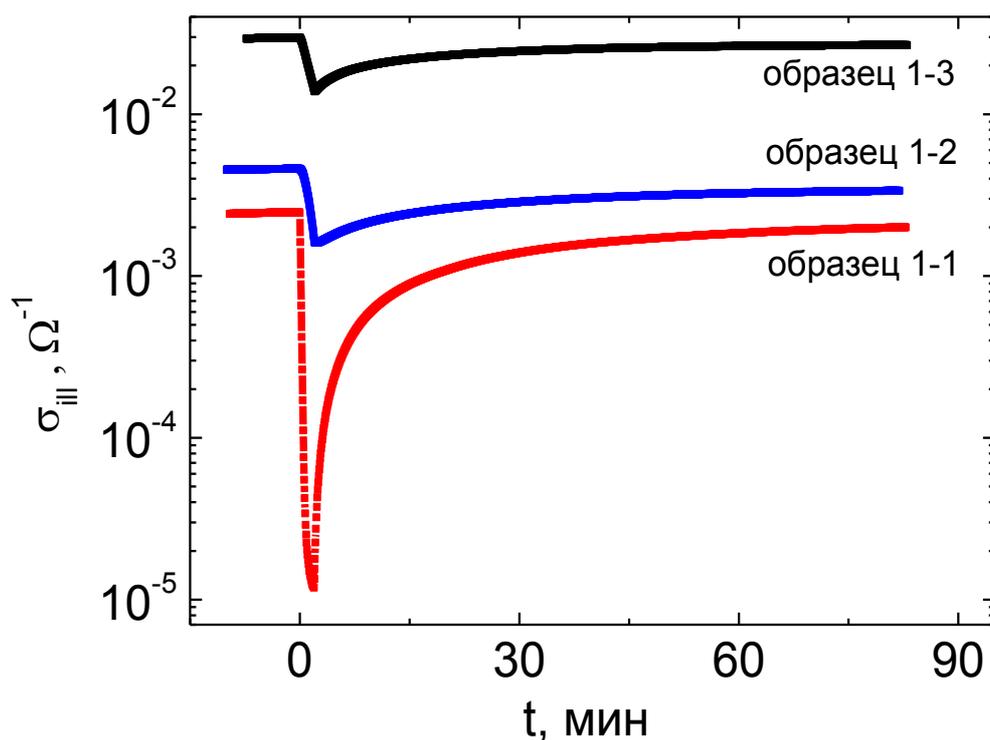


Рис. 3.4 Изменение фотопроводимости образцов нанокристаллического оксида индия при однократном напуске диоксида азота в условиях освещения УФ светом. Диоксид азота напускался в концентрации 8 ррт.

Однако уменьшение размеров нанокристаллов и увеличение удельной поверхности нанокристаллического оксида индия не всегда приводит к уменьшению сенсорного отклика. На рис. 3.5 показан сенсорный отклик образцов нанокристаллического оксида индия на диоксид азота при освещении и в темноте. В темноте наблюдается немонотонное изменение сенсорного отклика с уменьшением размера нанокристаллов. Вполне возможно, эта немонотонность объясняется полным истощением кристаллитов в образце 1-1. Так как размеры нанокристаллов лежат в диапазоне возможных значений длины Дебая для оксида индия (длина Дебая может составлять от 1 до 100 нм, в зависимости от концентрации свободных

носителей), есть вероятность перехода к полностью истощенному оксиду индия при снижении размеров нанокристаллов от 20 нм до 7 нм.

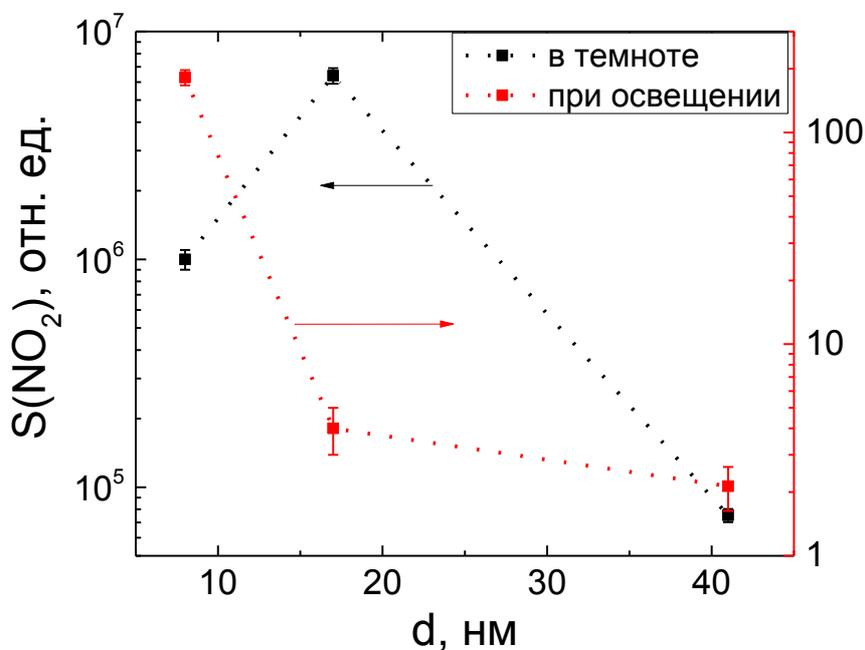


Рис. 3.5 Сенсорный отклик образцов нанокристаллического оксида индия при освещении УФ светом (красные точки) и в темноте (черные точки). По оси абсцисс отложен средний размер нанокристаллов образцов. Пунктирная линия приведена для удобства отслеживания изменений сенсорного отклика.

При освещении сенсорный отклик монотонно увеличивается с уменьшением размера нанокристаллов. Это изменение поведения сенсорного отклика с немонотонного на монотонное при включении освещения может свидетельствовать об изменении механизма сенсорного отклика.

Сенсорный отклик при освещении заключается в изменении стационарной фотопроводимости нанокристаллического оксида индия. Исследовать механизм установления стационарной фотопроводимости можно с помощью анализа нарастания (при включении освещения) и спада

(при выключении освещения) фотопроводимости. На рис. 3.6 приведены кинетики нарастания и спада фотопроводимости нанокристаллического оксида индия (на примере образца 1-2, для других образцов наблюдался аналогичный характер зависимостей) в атмосфере чистого воздуха и в атмосфере воздуха с диоксидом азота (в концентрации 4 ppm).

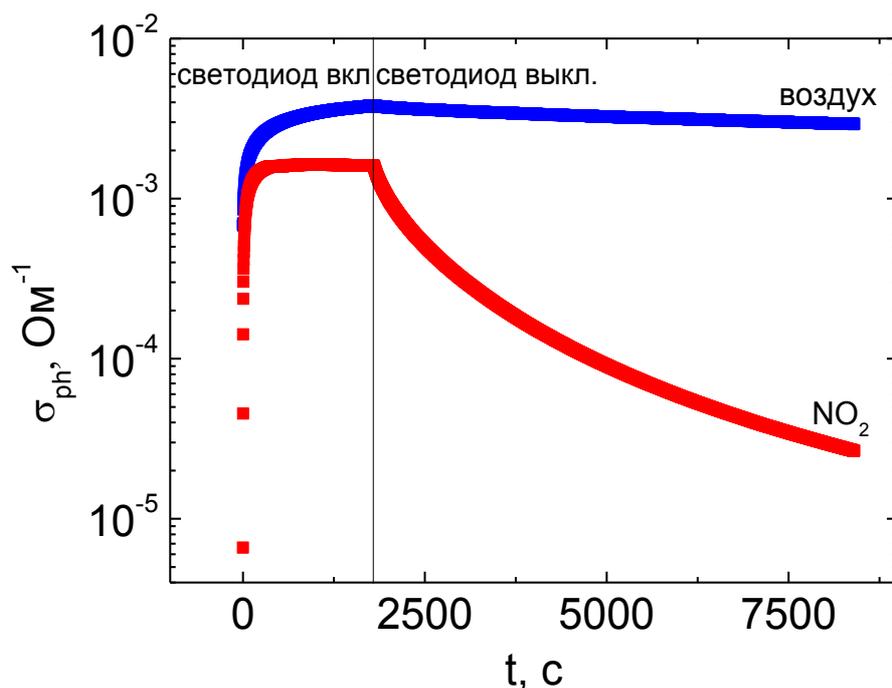


Рис. 3.6 Кинетики нарастания и спада фотопроводимости образца 1-2 в атмосферах чистого воздуха и воздуха, содержащего диоксид азота. Концентрация диоксида азота составляла 4 ppm.

Для удобства анализа рассмотрим кинетики нарастания и спада фотопроводимости отдельно друг от друга. На рис. 3.7 показаны полученные кинетики, поделенные на значение стационарной фотопроводимости. Видно, что в среде, содержащей диоксид азота, при нарастании фотопроводимость быстрее выходит на стационарное значение, а при спаде быстрее спадает до нуля, чем в атмосфере чистого воздуха.

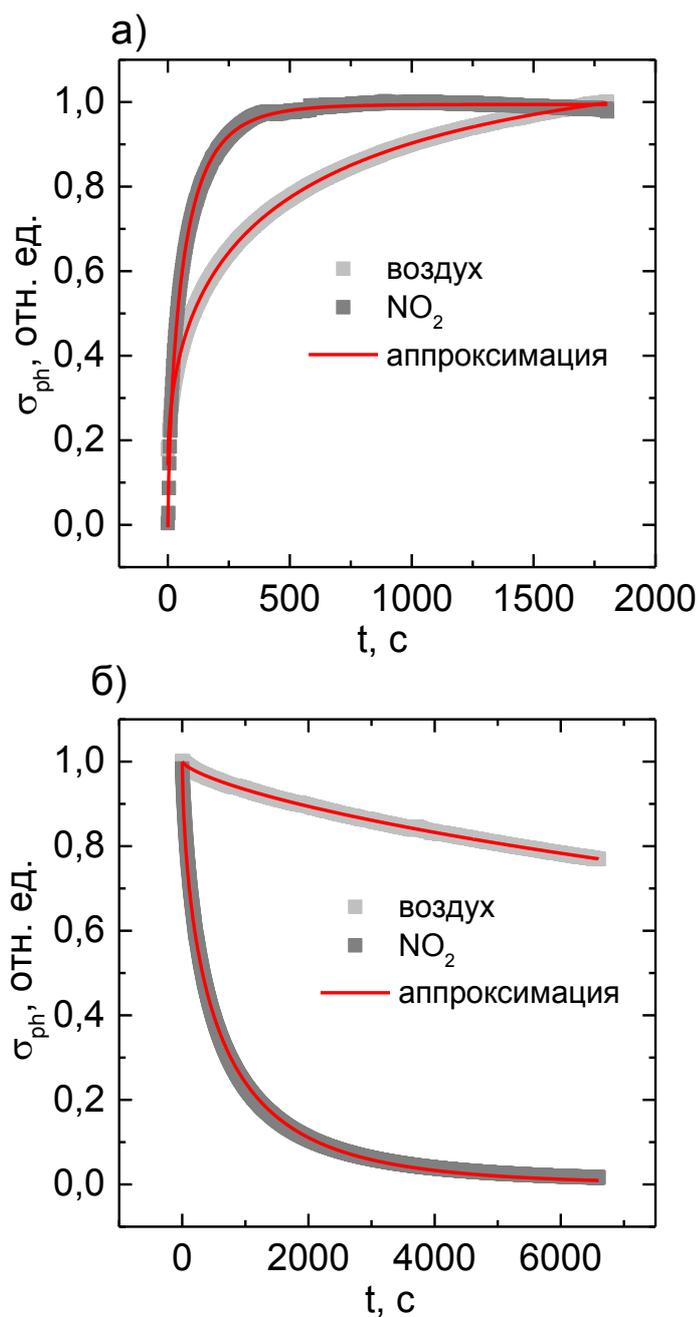


Рис. 3.7 Нормированные кинетики нарастания (а) и спада (б) фотопроводимости образца 1-2 в атмосферах чистого воздуха и воздуха, содержащего диоксид азота. Красной линией показана аппроксимация растянутой экспонентой.

Кинетики фотопроводимости имеют достаточно сложную неэкспоненциальную зависимость. Полученные зависимости можно

аппроксимировать растянутой экспонентой (функцией Коца). Кинетики нарастания фотопроводимости аппроксимируются зависимостью

$$\sigma_{ph}(t) = \sigma_{ph} \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \right),$$

а кинетики спада фотопроводимости аппроксимируются зависимостью

$$\sigma_{ph}(t) = \sigma_{ph} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right],$$

где, τ — "эффективное" время релаксации фотопроводимости, β — показатель экспоненты, а σ_{ph} , как и раньше, — стационарная фотопроводимость. Следует отметить, что растянутой экспонентой аппроксимируются зависимости нарастания и спада фотопроводимости как в воздухе, так и при наличии NO_2 .

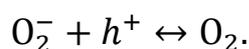
Значение параметров τ и β приведены в таблице 3.1. Видно, что и при нарастании фотопроводимости, и при спаде значение времени релаксации τ сильно уменьшается при добавлении диоксида азота в атмосферу. Значение показателя экспоненты β незначительно меняется при смене атмосферы.

Таблица 3.1 Значения параметров аппроксимации кинетик фотопроводимости

Атмосфера	нарастание		спад	
	β	$\tau, \text{с}$	β	$\tau, \text{с}$
воздух	0.51±0.01	510±2	0.71±0.01	43510±40
NO_2	0.70±0.01	63.5±0.5	0.63±0.01	572±2

Несмотря на то, что аппроксимирование изменения фотопроводимости со временем законом растянутой экспоненты широко используется [73,85,86], однако физический смысл получаемых аппроксимацией параметров τ и β остается до конца неясен.

Рассмотрим, за счет чего могут наблюдаться долговременные кинетики фотопроводимости, описываемые растянутой экспонентой. Сначала обсудим случай, когда оксид индия находится в атмосфере чистого воздуха. В атмосфере чистого воздуха на поверхности нанокристаллов находится хемосорбированный кислород. При освещении УФ светом в нанокристаллическом оксиде индия создаются неравновесные электрон-дырочные пары. Неравновесные дырки, находящиеся вблизи поверхности, могут захватиться на хемосорбированный кислород и привести к его десорбции:



Так как темп рекомбинации пропорционален как концентрации электронов, так и концентрации дырок, с уменьшением концентрации дырок при их захвате на хемосорбированный кислород темп рекомбинации электронов замедляется, что приводит к увеличению фотопроводимости. Продолжительный процесс нарастания фотопроводимости может быть обусловлен долговременным процессом десорбции хемосорбированного кислорода.

После выключения освещения процесс десорбции кислорода прекращается, а количество хемосорбированного кислорода увеличивается. Для отклонения концентрации электронов от равновесия можно записать [68,86]:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\nu(t)\Delta n, \quad (1)$$

где $\nu(t)$ - скорость достижения равновесного состояния.

В неупорядоченных структурах, например, в аморфном кремнии, экспоненциальную релаксацию, растянутую во времени, связывают с атомной диффузией, зависящей от времени [86]. Можно предположить, что аналогично тому, как это имеет место в аморфном кремнии, в нанокристаллическом оксиде индия диффузия атомов кислорода также зависит от времени по степенному закону [68]. Согласно используемой в

аморфном кремнии модели, скорость $v(t)$ должна быть пропорциональна скорости перемещения кислорода D/a^2 , где a - длина прыжка, D - коэффициент диффузии кислорода.

Результаты исследований [86] показывают, что

$$D = D_0(\omega_0 t)^{-\alpha}, \quad (2)$$

где ω_0 - частота прыжка, а α - дисперсионный параметр.

Тогда для скорости достижения равновесного состояния можно записать

$$v(t) = \frac{D_0}{a^2} (\omega_0 t)^{-\alpha}. \quad (3)$$

Интегрируя уравнение (1) при условии (3), получим

$$\Delta n = n_0 \exp \left[-\left(t/\tau \right)^\beta \right],$$

где $\beta = 1 - \alpha$.

Принимая во внимание, что

$$\sigma_{ph} = e \Delta n \mu_e,$$

получим

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 \exp \left[-\left(t/\tau \right)^\beta \right].$$

Таким образом, спад фотопроводимости, проходящий по закону растянутой экспоненты, получается из дисперсионного механизма диффузии атомов кислорода.

В атмосфере с диоксидом азота на поверхности находятся хемосорбированные молекулы O_2^- и NO_2^- . При освещении УФ светом по одному и тому же механизму происходит десорбция как молекул O_2 , так и молекул NO_2 . После выключения освещения в атмосфере, содержащей NO_2 , происходит хемосорбция молекул кислорода и диоксида азота, которая приводит к релаксации по растянутой экспоненте, как и в атмосфере воздуха, не содержащего NO_2 . Так как происходит хемосорбция и O_2 , и молекул NO_2 , то релаксация фотопроводимости происходит быстрее, чем если бы хемосорбировался только O_2 . Ускорение релаксации приводит к уменьшению τ . Таким образом, адсорбированные молекулы NO_2 играют, по

сути дела, роль рекомбинационных центров, концентрация которых изменяется в процессе освещения и после его выключения.

Другим способом изучения кинетик фотопроводимости может быть исследование изменения мгновенного времени релаксации $\tau_{\text{МГН}}$. Мгновенные времена релаксации выражаются непосредственно из дифференциального уравнения для фотопроводимости [87,88]

$$\frac{d\sigma_{ph}(t)}{dt} = e(\mu_n + \mu_p)g + \frac{\sigma_{ph}(t)}{\tau_{\text{МГН}}(t)}, \quad (4)$$

где μ_n и μ_p – подвижность электронов и дырок, соответственно, g – темп оптической генерации электрон-дырочных пар, а $\tau_{\text{МГН}}(t)$ – мгновенное время релаксации фотопроводимости.

Для нарастания фотопроводимости мгновенное время релаксации определяется выражением

$$\tau_{\text{МГН}}(t) = \sigma_{ph} \left(e(\mu_n + \mu_p)g - \frac{d\sigma_{ph}}{dt} \right)^{-1},$$

А в случае спада фотопроводимости мгновенное время релаксации определяется выражением

$$\tau_{\text{МГН}}(t) = -\sigma_{ph} \left(\frac{d\sigma_{ph}}{dt} \right)^{-1}.$$

Для начального участка нарастания фотопроводимости в уравнении (4) можно пренебречь вторым слагаемым в правой части (так как фотопроводимость в начальный момент нарастания весьма мала). Тогда для начального участка справедливо выражение

$$\frac{d\sigma_{ph}(t)}{dt} = e(\mu_n + \mu_p)g, \quad (5)$$

которым можно воспользоваться для вычисления мгновенного времени релаксации для нарастания фотопроводимости.

Изменения мгновенного времени релаксации со временем для нарастания и спада фотопроводимости представлены на рис. 3.8.

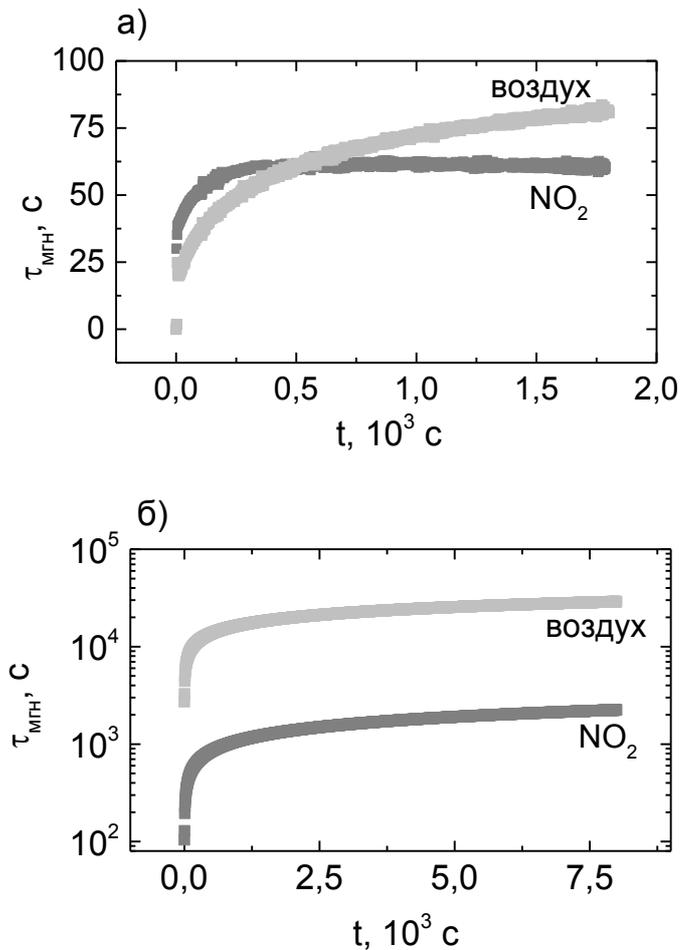


Рис. 3.8 Кинетики мгновенного времени релаксации для нарастания (а) и спада (б) фотопроводимости. Около зависимостей указана атмосфера, в которой измерялась кинетика фотопроводимости.

Со временем фотопроводимость выходит на стационарное значение, определяемое из уравнения (4), где фотопроводимость не зависит от времени

$$\sigma_{ph} = e(\mu_n + \mu_p)g\tau, \quad (6)$$

где τ – стационарное время релаксации фотопроводимости, называемое временем жизни фотопроводимости [88].

Из рис. 3.8 (а) видно, что в атмосфере диоксида азота мгновенное время релаксации при нарастании фотопроводимости довольно быстро (примерно за 5 минут) выходит на стационарное время, равное 61 с. Сравнивая получившееся значение времени релаксации в стационарном

случае с параметром τ из таблицы 3.1 (63.5 с), видно, что эти значения приблизительно равные, то есть в данном случае аппроксимирование кинетики роста растянутой экспонентой дало значение стационарного времени релаксации. В воздухе мгновенное время релаксации гораздо медленнее выходит на стационарное значение, даже по прошествии получаса после начала освещения стационарная фотопроводимость так и не была достигнута. В случае спада фотопроводимости мгновенное время релаксации в воздухе на порядок больше, чем мгновенное время в атмосфере диоксида азота (рис. 3.8 (б)).

Таким образом, в атмосфере диоксида азота сильно меняется стационарная фотопроводимость и время релаксации фотопроводимости. Так как в атмосфере диоксида азота происходит адсорбция молекул диоксида азота на поверхность оксида индия (что приводит к изменению концентрации равновесных носителей, по крайней мере, в темноте), именно адсорбированные молекулы диоксида азота влияют на время релаксации фотопроводимости. Время релаксации характеризует время жизни неравновесных носителей. Таким образом, можно предположить, что адсорбированные молекулы диоксида азота создают на поверхности нанокристаллического оксида индия дополнительные рекомбинационные центры, которые ускоряют релаксацию фотопроводимости.

3.2 Влияние напряжения смещения на сенсорный отклик нанокристаллического оксида индия на диоксид азота

Для практических применений нанокристаллического оксида индия в качестве чувствительного слоя сенсора важным требованием является сведение энергопотребления к минимуму. На данном этапе уменьшить энергопотребление можно изменением режима освещения диоксида азота. Если в предыдущих измерениях освещение образца производилось

непрерывно, то в этом параграфе будет рассмотрено модулированное освещение.

На данный момент нет экспериментальных работ, изучающих влияние приложенного к сенсору электрического напряжения, на сенсорные характеристики. Следует отметить, что уменьшение приложенного напряжения может быть эффективным методом снижения энергопотребления сенсора. Кроме того, изучение влияния напряжения на чувствительность In_2O_3 к NO_2 вызывает интерес и с точки зрения исследования фундаментальных процессов фотоадсорбции и фотодесорбции активных молекул в нанокристаллических полупроводниковых материалах.

На рис. 3.9 показано изменение фотопроводимости образца 1-1 при периодическом добавлении в атмосферу сухого воздуха молекул NO_2 в концентрации 8 ppm. Измерения были выполнены при напряжении на образце 50 мВ. Моменты времени, в которые производился напуск диоксида азота и его отключения показаны на рисунке. Как видно из рисунка, при включении светодиода проводимость образца резко возрастает и в течение 1 часа значение проводимости постепенно выходит на насыщение. После напуска молекул NO_2 в течение 2 минут проводимость резко падает и за 30 секунд изменяется более, чем на порядок. После этого при продувании сухим воздухом под действием ультрафиолетового излучения происходит десорбция молекул NO_2 и проводимость практически возвращается к своему первоначальному значению

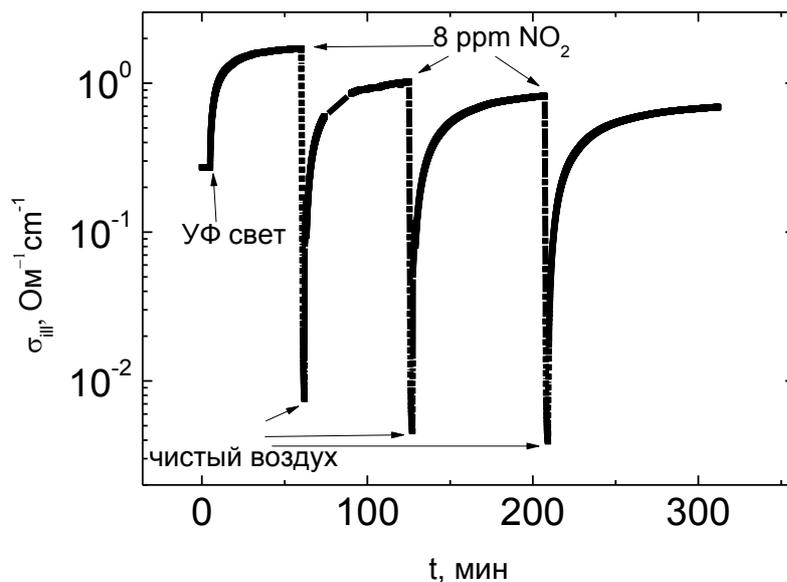


Рис. 3.9 Изменение проводимости In_2O_3 при освещении и периодическом напуске NO_2 . Напряжение на образце 50 мВ.

Аналогичные изменения проводимости In_2O_3 при освещении в результате напуска NO_2 наблюдаются и при других использованных напряжениях (от 0,05 В до 5 В). Эксперименты, проведенные при различных напряжениях, показали, что чувствительность In_2O_3 возрастает с увеличением напряжения. Однако, зависимость является достаточно слабой: увеличение напряжения на два порядка приводит лишь к незначительному возрастанию (на несколько процентов) чувствительности In_2O_3 к NO_2 . К примеру, сенсорный отклик образца 1-1 к напуску диоксида азота в течение 30 секунд в концентрации 8 ppm составил 28 единиц при напряжении 5 В. При напряжении 0.5 В сенсорный отклик снижается на $2\pm 1\%$, а при напряжении 0.05 В сенсорный отклик снижается на $8\pm 2\%$.

В настоящее время, насколько нам известно, в литературе отсутствуют экспериментальные результаты, свидетельствующие о влиянии приложенного напряжения на чувствительность оксида индия к различным газам, однако есть теоретические предположения о возможности влияния напряжения на чувствительность сенсора резистивного типа [89].

Предполагается, что изменение напряжения приводит к изменению изгиба зон на границах нанокристаллов, что и может изменять чувствительность материала. Об изгибах зон может свидетельствовать слабая нелинейность вольт-амперной характеристики наших образцов, измеренная при освещении (для примера на рис. 3.10 показана вольт-амперная характеристика образца 1-1).

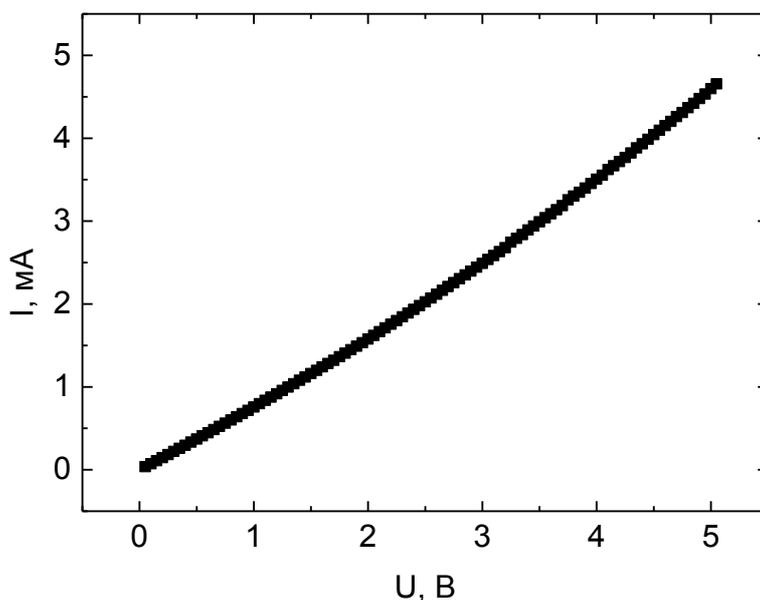


Рис. 3.10 Вольт-амперная характеристика пленок In_2O_3 , измеренная при УФ подсветке.

Сенсорный отклик определяется количеством молекул диоксида азота, которые хемосорбируются на поверхности, что, в свою очередь, определяется состоянием и поверхности или, конкретнее, поверхностных дефектов, на которых происходит хемосорбция диоксида азота. При изменении напряжения может происходить перезарядка поверхностных дефектов, которая приводит к изменению количества молекул диоксида азота, которые могут хемосорбироваться на поверхность. Изменение количества хемосорбируемых молекул диоксида азота приведет к изменению сенсорного отклика при изменении напряжения.

3.3 Влияние режима освещения на сенсорный отклик нанокристаллического оксида индия на диоксид азота

Для анализа влияния режима освещения был выбран образец с наименьшим размером нанокристаллов (образец 1-3), так как у него наблюдается самый большой сенсорный отклик на диоксид азота. Освещение проводилось в трех разных режимах:

1. непрерывное освещение;
2. модулированное освещение с периодом 15 с, из которых светодиод горит 4 с (режим 4-11) (рис. 3.11, режим 1)
3. модулированное освещение с периодом 15 с, из которых светодиод горит 1 с (режим 1-14) (рис. 3.11, режим 2)

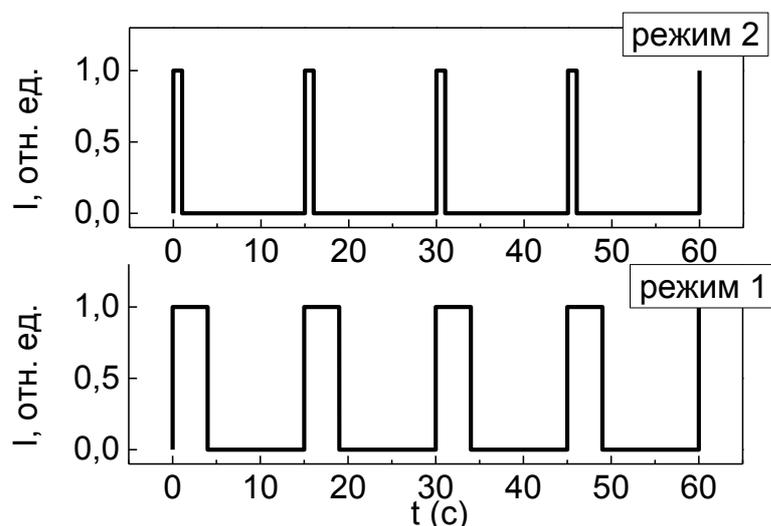


Рис. 3.11 Режимы работы УФ светодиода (зависимость интенсивности освещения от времени).

На рис. 3.12 представлены изменения проводимости при модулированном освещении в разных режимах и периодическом напуске диоксида азота в концентрации 8 ppm.

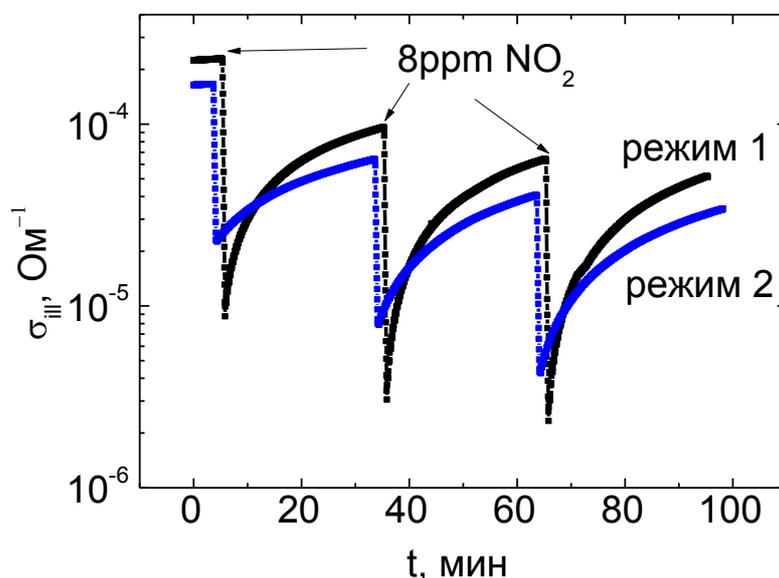


Рис. 3.12 Изменение проводимости при освещении и периодическом напуске диоксида азота в концентрации 8 ppm. Для освещения использовалось модулированное излучение.

Возможность использования мигающего режима подсветки для детектирования диоксида азота обусловлена тем, что фотопроводимость спадает значительно медленнее, чем растет (это можно проследить по существенному большему времени релаксации при спаде фотопроводимости относительно времени релаксации при ее нарастании, которые указаны в таблице 3.1). Поэтому даже при мигающем освещении фотопроводимость приходит к некоторому стационарному состоянию. Надо заметить, что при использовании мигающего освещения несколько уменьшается сенсорный отклик на диоксид азота (при непрерывном освещении он составляет 32, при освещении в режиме 1 – 27, при освещении в режиме 2 – 9), однако время освещения, а, следовательно, энергопотребление сенсора при этом снижается значительно (при условии, что основная часть энергопотребления идет на

освещение, в режиме 2 энергопотребление сокращается в 15 раз по сравнению с непрерывным режимом освещения). При размерах области нанокристаллического оксида индия между контактами $0.3 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$ и интенсивности падающего УФ света 5 мВт/см^2 , а также учитывая, что в настоящее время УФ светодиоды с максимумом интенсивности на длине волны 385 нм имеют КПД около 15% [90], энергопотребление светодиода не будет превышать 1 мВт , что значительно меньше энергопотребления нагревателя, используемого в резистивных газовых сенсорах (около 500 мВт в сенсорах фирмы Figaro).

3.4 Изменение фотопроводимости нанокристаллического оксида индия при освещении видимым светом в условиях адсорбции диоксида азота

В предыдущих пунктах фотопроводимость создавалась при освещении нанокристаллического оксида индия ультрафиолетовым светом с энергией квантов выше, чем ширина запрещенной зоны нанокристаллического оксида индия. В настоящем пункте будет рассмотрено влияние адсорбции диоксида азота на фотопроводимость, созданную видимым освещением с энергией квантов вблизи 2.5 эВ , что меньше ширины запрещенной зоны In_2O_3 .

На рис. 3.13 показано изменение проводимости при освещении зеленым светом образца 1-1 при однократном напуске диоксида азота в концентрации 8 ppm . Диоксид азота напускался в течение 1 минуты . Видно, что фотопроводимость σ_{ill} сильно падает за время напуска диоксида азота, причем падение частично обратимое. В атмосфере, не содержащей диоксид азота, σ_{ill} восстанавливается. При зеленом освещении фотопроводимость восстанавливается значительно медленнее, чем при освещении ультрафиолетовым светом, поэтому для детектирования перспективнее использовать ультрафиолетовую подсветку.

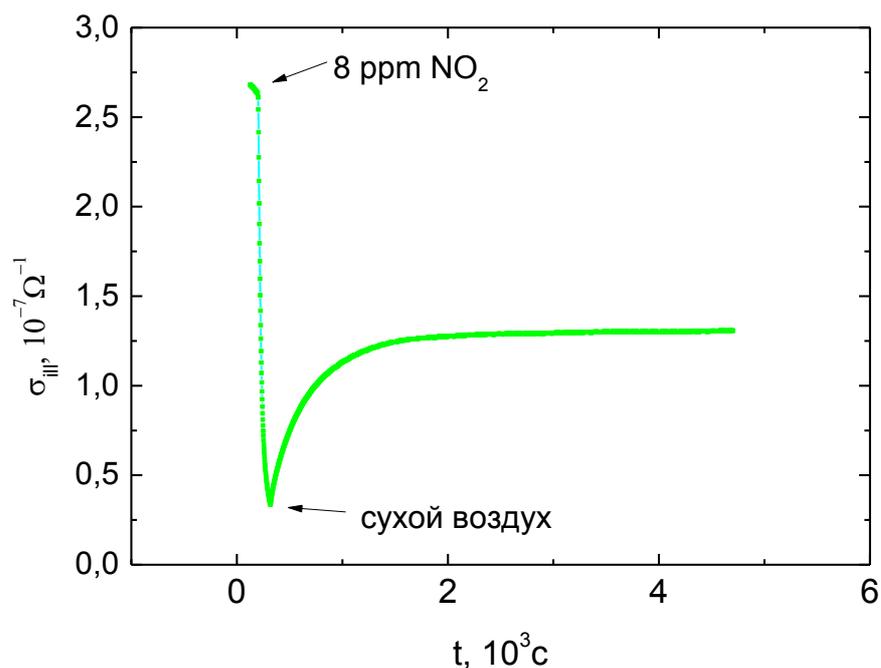


Рис. 3.13 Изменение фотопроводимости образца 1-1 при однократном напуске диоксида азота. Фотопроводимость создавалась освещением зеленым светом

В отличие от ультрафиолетового освещения, при зеленом освещении (энергия кванта 2.4 эВ) не происходит межзонная генерация электрон-дырочных пар и величина фотопроводимости оказывается того же порядка, что и темновая проводимость ($\sigma_{ph} \sim \sigma_d$). Поэтому при зеленом освещении уже нельзя считать, что $\sigma_{ill} \approx \sigma_{ph}$, а нужно учитывать, что $\sigma_{ill} = \sigma_{ph} + \sigma_d$. Фотопроводимость σ_{ph} может создаваться неравновесными электронами, которые возбуждаются с локализованных в запрещенной зоне состояний. Это могут быть как состояния кислородных вакансий (в главе 1 было описано, что кислородные вакансии должны находиться на 0.2-1 эВ ниже дна зоны проводимости), так и поверхностные состояния, в большой концентрации содержащиеся в нанокристаллическом оксиде индия.

При адсорбции диоксида азота может изменяться как темновая проводимость, так и фотопроводимость. Темновая проводимость изменяется

за счет захвата свободных электронов на хемосорбированные молекулы диоксида азота, тогда как фотопроводимость изменяется за счет изменения темпа рекомбинации. Как и при освещении ультрафиолетовым светом, изменение темпа рекомбинации может происходить из-за хемосорбции молекул диоксида азота, выступающих в роли рекомбинационных центров и увеличивающих их концентрацию. Однако если при освещении ультрафиолетовым светом изменение σ_d можно было не учитывать, так как выполнялось условие $\sigma_d \ll \sigma_{ph}$, то при освещении зеленым светом это условие выполняется и необходимо учитывать изменение и σ_d , и σ_{ph} .

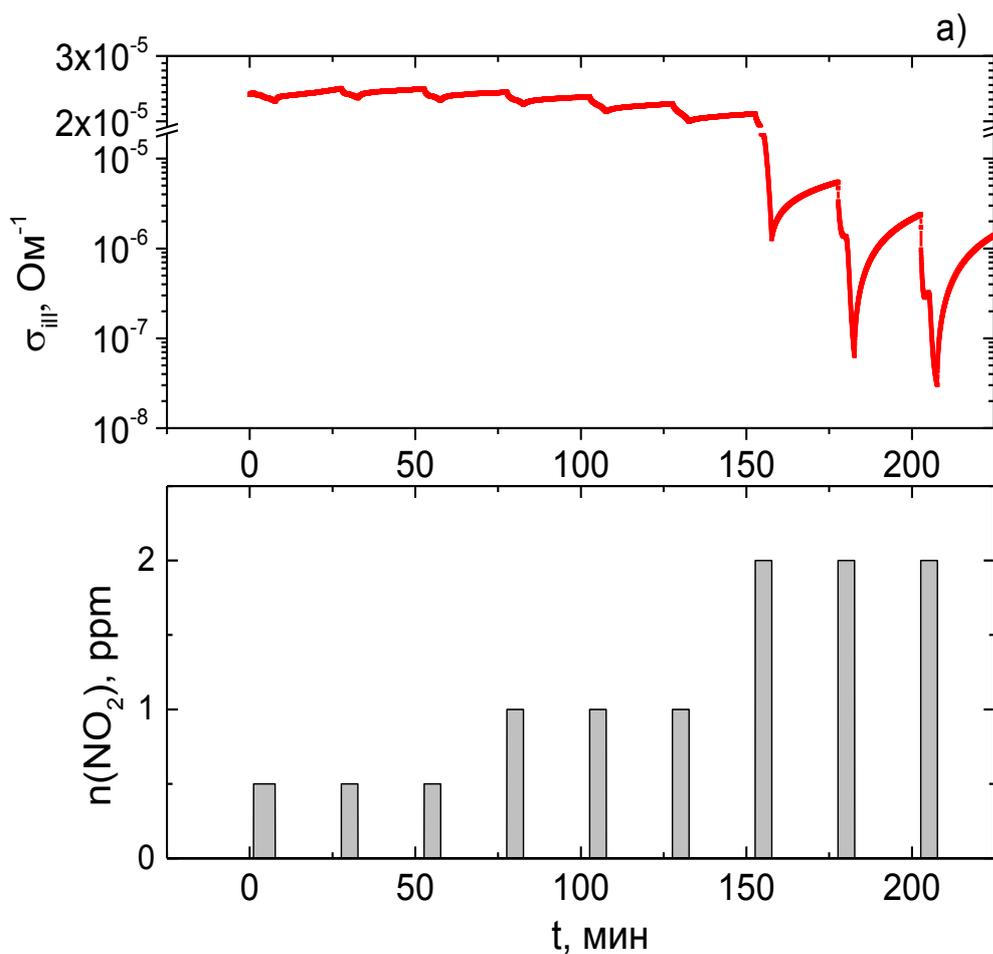
После удаления диоксида из атмосферы наблюдается частичное восстановление σ_{ill} . В разделе 3.1 было показано, что σ_d при адсорбции диоксида азота изменяется необратимо (см. рис. 3.2). При освещении зеленым светом σ_{ph} может восстанавливаться по тому же механизму, по которому восстанавливается σ_{ph} при ультрафиолетовом освещении. При зеленом освещении могут создаваться неравновесные дырки. Однако, в отличие от ультрафиолетового освещения, когда наблюдается межзонная генерация электрон-дырочных пар, при зеленом освещении с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны, дырки могут создаваться при возбуждении электронов из валентной зоны на акцепторные состояния в запрещенной зоне. Неравновесная дырка рекомбинирует с захваченным на хемосорбированной молекуле диоксида азота электроном и приводит к десорбции диоксида азота. С десорбцией диоксида азота темп рекомбинации неравновесных носителей заряда возвращается к первоначальному, который был до адсорбции диоксида азота, что, в свою очередь, приводит к восстановлению σ_{ph} . В итоге σ_{ill} при удалении диоксида азота из атмосферы восстанавливается лишь частично за счет восстановления σ_{ph} и необратимости σ_d .

На рис. 3.14 показано для примера изменение σ_{ill} образцов 1-1 и 1-3 при освещении зеленым светом и периодическом напуске разных

концентраций диоксида азота в диапазоне от 0.5 до 2 ppm. Для наглядности снизу на диаграммах отмечена концентрация диоксида азота в камере на протяжении всего эксперимента.

Видно, что при освещении зеленым светом σ_{ill} в атмосфере без диоксида азота возвращается лишь частично. Это наблюдается для всех образцов и особенно заметно после напуска 2ppm диоксида азота. Поэтому для многократного детектирования диоксида азота освещение зеленым светом неприменимо.

Было обнаружено, что, как и при ультрафиолетовом освещении, образец 1-1 имеет самый большой сенсорный отклик на диоксид азота. При этом образцы 1-2 и 1-3 имеют примерно одинаковый сенсорный отклик, что было подтверждено измерением сенсорного отклика на разных партиях образцов 1-2 и 1-3.



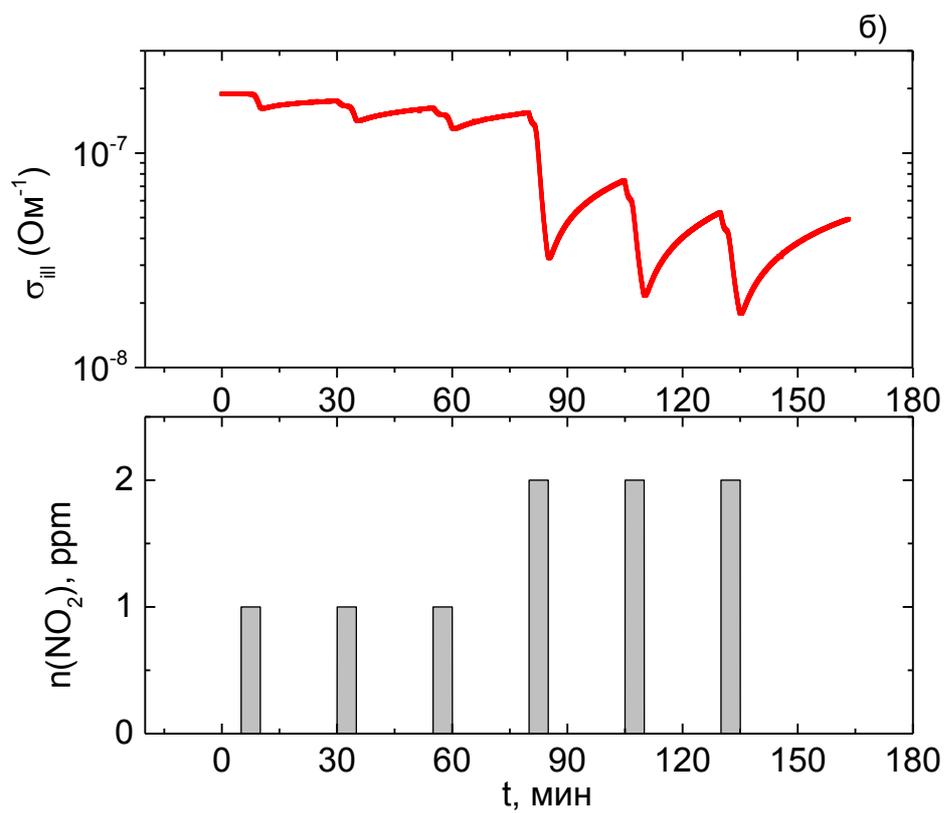


Рис. 3.14 Изменение проводимости при освещении зеленым светом образцов 1-1 (а) и 1-3 (б) при периодическом напуске диоксида азота в разных концентрациях. Концентрации диоксида азота в камере на протяжении эксперимента показаны на нижних частях рисунков.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИНДИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

4.1 Температурные зависимости темновой проводимости нанокристаллических оксидов индия и цинка

Температурные зависимости темновой проводимости In_2O_3 и ZnO (образцов 2-1 и 2-9) представлены на рис. 4.1. Как видно из рисунка, во всем исследованном интервале температур темновая проводимость In_2O_3 значительно выше темновой проводимости ZnO . Следует отметить, что на температурных зависимостях проводимости каждого образца можно выделить по два активационных участка, описываемых выражением

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (7)$$

где k – постоянная Больцмана, а σ_0 – коэффициент, не зависящий (или слабо зависящий) от температуры. На всех температурных зависимостях темновой проводимости композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (образцах 2-2 -2-9) также можно выделить по два активационных участка.

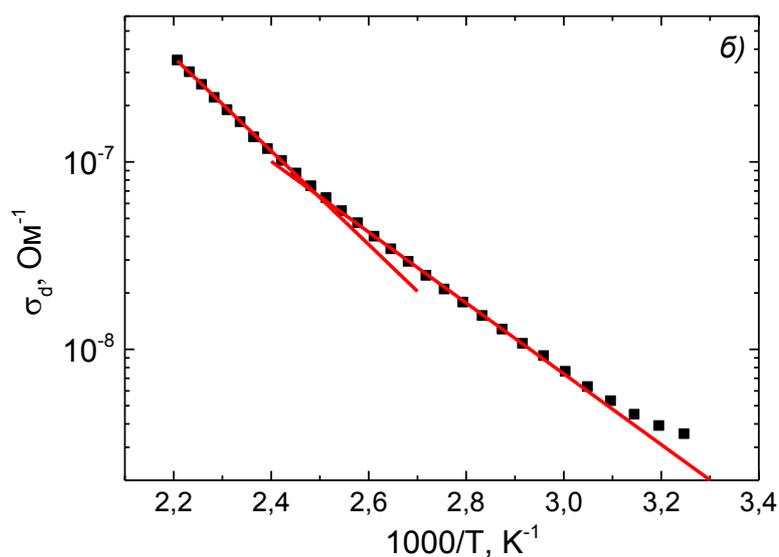
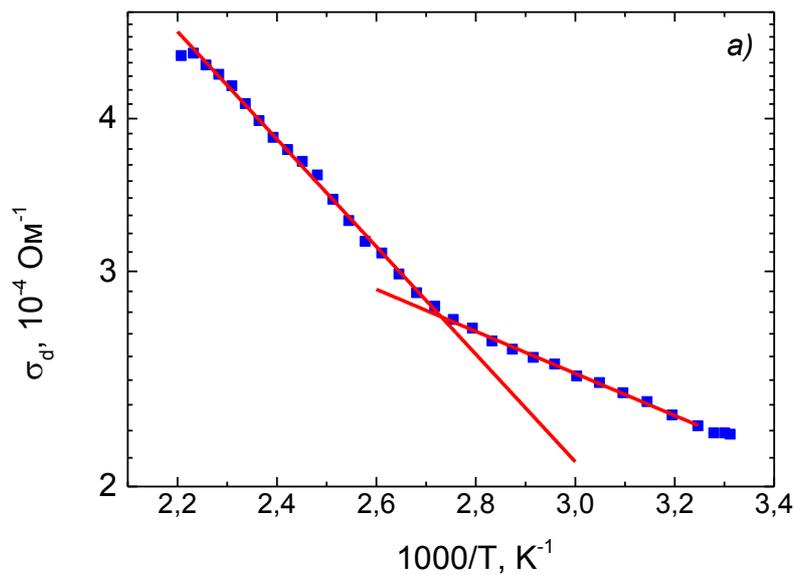


Рис. 4.1. Температурные зависимости темновой проводимости нанокристаллических пленок оксида индия (образец 2-1) (а) и оксида цинка (образец 2-9) (б). Линиями показаны аппроксимации температурных зависимостей по активационному закону (7).

Первый активационный участок наблюдается при высоких температурах ($T > 380-390$ К). Энергия активации на этом участке для In_2O_3

составляет $E_a^{(1)} = 0.09$ эВ, а для оксида цинка $E_a^{(1)} = 0.48$ эВ. При температурах меньше 370 К наблюдается второй активационный участок. Здесь энергия активации $E_a^{(2)} = 0.03$ эВ для In_2O_3 и $E_a^{(2)} = 0.36$ эВ для ZnO . Надо заметить, что для всех образцов второй серии энергия активации второго участка меньше, чем первого. Близкие данные для In_2O_3 и ZnO были получены в работах [22,46,91,92].

Темновая проводимость нанокристаллических In_2O_3 и ZnO может быть представлена в виде [88]:

$$\sigma_d = e\mu n, \quad (8)$$

где e – заряд электрона, μ , n – подвижность и концентрация электронов соответственно. Для невырожденных полупроводников концентрация электронов определяется выражением

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right). \quad (9)$$

здесь N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, E_c и F – дно зоны проводимости и уровень Ферми соответственно. Если считать, что подвижность электронов не зависит от температуры (или наблюдается лишь слабая зависимость, определяемая механизмом рассеяния), то энергия активации проводимости, фигурирующая в формуле (9), определяется положением уровня Ферми относительно дна зоны проводимости, т.е.

$$E_a = E_c - F.$$

Изменение энергии активации в зависимости от температуры может объясняться смещением уровня Ферми. Часто (см., например, [93]) два характерных активационных участка на температурных зависимостях проводимости описывают в предположении наличия в полупроводнике одного простого (т.е. находящегося всего в двух зарядовых состояниях – нейтральном и положительно заряженном) донорного уровня. При этом, в области низких температур ионизуется донорный уровень (этот режим описывается активационной зависимостью проводимости с энергией активации, равной половине энергетического расстояния между донорным

уровнем и дном зоны проводимости), а с повышением температуры концентрация электронов и, следовательно, проводимость растут за счет возбуждения электронов в зону проводимости из валентной зоны. При этом наблюдается второй активационный участок со значительно большей энергией активации.

В нашем случае, однако, такое объяснение является маловероятным, поскольку в области исследуемых температур вероятность перехода ко второму режиму (переходам электронов из валентной зоны в зону проводимости) крайне мала, так как обычно для этого режима требуются значительно большие температуры. Кроме того, в данной модели должен существовать участок, где проводимость практически не зависит от температуры. Этот участок должен наблюдаться при переходе от первого режима ко второму, когда все доноры станут ионизованными, а увеличение концентрации электронов и, следовательно, проводимости за счет заброса электронов из валентной зоны практически не происходит. Плато на температурной зависимости проводимости на рис. 4.1 также не наблюдается. В работе [46] высказывалось предположение, что имеется разброс ловушек по энергии; кроме того, возможна смена механизма переноса. При низких температурах, работает, в основном, туннельный механизм, а при повышении температуры – активационные переходы.

Для интерпретации наших экспериментальных данных разумно предположить, что имеются два простых донорных уровня. Происхождение этих уровней может быть различным. Это могут быть как дефектные состояния внутри нанокристаллов, так и поверхностные состояния на границах нанокристаллов. Также это могут быть состояния кислородных вакансий. Хотя вакансии кислорода в оксидах металлов не являются простыми центрами и не описываются используемым ниже для простых центров распределением Ферми-Дирака, качественно и для них картина должна быть близка к описываемой ниже.

Для моделирования будем полагать, что имеются два простых донорных уровня с энергиями E_1 , E_2 и концентрациями N_1 , N_2 , соответственно. Для определенности будем считать, что уровень E_1 лежит ближе ко дну зоны проводимости, чем уровень E_2 . Изменение положения уровня Ферми с температурой можно определить из уравнения электронейтральности:

$$N_c \exp\left[\frac{F - E_c}{kT}\right] = \frac{N_1}{1 + g_{11}/g_{10} \exp[(F - E_1)/kT]} + \frac{N_2}{1 + g_{21}/g_{20} \exp[(F - E_2)/kT]}, \quad (10)$$

где g_{i0} и g_{i1} – факторы вырождения пустого и заполненного i -го уровня ($i=1,2$). В уравнении (10) мы, в силу того, что имеем дело с полупроводниками n -типа, пренебрегаем положительным зарядом дырок и отрицательным зарядом акцепторных уровней, существование которых исключить нельзя. Введем следующие обозначения: $x = \exp\frac{F - E_c}{kT}$, $a = \frac{g_{11}}{g_{10}} \exp\frac{E_c - E_1}{kT}$, $b = \frac{g_{21}}{g_{20}} \exp\frac{E_c - E_2}{kT}$, $n_1 = \frac{N_1}{N_c}$, $n_2 = \frac{N_2}{N_c}$. Тогда уравнение электронейтральности (10) можно переписать

$$x = \frac{n_1}{1 + ax} + \frac{n_2}{1 + bx}. \quad (11)$$

При самых низких температурах донорные уровни еще не ионизованы и уровень Ферми лежит выше обоих донорных уровней. Так как сначала ионизуется верхний уровень, в приближении низких температур в уравнении (11) можно пренебречь наличием второго уровня ($\exp\frac{F - E_2}{kT} \gg 1$, $N_2^+ = 0$), т.е. можно считать, что второй уровень полностью заполнен электронами и является электронейтральным. Тогда уравнение (11) можно записать в виде

$$x = \frac{n_1}{1 + ax}. \quad (12)$$

При условии $\sqrt{4an_1} \gg 1$, которое выполняется при достаточно низких температурах, нетрудно получить

$$n = N_c x \sim a^{-1/2} = \exp\left(-\frac{E_c - E_1}{2kT}\right). \quad (13)$$

Согласно формулам (9) и (13) проводимость носит активационный характер с энергией активации

$$E_a^{(1)} = \frac{E_c - E_1}{2}. \quad (14)$$

После того, как уровень Ферми опускается ниже уровня E_1 (это происходит при увеличении температуры) в генерации электронов начинает принимать участие уровень E_2 . Рассмотрим случай, когда уровень Ферми находится ниже по энергии уровня E_1 , так что $\exp\frac{F-E_1}{kT} \ll 1$. Тогда первое слагаемое уравнения (11) можно разложить в ряд, ограничиваясь первыми двумя членами

$$x = n_1(1 - ax) + \frac{n_2}{(1 + bx)}.$$

В случае, когда $4(n_1 + n_2)b \gg (n_1b - 1)^2$, и $an_1 \ll 1$ (второй уровень начинает ионизоваться при относительно высоких температурах), получаем

$$n = N_c x \sim b^{-1/2} = \exp\left(-\frac{E_c - E_2}{2kT}\right).$$

Это означает, что проводимость на этом участке носит активационный характер с энергией активации

$$E_a^{(2)} = \frac{E_c - E_2}{2}. \quad (15)$$

Таким образом, энергии уровней E_1 , E_2 и их концентрации N_1 , N_2 могут быть такими, что при повышении температуры у активационной зависимости проводимости меняется энергия активации. При низких температурах она определяется формулой (14), а при высоких – формулой (15). Как раз такое поведение и наблюдается в исследованных нами нанокристаллических оксидах индия и цинка.

Следует отметить, что в зависимости от положения донорных уровней, их концентраций и рассматриваемой области температур могут наблюдаться и другие характерные участки на температурной зависимости

проводимости. Так, например, если уровни E_1 и E_2 расположены достаточно далеко друг от друга, то существует область температур, в которой уровень E_1 уже полностью ионизован, а заброс электронов с уровня E_2 в зону проводимости еще не начался. В решении (12) такой режим соответствует условию $4an_1 \ll 1$, при этом $x = n_1$. То есть концентрация электронов не изменяется с температурой. Если предположить, что из-за рассеяния подвижность уменьшается с ростом температуры, то, согласно формуле (9), проводимость в данном интервале температур будет уменьшаться с ростом температуры. В некоторых статьях упоминается о такой зависимости проводимости от температуры в оксидах металлов [94,95].

4.2 Влияние внедрения нанокристаллов оксида цинка на электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия

Вольт-амперные характеристики композитов в диапазоне от -10 до 10 В симметричны. Прямая ветвь вольт-амперных характеристик приведена на рисунке 4.2. При построении рисунка 4.2 использовался двойной логарифмический масштаб, поскольку в связи с большим отличием наблюдаемых токов на различных образцах невозможно было уместить зависимости на одном рисунке в линейном масштабе. Как видно из рисунка все вольтамперные зависимости близки к линейным в диапазоне от -10 до 10 В.

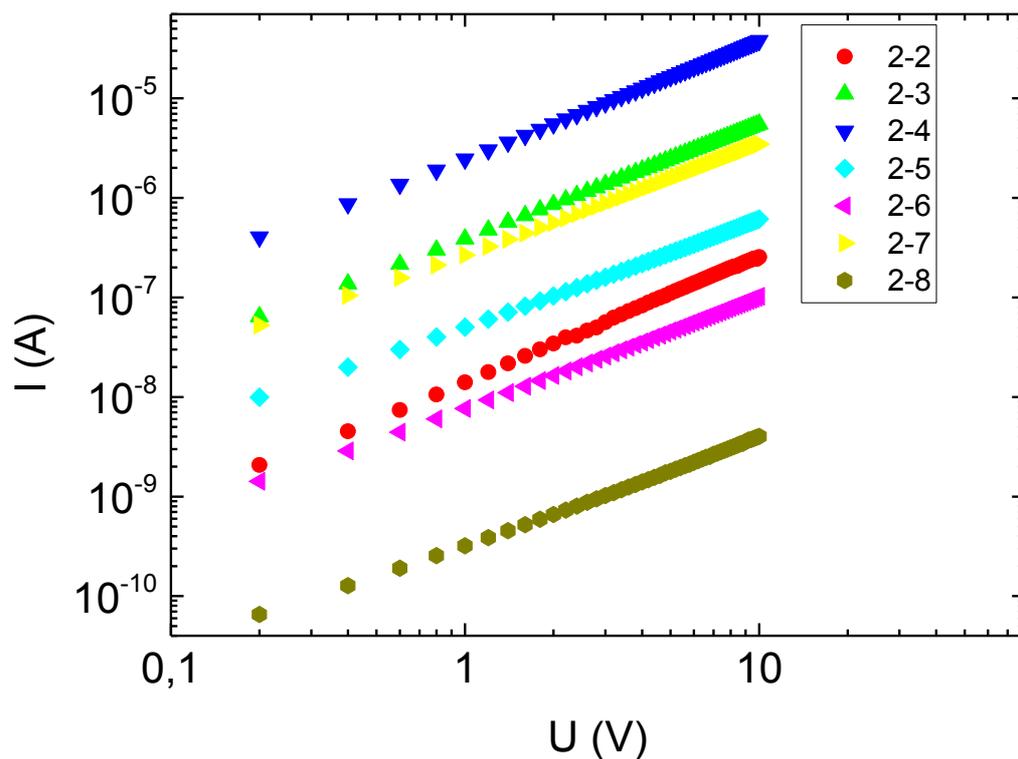


Рис. 4.2 Вольт-амперные характеристики композитов на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка. В легенде рисунка указаны номера образцов 2й серии.

На рисунке 4.3 представлена зависимость сопротивления образцов от доли содержания оксида цинка. Видно, что наблюдается немонотонная зависимость.

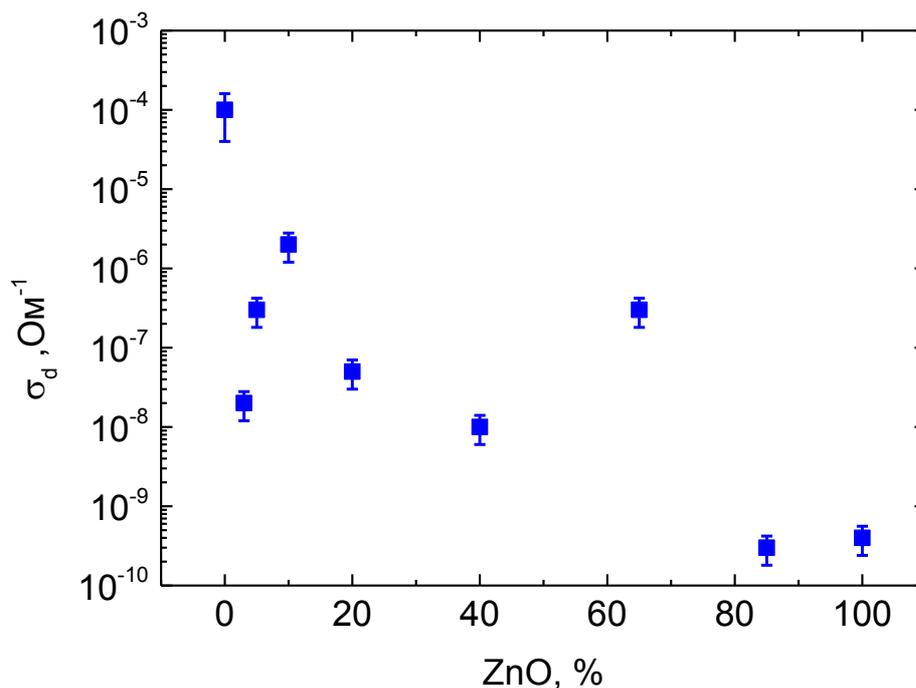


Рис. 4.3. Зависимость проводимости от процентного содержания оксида цинка в композите $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

Известно [96], что для описания нанокompозитов часто прибегают к модели эффективной среды. Однако эта модель дает в зависимости сопротивления от фактора заполнения вещества один переход от низко проводящей фазы к высоко проводящей фазе. В наших экспериментах наблюдается немонотонная зависимость, что говорит о невозможности применения модели эффективной среды. Неприменимость может быть связана с наличием потенциальных барьеров на границах нанокристаллов, которые не учитываются в рамках модели эффективной среды. Кроме того, наличие потенциальных барьеров может приводить к небольшим отклонениям (особенно при малых напряжениях) вольт-амперных характеристик от линейного вида зависимостей, что и наблюдается в эксперименте (см. рисунок 4.2). Также для описания зависимости сопротивления композита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ от содержания ZnO вполне возможно, необходимо учитывать наличие промежуточной фазы, поскольку оксид индия может частично растворяться в оксиде цинка. Поэтому в местах

соприкосновения нанокристаллов оксида индия и оксида цинка может и образовываться такая промежуточная фаза. Однако оценить ее объемную долю не представляется возможным.

При освещении зеленым светом фотопроводимость композитных пленок также возрастает продолжительное время. На рис. 4.4 представлена кинетика роста фотопроводимости при освещении зеленым светом композита ZnO/In_2O_3 с содержанием ZnO 65 %. Аналогичные зависимости наблюдались и на других исследованных образцах. Кинетики нарастания фотопроводимости для всех образцов были аппроксимированы растянутой экспонентой, как и в Главе 3. Однако при освещении зеленым светом показатели β оказались в диапазоне 0.9-1 и в итоге оказалось возможным аппроксимировать кинетики нарастания фотопроводимости всех композитных пленок простым экспоненциальным законом

$$\sigma_{ph}(t) = \sigma_{ph} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (16)$$

Следовательно, параметр τ играет роль стационарного времени релаксации фотопроводимости. Практически экспоненциальный закон для нарастания и спада фотопроводимости в образцах второй серии (в отличие от образцов первой серии) может быть связан с большим, чем для образцов первой серии, размером нанокристаллов. В работе [68] связывают параметр β с процессом диффузии адсорбированных атомов кислорода. В свою очередь процесс диффузии может зависеть от размера нанокристаллов.

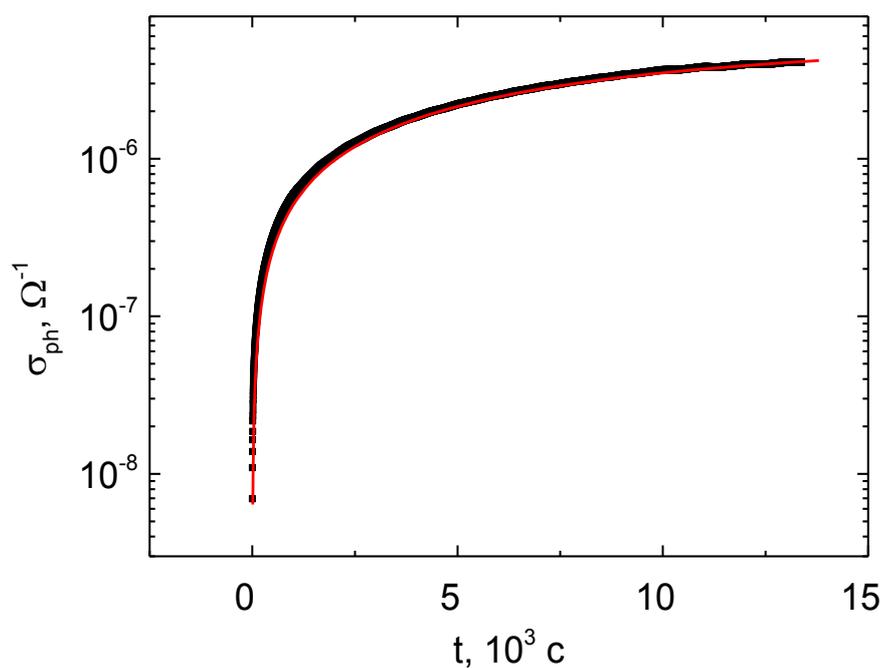


Рис. 4.4 Кинетика роста фотопроводимости композитной пленки In_2O_3/ZnO с содержанием ZnO 65% при освещении зеленым светом. Красной линией показана аппроксимация кинетики экспоненциальной зависимостью (16) с параметрами $\sigma_{ph}=5,67 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ и $\tau=10200$ с.

На рис. 4.5 изображены значения времен релаксации фотопроводимости для композитов. Видно, что время релаксации немонотонно меняется при увеличении доли ZnO в композите.

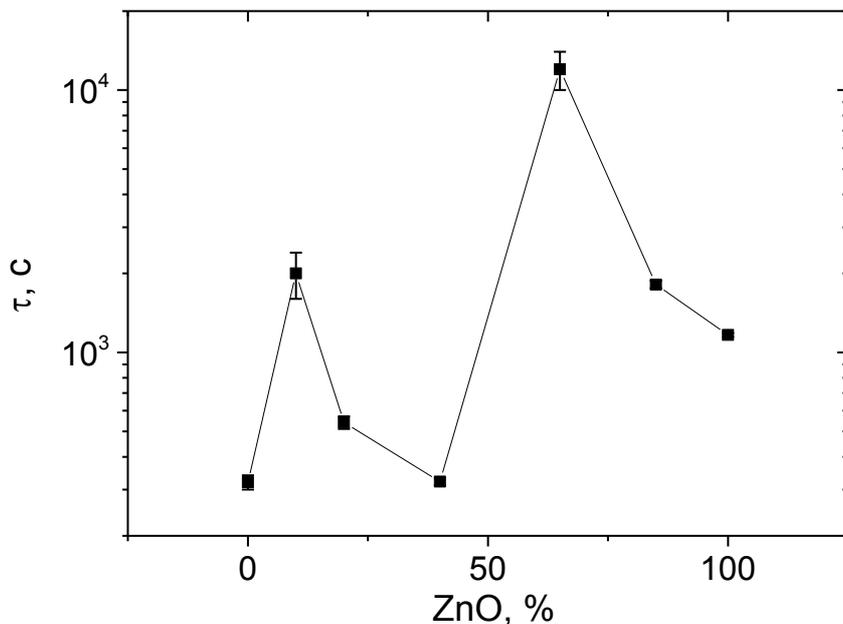


Рис. 4.5 Зависимость времени релаксации фотопроводимости от содержания ZnO в композите In_2O_3/ZnO .

Время релаксации фотопроводимости в композитах ZnO/In_2O_3 может определяться различными процессами. Во-первых, рекомбинационные центры в In_2O_3 и ZnO имеют разную природу и разные параметры захвата носителей. Изменение концентрации одних центров может приводить к более существенному изменению времени релаксации фотопроводимости, чем изменение концентрации других центров. Во-вторых, в композитах ZnO/In_2O_3 происходит разделение заряда. Согласно [97,98], в энергетической диаграмме гетероперехода ZnO/In_2O_3 слой ZnO является потенциальной ямой для электронов, а слой In_2O_3 – потенциальной ямой для дырок. Разделение заряда увеличивает время релаксации фотопроводимости, особенно этот эффект должен быть заметен для композитов с примерно одинаковым содержанием In_2O_3 и ZnO . Конкуренцией указанных процессов может объясняться немонотонная зависимость времени релаксации фотопроводимости от соотношения компонент в композите ZnO/In_2O_3 .

4.3 Влияние водорода на проводимость и фотопроводимость композитов на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка

Для определения сенсорного отклика на водород при освещении зеленым светом, образцы облучались в течении нескольких часов до достижения стационарной фотопроводимости. Далее напускалась смесь водорода в воздухе в течении 25 минут, после чего образец помещался в атмосферу чистого воздуха для восстановления. Данный цикл повторялся для демонстрации воспроизводимости результатов. На рис. 4.6 показано изменение фотопроводимости (кривая 1) нанокристаллического оксида индия (образца 2-1) при напуске водорода.

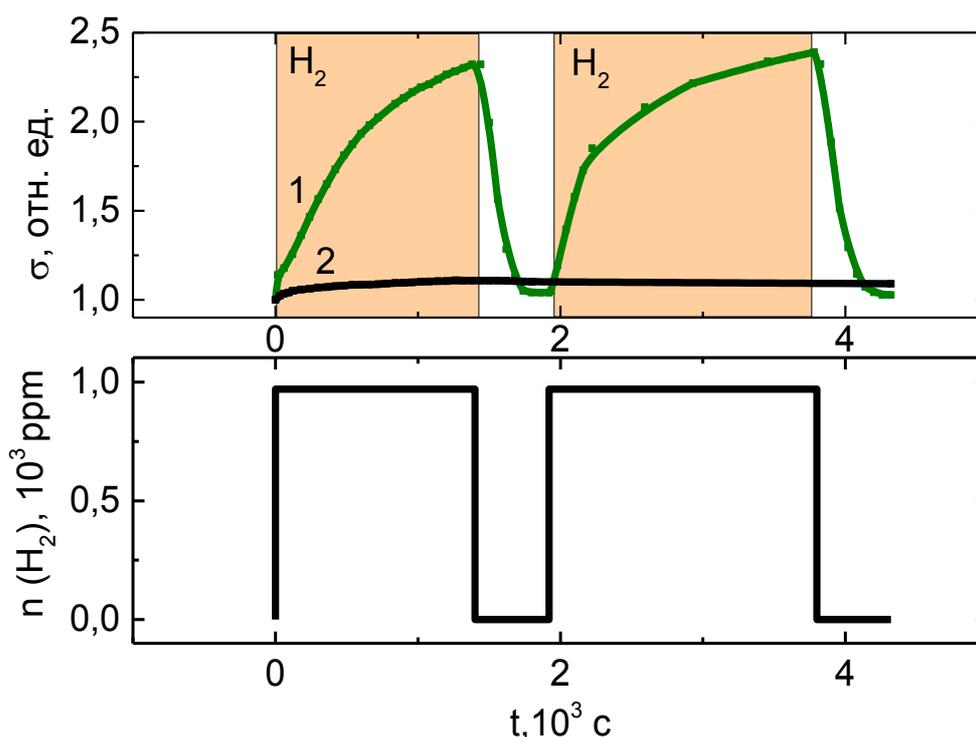


Рис. 4.6. Изменения фотопроводимости (кривая 1) и проводимости (кривая 2) образца 2-1 при периодическом напуске чистого воздуха с водородом.

Для удобства анализа фотопроводимость на рис. 4.6 нормирована на величину стационарной фотопроводимости в чистом воздухе. Видно, что фотопроводимость значительно меняется в атмосфере с водородом. Для

сравнения были проведены циклы напуска водорода на образец, находящийся без освещения (кривая 2 на рисунке 4.6). Также, как и в случае фотопроводимости, темновая проводимость нормирована на значение проводимости в атмосфере чистого воздуха. Видно, что в случае, когда напуск водорода проводился без освещения, проводимость в атмосфере водорода практически не меняется. Аналогичные результаты были получены и на композитах. Везде наблюдается изменение фотопроводимости в атмосфере водорода, в то время как темновая проводимость остается практически постоянной.

Сенсорный отклик композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ на водород при освещении изменяется с увеличением доли ZnO в композите. На рис. 4.7 показан сенсорный отклик для композитов с различной долей оксида цинка. Видно, что сенсорный отклик при увеличении оксида цинка в композите изменяется немонотонно. При этом среди исследованных композитов два композита показывают наибольшие значения сенсорного отклика – композиты с массовыми долями ZnO 10% и 65%.

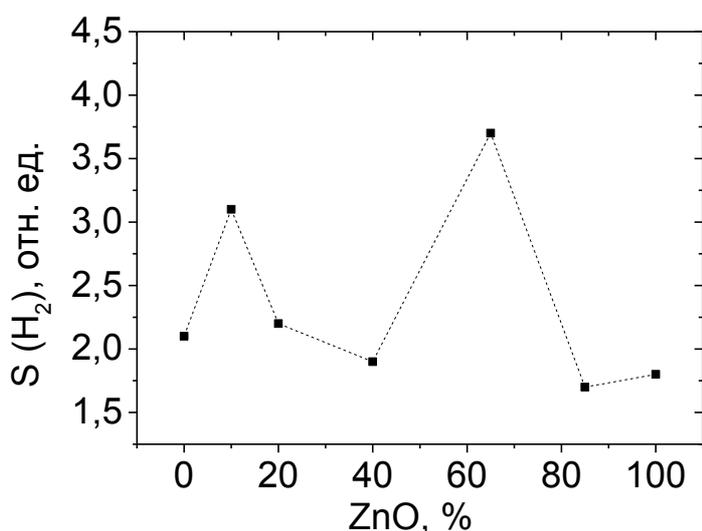


Рис. 4.7 Сенсорный отклик композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при комнатной температуре и освещении зеленым светом.

При нагреве оксида индия (или композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) темновая проводимость начинает зависеть от содержания водорода в атмосфере. Для примера, изменение темновой проводимости оксида индия, находящегося при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, при напуске водорода в концентрации 1000 ppm, показаны на рис. 4.8.

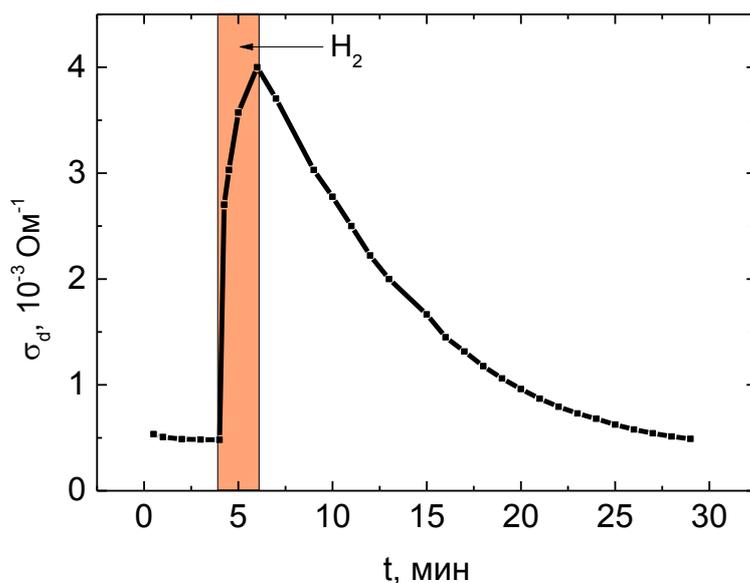


Рис. 4.8. Изменение темновой проводимости образца 2-1 при однократном напуске водорода. Температура образца $400\text{ }^\circ\text{C}$.

При высокой температуре оксида индия изменение темновой проводимости в атмосфере с водородом значительное, сенсорный отклик больше 8. Изменения темновой проводимости обратимые, при удалении водорода из атмосферы темновая проводимость при $400\text{ }^\circ\text{C}$ возвращается к своему первоначальному значению (до напуска водорода). Появление сенсорного отклика при нагреве может быть обусловлена различными механизмами. Во-первых, при нагреве на поверхности оксида индия (и композитов) могут появляться хемосорбированные атомы кислорода O^{\cdot} помимо хемосорбированных молекул O_2^- , которые присутствуют и при комнатной температуре. Во-вторых, при нагреве молекулы водорода могут диссоциировать на поверхности оксида на атомы и взаимодействовать с

хемосорбированным кислородом и в атомарном виде, и в молекулярном виде. Кроме того, повышение температуры оксида может ускорять реакции взаимодействия водорода с хемосорбированным кислородом и приводить к более быстрому отклику и восстановлению.

Сенсорный отклик композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ в темноте при $400\text{ }^\circ\text{C}$ также немонотонно меняется при увеличении доли ZnO в композите. Сенсорные отклики композитов в темноте при нагреве показаны на рис. 4.7. Видно, что сенсорный отклик композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ выше, чем сенсорный отклик In_2O_3 без добавления ZnO . Можно выделить 2 композита, сенсорный отклик которых больше, чем сенсорный отклик остальных композитов – это композиты с содержанием ZnO 20% и 85%. Нужно заметить, что при нагреве и при освещении зеленым светом при комнатной температуре разные композиты показывают максимальный отклик (сравнить рис. 4.7 и рис. 4.9). Как уже говорилось, при освещении максимальный сенсорный отклик показывают композиты с содержанием ZnO 10% и 65%. Те композиты, которые показывают наиболее высокий сенсорный отклик при нагреве, при освещении показывают довольно низкий сенсорный отклик.

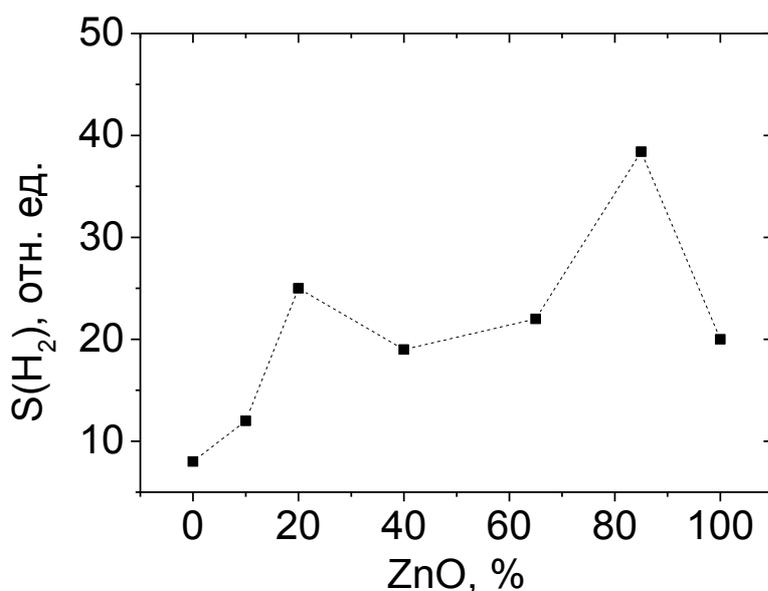


Рис. 4.9. Сенсорные отклики композитов в темноте при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$

Тот факт, что при освещении и при нагреве разные композиты показывают наиболее высокий сенсорный отклик, может подтверждать то, что при освещении механизм сенсорного отклика совершенно другой, нежели при нагреве.

Рассмотрим возможный механизм сенсорного отклика на водород при освещении зеленым светом, заключающийся в изменении фотопроводимости в атмосфере водорода.

Как и при ультрафиолетовом освещении, стационарное значение фотопроводимости при освещении зеленым светом определяется временем релаксации фотопроводимости, подвижностью (μ) и темпом генерации (g) носителей заряда (формула (6)). При напуске водорода фотопроводимость возрастает. Так как параметры освещения при этом не изменяются, то разумно предположить, что фотопроводимость может изменяться за счет изменения времени релаксации фотопроводимости и подвижности носителей заряда. В атмосфере водорода заметно уменьшается концентрация рекомбинационных центров. Водород пассивирует дефекты, занимая вакансии на поверхности наночастиц индия и цинка [99–101]. Кроме того, адсорбированные на поверхности оксидов молекулы кислорода могут образовывать химическую связь с водородом и десорбироваться [102,103]. Уменьшение числа рекомбинационных центров должно приводить к увеличению времени релаксации фотопроводимости и, в соответствии с формулой (6), к возрастанию стационарного значения фотопроводимости при напуске водорода, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4.6).

При напуске водорода в темноте также должна происходить пассивация дефектов оксидов и уменьшение концентрации кислорода на поверхности. Однако темновая проводимость не определяется рекомбинационными процессами, а зависит, в основном, от концентрации свободных носителей заряда и их подвижности. Тот факт, что темновая проводимость не меняется при напуске водорода, свидетельствует о том, что и подвижность носителей не изменится. Поскольку подвижности при

освещении и в темноте, как правило, не отличаются друг от друга, то можно считать, что наблюдаемые изменения фотопроводимости не связаны с изменением подвижности.

Таким образом, можно предположить, что изменение фотопроводимости в атмосфере водорода определяется существенным изменением темпа рекомбинации носителей заряда. Следует отметить, что при десорбции кислорода концентрация свободных носителей заряда может увеличиваться (при десорбции кислород отдает электрон в зону проводимости [104]). Это в принципе может увеличивать темновую проводимость. Однако в нанокристаллических In_2O_3 и ZnO изначально (до напуска водорода) концентрация свободных носителей заряда весьма высока [32,92] (из-за большого числа кислородных вакансий внутри нанокристаллов) и изменение концентрации при десорбции кислорода сказывается незначительно. Поэтому изменение концентрации свободных носителей заряда в атмосфере водорода при комнатной температуре практически не сказывается на величине темновой проводимости, что и приводит к отсутствию сенсорного отклика в темноте.

На рис. 4.10 (а) снова показана зависимость сенсорного отклика композитов на водород от относительной доли содержания ZnO в композите $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, показанная на рис. 4.8.

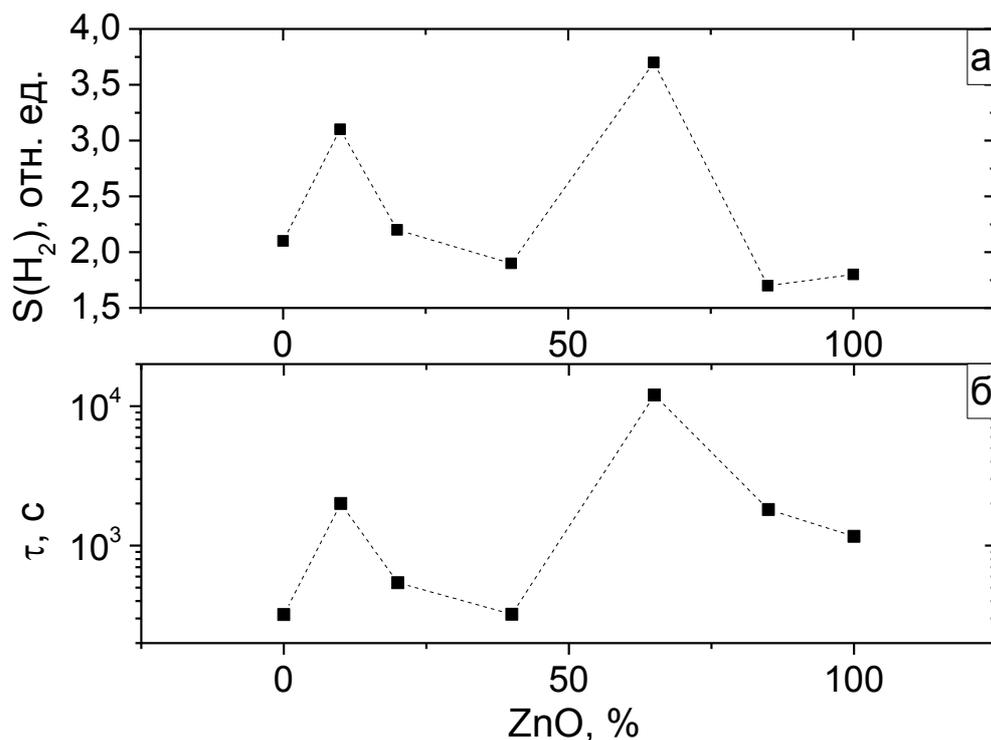


Рис. 4.10 Зависимости сенсорного отклика к H_2 (а) и времени релаксации фотопроводимости (б) от массовой доли ZnO в композите.

Видно, что сенсорный отклик немонотонно зависит от содержания оксида цинка в композите. Ниже, на рисунке 4.10 (б) построена зависимость времени релаксации фотопроводимости от относительной доли содержания ZnO в композите ZnO/In_2O_3 , показанная ранее на рис. 4.5. Указанные рисунки приведены еще раз вместе для того, чтобы показать, что наблюдается хорошая корреляция между временем релаксации фотопроводимости и сенсорным откликом, а именно с увеличением времени релаксации фотопроводимости растет и сенсорный отклик. Данный факт подтверждает предположение о том, что изменения фотопроводимости в атмосфере водорода в композитах ZnO/In_2O_3 определяются процессами рекомбинации. Как уже было сказано, время релаксации фотопроводимости в композитах может определяться различными процессами, а также нанокристаллы ZnO к водороду менее чувствительны (концентрация кислорода уменьшается не столь эффективно при напуске водорода), чем нанокристаллы In_2O_3 [105].

Это, в частности, может объяснять наблюдаемое небольшое отличие в зависимости сенсорного отклика и времени релаксации фотопроводимости в области чистого оксида цинка.

Можно предположить, что в композитах $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ с изначально (до напуска водорода) большими значениями τ темп рекомбинации неравновесных носителей заряда достаточно мал. Поскольку концентрация напускаемого водорода для всех образцов одинаковая, то и изменение концентрации рекомбинационных центров при этом также будет примерно одинаковым. Изменение концентрации рекомбинационных центров будет сказываться на темпе рекомбинации. В относительных единицах изменение темпа рекомбинации должно сказываться сильнее для образцов с изначально более низким темпом рекомбинации, т.е. для таких образцов отношение фотопроводимости при напуске водорода к начальной фотопроводимости будет больше. Это и объясняет наблюдаемую корреляцию между сенсорным откликом и временем релаксации фотопроводимости.

С практической точки зрения зависимость сенсорного отклика композита $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ от соотношения входящих в композит компонентов указывает на возможность подбора оптимального состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано влияние водорода и диоксида азота на фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия и композитов на его основе. Получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что фотопроводимость нанокристаллического оксида индия уменьшается при адсорбции молекул NO_2 . Анализ спектральных зависимостей стационарной фотопроводимости, нарастания и спада фотопроводимости в условиях адсорбции NO_2 и без адсорбции позволил установить, что уменьшение фотопроводимости In_2O_3 при адсорбции NO_2 связано с уменьшением времени релаксации фотопроводимости за счет возникновения дополнительных рекомбинационных центров на границах нанокристаллов.
2. Обнаружено, что изменение проводимости нанокристаллического In_2O_3 при адсорбции диоксида азота в зависимости от размеров нанокристаллов при освещении и в темноте различается. Предложено объяснение данного факта, учитывающее, что темновая проводимость и фотопроводимость определяются различными электронными процессами.
3. Показано, что эффект изменения проводимости при освещении ультрафиолетовым светом нанокристаллического In_2O_3 при адсорбции диоксида азота обратим и может быть использован для создания газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре. Были определены оптимальные условия для детектирования молекул диоксида азота на уровне ПДК рабочей зоны. Кроме того, выявлено, что при освещении зеленым светом изменение проводимости при адсорбции диоксида азота обратимо лишь частично. Предложено объяснение этому факту, связанное с тем, что фотопроводимость изменяется обратимо, а темновая проводимость изменяется необратимо.

4. Установлено, что температурные зависимости темновой проводимости нанокристаллического In_2O_3 и нанокомпозитов на основе In_2O_3 и ZnO в диапазоне температур от 270 К до 470 К состоят из двух активационных участков с разными энергиями активации. Предложена модель, описывающая полученные зависимости и учитывающая наличие локализованных состояний в запрещенной зоне нанокристаллических оксидов индия и цинка.
5. Обнаружено, что фотопроводимость нанокристаллического оксида индия и композитов на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка увеличивается с повышением содержания водорода в воздухе. В то же время темновая проводимость нанокристаллического In_2O_3 практически не изменяется при добавлении водорода при комнатной температуре. Увеличение фотопроводимости при росте содержания водорода в воздухе может объясняться уменьшением рекомбинационных центров на границах нанокристаллов и, соответственно, увеличением времени релаксации фотопроводимости.
6. Обнаружено, что время релаксации фотопроводимости немонотонно зависит от концентрации нанокристаллов оксида цинка в нанокристаллическом оксиде индия. При этом сенсорный отклик на водород при освещении коррелирует с временем релаксации фотопроводимости нанокомпозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Предложено объяснение этой корреляции, учитывающее, что изменение фотопроводимости нанокомпозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при напуске водорода связано с изменением темпа рекомбинации неравновесных носителей заряда, который зависит от соотношения компонент In_2O_3 и ZnO .
7. Продемонстрирована возможность детектирования водорода с помощью нанокомпозита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при комнатной температуре в условиях подсветки зеленым светом (515-530 нм). Определено соотношение компонент в нанокомпозите $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ для достижения максимальной чувствительности к водороду.

В заключение выражаю самую искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук доценту Павлу Анатольевичу Форшу за огромную помощь, постоянное внимание и доброжелательное отношение. Хочу поблагодарить Михаила Николаевича Мартышова за помощь и поддержку во время выполнения диссертационной работы и Владимира Борисовича Зайцева за помощь в проведении исследований. Считаю приятным долгом поблагодарить профессоров Александра Михайловича Гаськова, Марину Николаевну Румянцеву, Леонида Израйлевича Трахтенберга, а также научного сотрудника Марию Ильиничну Иким за ценные дискуссии и предоставленные образцы. Также выражаю глубокую благодарность всему коллективу кафедры общей физики и молекулярной электроники и отдельно заведующему кафедрой профессору Павлу Константиновичу Кашкарову за ценные советы на протяжении диссертационной работы и создание дружественной рабочей атмосферы на кафедре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Epifani M. et al. Oxide nanocrystals from a low-temperature, self-limiting sol-gel transition in a coordinating environment: Nanocrystal synthesis, processing of gas-sensing devices and application to organic compounds // *Sensors Actuators B Chem.* 2007. Vol. 126, № 1. P. 163–167.
2. Atashbar M., Z. et al. Investigation on ozone-sensitive In_2O_3 thin films // *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 354, № 1–2. P. 222–226.
3. Cantalini C. et al. NO_2 response of In_2O_3 thin film gas sensors prepared by sol-gel and vacuum thermal evaporation techniques // *Sensors Actuators B Chem.* 2000. Vol. 65, № 1–3. P. 101–104.
4. Tahar R.B.H. et al. Optical, structural, and electrical properties of indium oxide thin films prepared by the sol-gel method // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82, № 2. P. 865–870.
5. Chandradass J., Bae D.S., Kim K.H. A simple method to prepare indium oxide nanoparticles: Structural, microstructural and magnetic properties // *Adv. Powder Technol. The Society of Powder Technology Japan*, 2011. Vol. 22, № 3. P. 370–374.
6. Alam A. et al. High-rate reactive deposition of indium oxide films on unheated substrate using ozone gas // *Thin Solid Films.* 1999. Vol. 352. P. 133–137.
7. Suche M. et al. Low temperature indium oxide gas sensors // *Sensors Actuators B Chem.* 2006. Vol. 118. P. 135–141.
8. Chong S. et al. Structure deformation of indium oxide from nanoparticles into nanostructured polycrystalline films by in situ thermal radiation treatment // *Nanoscale Res. Lett. Nanoscale Research Letters*, 2013. Vol. 8, № 1. P. 428.
9. Venkat S. et al. Effect of substrate temperature on structural and electrical properties of liquid-delivery metal organic chemical vapor deposited indium oxide thin films on silicon // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2008. Vol. 26, № 3. P.

- 909–913.
10. Li C. et al. Diameter-Controlled Growth of Single-Crystalline In_2O_3 Nanowires and Their Electronic Properties // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, № 2. P. 143–146.
 11. Murali A. et al. Synthesis and Characterization of Indium Oxide Nanoparticles // *Nano Lett.* 2001. Vol. 1, № 6. P. 287–289.
 12. Flores-Mendoza M.A. et al. Influence of the annealing temperature on the properties of undoped indium oxide thin films obtained by the sol–gel method // *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 517, № 2. P. 681–685.
 13. Epifani M. et al. Nanocrystals as very active interfaces: ultrasensitive room-temperature ozone sensors with In_2O_3 nanocrystals prepared by a low-temperature sol–gel process in a coordinating environment // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111, № 37. P. 13967–13971.
 14. Palomares-Sanchez S.A. et al. Sol-gel growth and characterization of In_2O_3 thin films // *Thin Solid Films.* Elsevier, 2018. Vol. 645, № October 2017. P. 383–390.
 15. Cao H. et al. Annealing temperature dependent non-monotonic d0ferromagnetism in pristine In_2O_3 nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 429, № October 2016. P. 69–73.
 16. Hagleitner D.R. et al. Bulk and surface characterization of $\text{In}_2\text{O}_3(001)$ single crystals // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2012. Vol. 85, № 11. P. 115441.
 17. Marezio M. Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths // *Acta Crystallogr.* 1966. Vol. 20, № 6. P. 723–728.
 18. Karazhanov S.Z. et al. Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2007. Vol. 76, № 7. P. 75129.
 19. Ágoston P., Albe K. Ab initio modeling of diffusion in indium oxide // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2010. Vol. 81, № 19. P. 195205.
 20. Wang C.Y. et al. Phase stabilization and phonon properties of single

- crystalline rhombohedral indium oxide // *Cryst. Growth Des.* 2008. Vol. 8, № 4. P. 1257–1260.
21. Fuchs F., Bechstedt F. Indium-oxide polymorphs from first principles: quasiparticle electronic states // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2008. Vol. 77, № 15. P. 155107.
 22. Von Wenckstern H. Group-III Sesquioxides: Growth, physical properties and devices // *Adv. Electron. Mater.* 2017. Vol. 3, № 9. P. 1–43.
 23. Lany S., Zunger A. Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides. // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*, 2007. Vol. 98, № 4. P. 45501.
 24. Limpijumnong S. et al. Hydrogen doping in indium oxide: An ab initio study // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80, № 19. P. 193202.
 25. Ágoston P. et al. Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: a comparative hybrid-functional study of In_2O_3 , SnO_2 and ZnO // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103, № 24. P. 245501.
 26. Varley J.B. et al. Hydrogenated cation vacancies in semiconducting oxides // *J. Phys. Condens. Matter.* 2011. Vol. 23, № 33. P. 334212.
 27. Walsh A. Surface oxygen vacancy origin of electron accumulation in indium oxide // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98, № 26. P. 261910.
 28. Korhonen E. et al. Compensating vacancy defects in Sn- and Mg-doped In_2O_3 // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 90, № 24. P. 245307.
 29. Lany S. et al. Surface origin of high conductivities in undoped In_2O_3 thin films // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 108. P. 16802.
 30. Wit J.H.W.D.E. Electrical properties of In_2O_3 // *J. Solid State Chem.* 1973. Vol. 149, № 2. P. 142–149.
 31. De Wit J.H.W., Van Unen G., Lahey M. Electron concentration and mobility in In_2O_3 // *J. Phys. Chem. Solids.* 1977. Vol. 38, № 8. P. 819–824.
 32. Bierwagen O. Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications // *Semicond. Sci. Technol.* 2015. Vol. 30, № 2. P. 24001.

33. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. Москва: Наука, 1997. 543 p.
34. Grossmann K., Weimar U., Barsan N. Semiconducting metal oxides based gas sensors // *Oxide Semiconductors*. 1st ed. 2013 Elsevier Inc., 2013. Vol. 88. P. 261–282.
35. Sudha A., Sharma S.L., Maity T.K. Effects of annealing temperature on structural and electrical properties of indium oxide thin films prepared by thermal evaporation // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 157. P. 19–22.
36. Yuan Z. et al. Annealing effects of In_2O_3 thin films on electrical properties and application in thin film transistors // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519, № 10. P. 3254–3258.
37. Prathap P. et al. Growth and characterization of indium oxide films // *Curr. Appl. Phys.* 2008. Vol. 8, № 2. P. 120–127.
38. Gonzalez O. et al. NO_2 Sensing properties of thermally or UV activated In_2O_3 nano-octahedra // *Procedia Eng.* 2015. Vol. 120. P. 773–776.
39. Rienstra-Kiracofe J.C. et al. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102, № 1. P. 231–282.
40. Ivanovskaya M., Gurlo A., Bogdanov P. Mechanism of O_3 and NO_2 detection and selectivity of In_2O_3 sensors // *Sensors Actuators B Chem.* 2001. Vol. 77, № 1–2. P. 264–267.
41. Rout C.S. et al. Sensors for the nitrogen oxides, NO_2 , NO and N_2O , based on In_2O_3 and WO_3 nanowires // *Appl. Phys. A*. 2006. Vol. 85, № 3. P. 241–246.
42. Singh N. et al. Chemical sensing investigations on $\text{Zn-In}_2\text{O}_3$ nanowires // *Sensors Actuators B Chem.*, 2012. Vol. 171–172, № 0. P. 244–248.
43. Trakhtenberg L.I. et al. Conductivity and sensing properties of $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ mixed nanostructured films: Effect of composition and temperature // *Sensors Actuators B Chem.* 2013. Vol. 187. P. 514–521.
44. Melorose J., Perroy R., Careas S. Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors / ed. Carpenter M.A., Mathur S., Kolmakov A. New York, NY:

- Springer New York, 2013. Vol. 1. 1-30 p.
45. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. Томск: Изд-во НТЛ, 2012. 112 p.
 46. Бельшева Т.В. et al. Структура и физико-химические свойства наноструктурированных пленок оксидов металлов – чувствительного слоя газовых сенсоров // Химическая Физика. 2015. Vol. 34, № 9. P. 56–67.
 47. Moon W.J., Yu J.H., Choi G.M. The CO and H₂ gas selectivity of CuO-doped SnO₂–ZnO composite gas sensor // Sensors Actuators B Chem. 2002. Vol. 87, № 3. P. 464–470.
 48. Neri G. et al. Effect of the chemical composition on the sensing properties of In₂O₃–SnO₂ nanoparticles synthesized by a non-aqueous method // Sensors Actuators B Chem. 2008. Vol. 130, № 1. P. 222–230.
 49. Liang Q. et al. Micro humidity sensors based on ZnO–In₂O₃ thin films with high performances // Sensors Actuators B Chem. Elsevier B.V., 2012. Vol. 165, № 1. P. 76–81.
 50. Singh N. et al. Synthesis of In₂O₃-ZnO core-shell nanowires and their application in gas sensing // Sensors Actuators, B Chem. Elsevier B.V., 2011. Vol. 160, № 1. P. 1346–1351.
 51. Gerasimov G.N. et al. The mechanisms of sensory phenomena in binary metal-oxide nanocomposites // Sensors Actuators B Chem. Elsevier B.V., 2017. Vol. 240. P. 613–624.
 52. Korotcenkov G. et al. Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis // Sensors Actuators B Chem. 2005. Vol. 106, № 2. P. 563–571.
 53. Haeng Yu J., Man Choi G. Electrical and CO gas sensing properties of ZnO–SnO₂ composites // Sensors Actuators B Chem. 1998. Vol. 52, № 3. P. 251–256.
 54. Zakrzewska K. Mixed oxides as gas sensors // Thin Solid Films. 2001. Vol. 391, № 2. P. 229–238.

55. Chemical Sensors: Simulation and Modeling Vol 2: Conductometric-Type Sensors / ed. Korotcenkov G. Momentum Press, 2012. 300 p.
56. Sensato F.R. et al. Theoretical analysis of the energy levels induced by oxygen vacancies and the doping process (Co, Cu and Zn) on SnO₂ (110) surface models // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2001. Vol. 541, № 1–3. P. 69–79.
57. Weiher R.L., Ley R.P. Optical Properties of Indium Oxide // J. Appl. Phys. 1966. Vol. 37, № 1. P. 299.
58. Scherer V. et al. Transport and angular resolved photoemission measurements of the electronic properties of In₂O₃ bulk single crystals // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100, № 21. P. 212108.
59. Bierwagen O. et al. Depletion of the In₂O₃(001) and (111) surface electron accumulation by an oxygen plasma surface treatment // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98, № 17. P. 172101.
60. Erhart P. et al. Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75, № 15. P. 153205.
61. King P.D.C. et al. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In₂O₃ // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2009. Vol. 79, № 20. P. 205211.
62. Walsh A. et al. Nature of the Band Gap of In₂O₃ Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100, № 16. P. 167402.
63. Fritzsche H., Pashmakov B., Claflin B. Reversible changes of the optical and electrical properties of amorphous InO_x by photoreduction and oxidation // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1994. Vol. 32. P. 383–393.
64. Dixit A. et al. Robust room temperature persistent photoconductivity in polycrystalline indium oxide films // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 252105.
65. Wang C.Y. et al. Photoreduction and oxidation behavior of In₂O₃ nanoparticles by metal organic chemical vapor deposition // J. Appl. Phys.

2007. Vol. 102, № 4. P. 44310.
66. Bender M. et al. Dependence of the photoreduction and oxidation behavior of indium oxide films on substrate temperature and film thickness // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90, № 10. P. 5382.
 67. Wagner T. et al. Photoreduction of mesoporous In_2O_3 : mechanistic model and utility in gas sensing // *Chem. - a Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 26. P. 8216–8223.
 68. Forsh E.A. et al. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 595. P. 25–31.
 69. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // *ФТП*. 1976. Vol. 10, № 2. P. 209–232.
 70. Vai A.T. et al. Contrasting the grain boundary-affected performance of zinc and indium oxide transparent conductors // *J. Phys. Condens. Matter*. IOP Publishing, 2016. Vol. 28, № 22. P. 224003.
 71. Studenikin S.A., Golego N., Cocivera M. Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87, № 5. P. 2413.
 72. Zhang S., Wei S.-H., Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63, № 7. P. 1–7.
 73. Reemts J., Kittel A. Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. P. 13709.
 74. Gurwitz R., Cohen R., Shalish I. Interaction of light with the ZnO surface: photon induced oxygen “breathing,” oxygen vacancies, persistent photoconductivity, and persistent photovoltage // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115, № 3. P. 33701.
 75. Kiriakidis G. et al. Ozone sensing properties of polycrystalline indium oxide films at room temperature // *Phys. Status Solidi*. 2001. Vol. 185, № 1. P. 27–

- 32.
76. Wagner T. et al. Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing performance // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2011. Vol. 520, № 3. P. 918–921.
 77. Klaus D. et al. Light-activated resistive ozone sensing at room temperature utilizing nanoporous In_2O_3 particles: influence of particle size // *Sensors Actuators B Chem.* 2015. Vol. 217. P. 181–185.
 78. Chien F.S.-S. et al. Fast-response ozone sensor with ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition // *Sensors Actuators B Chem.* 2010. Vol. 144, № 1. P. 120–125.
 79. Deng L. et al. Visible-light activate mesoporous WO_3 sensors with enhanced formaldehyde-sensing property at room temperature // *Sensors Actuators, B Chem.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 163, № 1. P. 260–266.
 80. Zhang P. et al. High sensitivity ethanol gas sensor based on Sn-doped ZnO under visible light irradiation at low temperature // *Mater. Res.* 2014. Vol. 17, № 4. P. 817–822.
 81. Han L. et al. Study on formaldehyde gas-sensing of In_2O_3 -sensitized ZnO nanoflowers under visible light irradiation at room temperature // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 25. P. 12915.
 82. Fan S., Srivastava A.K., Dravid V.P. UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95, № 14. P. 142106.
 83. Comini E. et al. Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors // *Sensors Actuators B Chem.* 2000. Vol. 65, № 1–3. P. 260–263.
 84. Barry T.I., Stone F.S. The reactions of oxygen at dark and irradiated zinc oxide surface // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* The Royal Society, 1960. Vol. 255, № 1280. P. 124–144.
 85. Madel M. et al. Persistent photoconductivity in ZnO nanowires: Influence of oxygen and argon ambient // *J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 121, № 12. P. 124301.

86. Kakalios J., Street R.A., Jackson W.B. Stretched-exponential relaxation arising from dispersive diffusion of hydrogen in amorphous silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 59, № 9. P. 1037–1040.
87. Рывкин С. Фотоэлектрические явления в полупроводниках // м. Физматгиз. 1963.
88. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М. Наука, 1977.
89. Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. Москва: Наука, 1978. 288 p.
90. Karlicek R.F. UV-LED's and curing applications: technology and market developments // *Radtech Rep.* 2013. P. 1–69.
91. Harrison S.E. Conductivity and Hall effect of ZnO at low temperatures // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 93, № 1. P. 52–62.
92. Ozgur U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98, № 4. P. 1–103.
93. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. М.: “Высшая школа,” 1977. 288 p.
94. Воробьева Н.А. et al. Проводимость нанокристаллического ZnO (Ga) // *ФТП.* 2013. Vol. 47, № 5. P. 637–641.
95. Burruel-Ibarra S.E. et al. Study on the conductance and photo-conductance of ZnO thin films at different temperatures in air and N₂-atmosphere // *J. Electron. Mater.* 2016. Vol. 45, № 1. P. 771–778.
96. Снарский А.А., Безсуднов И.В., Севрюков В.А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах. Москва: ЛКИ, 2007. 304 p.
97. Wang Z. et al. Highly Photocatalytic ZnO / In₂O₃ heteronanostructures synthesized by a coprecipitation method // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113. P. 4612–4617.
98. Sahoo S. et al. Optical properties of In₂O₃ octahedra nano-beads grown on ZnO nanowires // *Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V.*, 2011. Vol. 510, № 4–6. P. 242–245.
99. Lavrov E. V. et al. Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared

- absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66, № 16. P. 165205.
100. Sekiguchi T., Ohashi N., Terada Y. Effect of hydrogenation on ZnO luminescence // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 36, № Part 2, No. 3A. P. L289–L291.
 101. Yin W. et al. Hydrogen centers and the conductivity of In_2O_3 // *Phys. Rev. B*. 2015. Vol. 91, № 7. P. 1–7.
 102. Rout C.S., Kulkarni G.U., Rao C.N.R. Room temperature hydrogen and hydrocarbon sensors based on single nanowires of metal oxides // *J. Phys. D-Applied Phys.* 2007. Vol. 40, № 9. P. 2777–2782.
 103. Lupan O. et al. Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature // *Sensors Actuators, B Chem.* 2010. Vol. 144, № 1. P. 56–66.
 104. Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors // *J. Electroceramics*. 2001. Vol. 7, № 3. P. 143–167.
 105. Eranna G. et al. Oxide materials for development of integrated gas sensors — a comprehensive review // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2004. Vol. 29, № 3–4. P. 111–188.