

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

На правах рукописи



Клычков Никита Александрович

**УПРАВЛЕНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТЬЮ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ
ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РАСПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ
СПОСОБНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ**

Специальность – 2.2.2. Электронная компонентная база микро- и
наноэлектроники, квантовых устройств

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Симаков Вячеслав Владимирович

Саратов 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Физические основы газо- и фоточувствительности широкозонных оксидных полупроводников	15
1.1 Механизмы фото- и газочувствительности полупроводниковых материалов на основе оксидов металлов	15
1.2 Физико-химические основы формирования структур на основе ZnO, чувствительных к оптическому и газовому воздействию	22
1.3 Функциональные характеристики и принципы создания сенсоров газа на основе слоев ZnO	28
1.4 Распознавательная способность полупроводниковых сенсоров газа	35
Основные результаты и выводы.	38
Глава 2 Синтез, экспериментальные методики и электрофизические свойства пористых слоев ZnO	39
2.1 Формирование пористых слоев ZnO методом химического осаждения из растворов.	39
2.2 Экспериментальное оборудование и методы исследования электрических параметров синтезированных структур	42
2.3 Вольт-амперные характеристики синтезированных слоев ZnO в различных газовых средах	47
2.4 Зависимость структурных и электрофизических свойств слоев ZnO от условий термического отжига	51
Основные результаты и выводы.	61
Глава 3 Стационарная фотопроводимость газочувствительных широкозонных полупроводников	62
3.1 Закономерности электронных процессов в широкозонных полупроводниках n-типа с объемными центрами прилипания и рекомбинации.	62
3.2 Образование поверхностных уровней прилипания и рекомбинации при адсорбции газов.	70

3.3	Моделирование зависимостей газо- и фоточувствительности слоев широкозонных полупроводников от их структурных и электрофизических параметров	74
3.4	Газочувствительность поликристаллических слоев широкозонных полупроводников в условиях полного обеднения зерен	91
	Основные результаты и выводы.	98
Глава 4	Газочувствительные характеристики сенсорных структур на основе пористых слоев ZnO в темноте	99
4.1	Электропроводность резистивных структур на основе ZnO в кислородсодержащей атмосфере	99
4.2	Электрофизические свойства слоев ZnO в атмосфере донорных газов и паров воды	104
4.3	Методика оценки энергетических параметров адсорбционных центров ZnO на основе анализа отклика сенсоров на газы донорного типа	113
	Основные результаты и выводы.	122
Глава 5	Газочувствительные характеристики сенсорных структур на основе пористых слоев ZnO в условиях ультрафиолетового освещения	123
5.1	Фотопроводимость сенсорных структур на основе ZnO в кислородсодержащей атмосфере	123
5.2	Повышение отклика и быстродействия сенсорных структур на основе ZnO при воздействии газов донорного типа.	128
5.3	Фотостимулированная инверсия типа отклика сенсорных структур на основе ZnO в газовых средах донорного типа	134
5.4	Повышение селективности сенсорных структур на основе пористого ZnO к газам донорного типа	139
	Основные результаты и выводы.	146
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	147
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	150

ВВЕДЕНИЕ

При создании новых и совершенствовании существующих приборов и изделий твердотельной электроники одним из актуальных направлений исследований является разработка слоев, одновременно обладающих фото- и газочувствительностью. Среди материалов, чувствительных к составу окружающей атмосферы, наибольший интерес представляют оксиды цинка (ZnO), титана (TiO_2), олова (SnO_2), вольфрама (WO_3) и другие оксидные полупроводники. Эти материалы характеризуются рядом преимуществ: низкой стоимостью, высокой химической стабильностью, технологичностью изготовления и др.

Газовые сенсоры востребованы и незаменимы для задач аналитической химии, таких как детектирование и измерение концентрации опасных для человека веществ в нефтегазовой (SO_2 , NO_x), химической (NH_3), металлургической (SO_2), лакокрасочной ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), фармацевтической ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), автомобильной (CO), горнодобывающей (CH_4), авиационной (H_2 , CH_4 , C_3H_8) и пищевой (CH_2O) промышленности [1–3].

К числу наиболее перспективных и экономически выгодных типов газоаналитических устройств относятся металлооксидные сенсоры. Такие преимущества, как низкая стоимость, химическая стабильность, экологичность и малое энергопотребление, обеспечивают их широкое применение как в виде одиночных сенсоров, так и в составе мультисенсорных матриц для распознавания газовых сред [4–11]. Дополнительным достоинством является технологичность формирования чувствительных слоев, которые могут быть получены химическими и вакуумными методами [12–14].

Газочувствительность оксидов металлов обусловлена хемосорбцией газовых молекул, сопровождающейся образованием локализованных поверхностных уровней в запрещенной зоне полупроводника и перераспределением заряда между поверхностью и объемом. Возникающий при этом изгиб энергетических зон модулирует проводимость чувствительного слоя [8, 15, 16]. На сигнал сенсора при детектировании влияют рабочая температура, влажность, наличие фоновых примесей в пробе, концентрация легирующих примесей и т. д. [17–19]. Комплексное рассмотрение явлений, наблюдающихся при работе сенсоров газа в различных условиях (температуры и освещенности), раскрывает физику фундаментальных процессов, происходящих на границе раздела полупроводник – газовая фаза [20],

а также является способом анализа энергетической структуры запрещенной зоны полупроводника [21–23].

Наибольший интерес представляет использование излучения для управления функциональными характеристиками (откликом, временем отклика и восстановления, селективностью и др.) газовых сенсоров. Оптическое возбуждение носителей заряда влияет на отклик сенсора и открывает дополнительные возможности для детектирования газов в многокомпонентных смесях [24,25]. Облучение активного слоя позволяет модулировать электронное состояние его поверхности и тем самым управлять избирательностью сенсора к отдельным компонентам газовых смесей с помощью обработки сигналов мультисенсорных матриц [11, 26]. Также наблюдается растущий интерес к исследованию и разработке фотоактивируемых газовых сенсоров, способных детектировать газы при пониженной (вплоть до 30 °С) температуре [27].

Фотоэлектрические свойства газочувствительных структур существенно зависят от поверхностных центров, которые участвуют в компенсации объемного заряда и определяют кинетику процессов возбуждения и рекомбинации носителей. Оптическое возбуждение носителей заряда позволяет управлять откликом газочувствительных структур посредством выборочной ионизации энергетических поверхностных уровней, открывая дополнительные возможности для селективного детектирования газов [28,29].

В связи с этим возникает необходимость математического моделирования процессов, связанных с появлением и исчезновением зарядовых состояний локальных центров легирования, центров прилипания и рекомбинации в объеме и на поверхности полупроводника.

Пористый оксид цинка обладает развитой поверхностью, фотопроводящими свойствами и чувствительностью к составу окружающей атмосферы. Сочетание этих характеристик делает его одним из наиболее перспективных материалов для чувствительных элементов сенсоров газа, предназначенных для интегрирования в микро- и нанoeлектронные устройства. Расширение функциональных возможностей таких элементов, в частности создание преобразователей с функциями распознавания, является актуальной научно-технической задачей [30–33].

Кроме того, существует потребность в разработке методов обработки сигналов, позволяющих извлекать больше информации из зависимости фотопроводимости от состава окружающей среды. Разработка метода обработки сигнала фо-

торезистора при изменении состава окружающей атмосферы открывает перспективы создания интеллектуальных сенсорных систем.

Целью диссертационной работы является установление физических закономерностей влияния состава газовой среды и оптического излучения на электронные процессы в пористых слоях оксида цинка для разработки физических принципов управления их фотопроводимостью, обеспечивающих улучшение газочувствительных свойств полупроводниковых сенсорных структур.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Комплексный анализ современного состояния исследований в области физических механизмов газо- и фоточувствительности широкозонных металлооксидных полупроводников и принципов создания сенсорных элементов на основе слоев оксида цинка для определения ключевых направлений работы и установления связи темы диссертации с исследованиями других авторов.

2. Формирование пористых слоев ZnO методом химического осаждения из растворов и экспериментальное исследование зависимостей их вольт-амперных характеристик, морфологии, электрофизических и газочувствительных свойств от внешних условий и режимов термического отжига в кислородсодержащей атмосфере.

3. Разработка физико-математической модели стационарной фотопроводимости пористых слоев широкозонных полупроводников, описывающей влияние объемных и поверхностных центров рекомбинации при адсорбции газов на электрофизические свойства структур, и построение на ее основе упрощенной модели для расчета отклика газочувствительных структур в условиях полного обеднения зерен.

4. Экспериментальное исследование газочувствительных характеристик сенсорных структур на основе пористых слоев ZnO в темновых условиях при воздействии паров этанола, изопропанола и ацетона, а также разработка методики оценки энергетических параметров адсорбционных центров на основе анализа их концентрационных зависимостей проводимости.

5. Экспериментальное исследование влияния ультрафиолетового освещения на фотопроводимость газочувствительных структур на основе ZnO при различных парциальных давлениях кислорода и концентрациях паров органических соединений в воздухе для установления условий и выявления механизмов фото-стимулированной инверсии типа отклика, а также обоснования физических спо-

собов повышения величины отклика, быстродействия и селективности сенсорных структур.

Научная новизна работы

1. Экспериментально установлено, что средний поперечный размер гексагональных зерен поликристаллических слоев ZnO при отжиге в кислородсодержащей атмосфере в интервале температур от 300 °С до 450 °С экспоненциально увеличивается с энергией активации 0,36 eV, тогда как продольный размер зерен изменяется немонотонно с максимумом при 400 °С.

2. Разработана физико-технологическая модель влияния условий термообработки на проводимость поликристаллических слоев оксида цинка, учитывающая в температурном интервале от 300 °С до 500 °С процессы укрупнения зерен за счет кристаллизации аморфной фазы на их границах и термогенерацию дефектов в кристаллической фазе материала. На основе модельных расчетов установлены оптимальные параметры термообработки (длительность 5 часов, температура 400 °С), обеспечивающие формирование слоев ZnO со стабильными и воспроизводимыми электрофизическими характеристиками.

3. Разработана теоретическая модель электронных и адсорбционных процессов в поликристаллических слоях широкозонных полупроводников n-типа проводимости, позволяющая рассчитывать глубины залегания примесных уровней и теплоты десорбции адсорбированных газов в широком диапазоне температур (от 20 °С до 350 °С). В рамках одномерного приближения модель учитывает размер зерен, уровень легирования материала, рекомбинацию носителей заряда как через объемные, так и через поверхностные центры, а также влияние состава окружающей газовой среды и рабочей температуры на концентрацию поверхностных центров.

4. Экспериментально обнаружен эффект фотостимулированной инверсии знака изменения проводимости пористых слоев n-ZnO при воздействии газов донорного типа (паров этанола, изопропанола и ацетона), управляемый интенсивностью ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda = 365 \text{ nm}$. Установленная закономерность позволяет использовать знак изменения проводимости полупроводниковой структуры в качестве идентификационного признака для повышения селективности детектирования этих газов.

5. Экспериментально установлено, что фотостимуляция пористых слоев n-ZnO излучением в диапазоне длин волн от 350 nm до 400 nm при рабочих темпе-

ратурах от 200 °С до 350 °С приводит к увеличению отклика сенсорных структур на воздействие паров этанола, изопропанола и ацетона, обусловленному снижением высоты потенциальных барьеров на границах зерен n-ZnO не только за счет носителей заряда, инжектированных с примесных донорных уровней этих газов, но и за счет носителей заряда, фотогенерированных под действием ультрафиолетового излучения.

Практическая значимость работы

1. Разработаны основы технологии формирования пористых поликристаллических слоев ZnO методом химического осаждения с последующей термообработкой при температурах от 300 °С до 500 °С в кислородсодержащей среде. Показана возможность контроля аспектного отношения гексагональных зерен в диапазоне от 5 до 50 за счет выбора температуры отжига, что обеспечивает формирование развитой удельной поверхности слоев и повышение фото- и газочувствительности сенсоров.

2. Экспериментально обосновано применение полученных слоев ZnO в качестве активных элементов преобразователей парциального давления кислорода, функционирующих в диапазоне от 10^{-6} mbar до 10^2 mbar для контроля технологических сред в вакуумных установках реактивного распыления и плазмохимического осаждения слоев микро- и наноэлектроники, системах промышленной безопасности.

3. Разработан алгоритм и создан программный комплекс для сквозного моделирования сенсорных структур, позволяющий на основе предложенной системы уравнений (непрерывности для носителей заряда, уравнения Пуассона и уравнения адсорбционно-десорбционного равновесия) рассчитать проводимость слоев ZnO с заданной морфологией и уровнем легирования в зависимости от внешних условий: состава окружающей среды, интенсивности освещения и рабочей температуры, а также вычислить величину отклика сенсора при воздействии донорных газов в темновых условиях и при фотовозбуждении.

4. Разработан метод распознавания газов донорного типа, основанный на измерении концентрационной зависимости отклика сенсора и анализе полученных данных с помощью уравнений предложенной модели в приближении полностью обедненных зерен, позволяющий идентифицировать химическую природу газов с помощью одного чувствительного элемента. Высокая вероятность правильной идентификации (более 98 %) достигается за счет выбора в качестве при-

знаков, инвариантных к рабочей температуре и концентрации: глубины залегания примесного уровня и теплоты десорбции газа. Эффективность предложенного метода экспериментально подтверждена при детектировании паров этанола, изопропанола и ацетона.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработана физико-математическая модель фото- и газочувствительности поликристаллического полупроводника n-типа проводимости, которая позволяет рассчитывать концентрационную зависимость отклика сенсора на воздействие газов с погрешностью менее 5 % в диапазоне рабочих температур от 20 °C до 350 °C, а также решать обратную задачу по оценке глубины залегания поверхностных энергетических уровней и теплоты десорбции газа с погрешностью не более 10 % на основе анализа экспериментальных зависимостей отклика сенсора от концентрации газа при заданной рабочей температуре.

2. Время восстановления проводимости пористых слоев n-ZnO после воздействия ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda = 365 \text{ nm}$ при рабочей температуре 350 °C монотонно уменьшается с ростом парциального давления кислорода в диапазоне от 10^{-6} mbar до 10^2 mbar , что объясняется сменой доминирующего канала рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда с объемных центров на поверхностные электронные состояния, индуцированные адсорбированным кислородом.

3. Инверсия знака изменения проводимости пористых слоев n-ZnO при воздействии газов донорного типа в диапазоне рабочих температур от 20 °C до 90 °C определяется интенсивностью ультрафиолетового освещения ($\lambda = 365 \text{ nm}$): при низкой интенсивности (менее $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) проводимость увеличивается, а при высокой – уменьшается. Данный эффект обусловлен смещением квазиуровня Ферми при освещении, которое изменяет степень заполнения поверхностных электронных состояний, индуцированных адсорбированными частицами, и активирует дополнительный канал рекомбинации через эти центры.

4. Фотостимуляция пористых слоев n-ZnO ультрафиолетовым излучением с длиной волны $\lambda = 365 \text{ nm}$ интенсивностью от $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ в высокотемпературном режиме (от 200 °C до 350 °C) увеличивает отклик (до 10 раз) на воздействие паров этанола, изопропанола и ацетона, снижает времена отклика и восстановления не менее чем в 2 раза, а также повышает селективность сенсорных структур к этанолу более чем в 2 раза.

Достоверность результатов исследования обосновывается использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, применением современных технологий, методов и средств измерения, воспроизводимостью и статистической обработкой данных, согласованностью теоретических и экспериментальных результатов с данными других исследователей, а также соответствием полученных данных уже утвердившимся научным теориям, широкой проверкой результатов, их практической реализацией, включая испытание действующих образцов приборов.

Личный вклад автора. Автор лично принимал активное участие в построении, формулировке и обсуждении научных гипотез, постановке задач исследования, а также в определении приоритетных направлений работы. Личный вклад автора также заключался в написании научных публикаций, подготовке и представлении докладов на международных и всероссийских конференциях, разработке алгоритмов расчетов и реализации программ для ЭВМ, синтезе образцов, выполнении теоретических расчетов и получении основных экспериментальных результатов, представленных в работе.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научно-технических конференциях: VIII-X Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами» (Саратов, 2021-2023); XVI-XVIII Всероссийская конференция молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2021-2023); Всероссийская школа-семинар «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине» (Саратов, 2022); VI-IX Международная научно-практическая конференция «Наука и образование: достижения и перспективы» (Саратов, 2022-2024); Национальная научно-практическая конференция «Фундаментальные, поисковые, прикладные исследования и инновационные проекты» (Москва, 2022); Всероссийская школа-конференция Государственного университета «Дубна»: «Фундаментальная физика и прикладные технологии» (Москва, 2023); Международная конференция «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 2025).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 13 статьях в реферируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для опубликования основных научных результатов диссертаций

на соискание ученой степени доктора и кандидата наук и индексируемых в международных реферативных базах данных и системах цитирования Web of Science и/или Scopus, а также в сборниках научных конференций и семинаров всероссийского и международного уровня (всего 13 статей и 22 тезиса докладов).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав с выводами из каждой главы, заключения и списка литературы. Основная часть работы изложена на 172 страницах машинописного текста, включая 23 страницы библиографии, содержащей 227 источников. Работа содержит 90 рисунков и 5 таблиц.

Краткое содержание работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Логика и содержание глав отражают последовательность решения поставленных задач.

В первой главе представлен анализ современных научных исследований в области металлооксидных фотопроводящих материалов, чувствительных к составу газовой среды. Рассмотрены существующие теории фото- и газочувствительности полупроводников, включая механизмы хемосорбции газов донорного и акцепторного типов, роль кислородных вакансий и поверхностных состояний в формировании отклика. Проанализированы теоретические модели проводимости поликристаллических слоев, а также подходы к описанию фотопроводимости широкозонных полупроводников с учетом адсорбционных процессов. Проведен литературный обзор методов формирования наноструктурированных слоев ZnO и их применения в чувствительных элементах сенсоров газа. Введены количественные критерии оценки распознавательной способности сенсоров, включающие отклик, специфичность, коэффициенты селективности и классифицируемость, а также рассмотрены подходы к идентификации газовых сред с использованием многомерного анализа сигналов. На основе выполненного обзора сформулированы требования к модели, описывающей совместное влияние газовой среды и освещения на фотопроводимость пористых слоев ZnO.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований по синтезу и характеристике пористых слоев ZnO, сформированных методом химического осаждения. Описана технология формирования фото- и газочувствительных образцов, оборудование и методика измерений электрофизических свойств образцов в газовых средах различного состава при рабочих температурах

от 30 °C до 400 °C.

Приведены результаты исследования структурных и морфологических характеристик полученных образцов методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Установлено, что синтезированные слои имеют поликристаллическую структуру, состоят из гексагональных зерен с аспектным отношением от 5 до 50, а их состав близок к стехиометрическому $\text{ZnO}_{0,95}$. Показано, что поперечный размер зерен экспоненциально возрастает с температурой отжига с энергией активации 0,36 eV, а продольный размер достигает максимума при 400 °C.

Предложена модель, описывающая влияние температуры отжига на укрупнение зерен за счет кристаллизации аморфной фазы и генерацию дефектов в кристаллической фазе. Установлена немонотонная зависимость проводимости и газочувствительности слоев ZnO от температуры отжига с минимумом проводимости и максимумом отклика к этанолу при 400 °C.

В третьей главе разработана самосогласованная математическая модель фотопроводимости пористых слоев широкозонных полупроводников n-типа проводимости, чувствительных к составу газовой среды. Модель базируется на совместном решении уравнений Пуассона и непрерывности для одномерного распределения потенциала и носителей заряда в поперечном сечении зерна. Предложен самосогласованный алгоритм численного решения краевой задачи с вариацией поверхностного потенциала и поверхностных концентраций носителей. В рамках модели учтены рекомбинационные процессы через объемные центры (донорного и акцепторного типов), а также через поверхностные состояния, индуцированные адсорбцией газов акцепторного и донорного типов. Концентрация поверхностных центров определяется балансом адсорбционных и десорбционных потоков в рамках изотермы Ленгмюра.

Проведен анализ влияния давления кислорода, размера зерна, рабочей температуры, концентрации примесей и степени компенсации на распределение потенциала и носителей в зерне. Показано, что при уменьшении размера зерна до 100 nm зерно полностью обедняется носителями, что приводит к снижению изгиба зон. Для случая полного обеднения зерен получены аналитические выражения, описывающие концентрационную зависимость темнового отклика сенсора на воздействие газа донорного типа и зависимость фотоотклика от интенсивности освещения в кислородсодержащей среде. Модель позволяет прогнозировать

отклик фоторезисторов при изменении состава газовой среды, интенсивности оптического возбуждения, рабочей температуры, размера зерен и концентрации примесей в объеме.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования темновой проводимости слоев ZnO и ее чувствительности к составу окружающей среды. Изучено влияние парциального давления кислорода на стационарную проводимость. Показано, что увеличение давления приводит к уменьшению проводимости, что подтверждает n-тип проводимости синтезированных слоев. На основе анализа зависимости проводимости от давления кислорода определена концентрация ионизованных доноров в объеме зерна, которая составила $N_D^+ \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Исследованы концентрационные и температурные зависимости отклика слоев ZnO к парам органических соединений (этанол, изопропанол, ацетон). Установлено, что присутствие паров воды при комнатной температуре приводит к уменьшению отклика на этанол вследствие конкуренции за общие адсорбционные центры на поверхности ZnO.

На основе упрощенной модели полностью обедненных полупроводниковых слоев предложена методика оценки энергетических параметров адсорбционных центров, а именно глубины залегания донорных уровней газов E_d и теплот их десорбции W_d . Показано, что для этанола, изопропанола и ацетона эти параметры являются температурно-независимыми в диапазоне от 150 °C до 400 °C. Проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетами по предложенной модели, подтверждающее ее адекватность. Определенные энергетические параметры предложено использовать в качестве классификационных признаков для идентификации газовых сред.

В пятой главе представлены результаты экспериментального исследования фотопроводимости пористых слоев ZnO и ее зависимость от состава газовой среды. Изучено влияние давления кислорода и интенсивности УФ-излучения на кинетику фотоотклика. Показано, что фотоотклик возрастает с увеличением давления кислорода, а времена отклика и восстановления в вакууме на порядок превышают соответствующие значения при атмосферном давлении, что связано с переключением доминирующего канала рекомбинации с поверхностных центров на объемные.

Установлено, что освещение с длиной волны 365 nm приводит к усилению отклика сенсора на газы донорного типа, сокращению времени релаксации фотопроводимости и повышению селективности. Обнаружен эффект фотостимулированной инверсии типа отклика при пониженной температуре: при малых интенсивностях освещения проводимость образца в присутствии донорного газа увеличивается, тогда как при превышении пороговой интенсивности снижается. Данный эффект объясняется различным положением квазиуровня Ферми относительно примесного уровня адсорбированных частиц газа и позволяет использовать знак отклика в качестве идентификационного признака.

На основе многомерного анализа сигналов сенсора продемонстрирован метод идентификации газовых сред. Показано, что повышение интенсивности излучения от $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ приводит к увеличению отклика до 10 раз, улучшению быстродействия и повышению селективности сенсора не менее чем в 2 раза при 230 °C. Представлен макет сенсорной системы, подтверждающий практическую реализуемость предложенных методов.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы и выводы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

Глава 1 Физические основы газо- и фоточувствительности широкозонных оксидных полупроводников

1.1 Механизмы фото- и газочувствительности полупроводниковых материалов на основе оксидов металлов

Широкозонные полупроводники обладают рядом преимуществ, включая высокую термостабильность, чувствительность к оптическому излучению и составу газовой среды. Эти характеристики делают их перспективными материалами для создания фоторезисторов и хеморезистивных сенсоров. Оксиды металлов классифицируют по типу основных носителей заряда на полупроводники n-типа (например, ZnO , TiO_2 , SnO_2 и WO_3) и p-типа (такие как NiO , CuO , Cr_2O_3 и Mn_3O_4) [34,35].

В задачах газовой сенсорики наиболее широко применяются чувствительные слои на основе ZnO и SnO_2 , что связано с доступностью прекурсоров, низкой токсичностью и технологичностью изготовления [36–38].

Изменение электропроводности при хемосорбции газов донорного и акцепторного типа связано с перераспределением заряда между объемом и поверхностью зерен полупроводника [39–43]. Адсорбция молекул газа приводит к возникновению локализованных поверхностных состояний в запрещенной зоне, которые выступают в роли донорных или акцепторных уровней.

Под газами донорного типа подразумеваются вещества, которые при адсорбции отдают электроны в зону проводимости полупроводника (CO , H_2 , CH_4 и другие), тогда как газы акцепторного типа (NO_2 , O_3 и другие), напротив, захватывают свободные электроны из приповерхностной области. Адсорбированные молекулы газов на поверхности оксидов металлов преимущественно локализуются на структурных дефектах, таких как границы зерен, дислокации и точечные дефекты [44].

Наряду с поверхностными состояниями электронные свойства оксидов металлов определяются концентрацией собственных объемных примесей. Объемными донорами электронов в оксидах металлов являются кислородные вакансии, которые образуют донорные уровни, расположенные в запрещенной зоне полупроводника ниже дна зоны проводимости [45].

Оксид цинка (ZnO) является прямозонным полупроводником n-типа, обладает шириной запрещенной зоны от 3,2 eV до 3,4 eV и характеризуется подвижностью носителей заряда более $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [44, 46].

На рис. 1.1 представлена элементарная ячейка оксида цинка. ZnO кристаллизуется в структуре вюрцита. Атомы цинка и кислорода находятся в тетраэдрическом окружении, образуя чередующиеся вдоль оси c плоскости. Параметры решетки составляют $a = 0,325 \text{ nm}$, $c = 0,521 \text{ nm}$, отношение $c/a \approx 1,602$. В структуре вюрцита существуют междоузельные пустоты, размеры которых достаточны для внедрения атомов междоузельного цинка (Zn_i).

Расчет электронной структуры ZnO [47] показал, что Zn_{3d} -электроны играют важную роль в химической связи, поскольку их гибридизация с O_{2p} -состояниями увеличивает ширину валентной зоны и уменьшает ширину запрещенной зоны. На основе выполненных расчетов авторы идентифицировали Zn_i как основной источник собственной проводимости n-типа, образующий мелкий донорный уровень на 0,5 eV ниже дна зоны проводимости. Кислородные вакансии (V_O) также являются донорными центрами, однако формируют глубокий уровень на 1,3 eV [48]. Согласно другим литературным данным, в ZnO выявлено несколько энергетических положений кислородных вакансий на 0,14 eV и 0,53 eV ниже дна зоны проводимости с концентрацией от 10^{15} cm^{-3} до 10^{16} cm^{-3} [49]. Основными акцепторными дефектами выступают вакансии цинка (V_Zn) и атомы кислорода в узлах цинка (O_Zn).

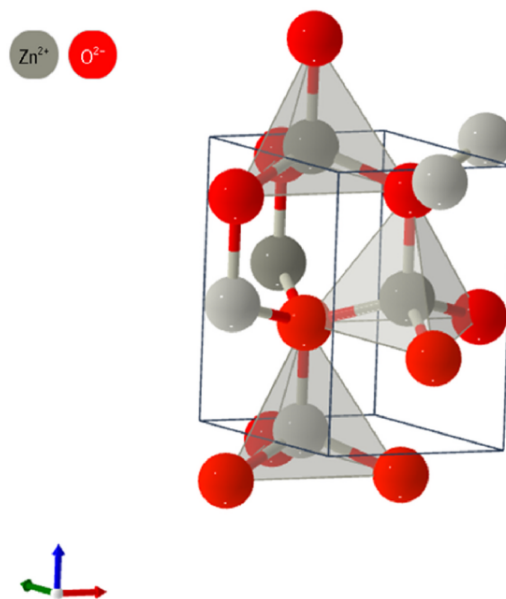


Рисунок 1.1 – Элементарная ячейка ZnO [50].

Сочетание широкой запрещенной зоны и развитой дефектной структуры делает ZnO наиболее перспективным материалом для создания фотоактивируемых газовых сенсоров [51–55]. Оптическая ширина запрещенной зоны обеспечивает поглощение ультрафиолетового (УФ) излучения 365 nm с коэффициентом поглощения от $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ до $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Наличие собственных донорных дефектов создает дополнительные энергетические уровни, участвующие в процессах ионизации и рекомбинации носителей заряда [56].

Практическая реализация фотопроводимости ZnO лежит в основе работы фотодетекторов. Чувствительные элементы представляют собой металлооксидные структуры, характеризующиеся удельным сопротивлением от $\text{M}\Omega$ до десятков $\text{G}\Omega$, что обуславливает необходимость их нанесения на диэлектрические подложки (рис. 1.2а). Принцип действия фотодетекторов заключается в увеличении проводимости слоя под действием УФ излучения (рис. 1.2б).

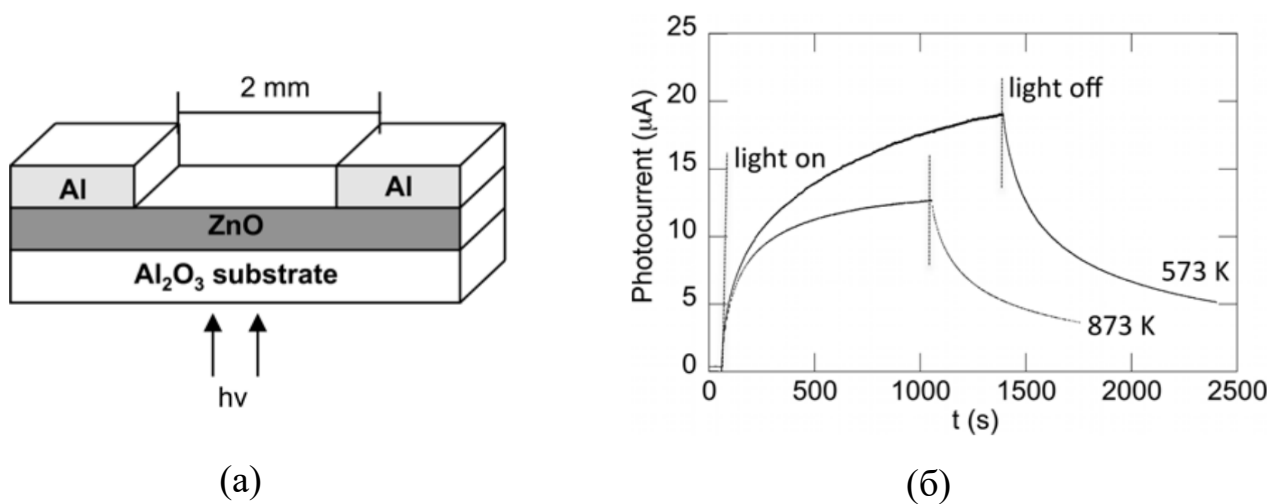


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение планарной структуры Al:ZnO:Al (а) и динамика фотопроводимости при освещении образца (б)
(адаптировано из [57])

Основными характеристиками фотодетекторов являются величина фотоотклика, определяющая чувствительность устройства, а также времена нарастания и спада фотопроводимости, характеризующие его быстродействие. Для их количественного описания необходимо учитывать кинетику перезарядки поверхностных состояний.

Одной из наиболее известных концепций, описывающих фотоадсорбционные эффекты, является теория Ф. Ф. Волькенштейна [58]. На ее основе в работе [57] предложена феноменологическая модель релаксации фотопроводимости ZnO, позволяющая количественно описать кинетику нарастания и спада фототока при включении и выключении освещения (рис. 1.2 б). Модель основана на модуляции изгиба зон в зерне ZnO. При освещении фотодырки нейтрализуют отрицательный заряд адсорбированного кислорода, что приводит к уменьшению изгиба зон и, как следствие, к увеличению проводимости. После выключения освещения изгиб зон восстанавливается за счет повторной ионизации адсорбированного кислорода, и проводимость возвращается к исходному уровню.

Для количественного описания релаксации фототока предложено кинетическое уравнение:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{i}{i_0} \right] = -A \exp \left[-\frac{\Phi_0}{\eta k T} \left(1 - \beta \frac{i}{i_0} \right)^2 \right] + B \left(\frac{i}{i_0} \right), \quad (1.1)$$

где i и i_0 – текущее и начальное (в момент выключения освещения) значения фототока; A и B – частоты захвата электронов из объема на поверхностные состояния и их теплового выброса обратно в объем; Φ_0 – величина изгиба зон; $\beta = n_{C0}/n_{s0}$ – отношение концентрации фотогенерированных электронов к плотности исходного поверхностного заряда, определяющее вклад быстрой составляющей в релаксацию.

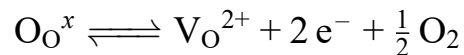
Численное решение уравнения (1.1) позволило авторам аппроксимировать экспериментальные кривые релаксации фотопроводимости и оценить величину изгиба зон $\Phi_0 = 0,3$ eV.

Модель [57] учитывает поверхностный изгиб зон, однако не включает объемную рекомбинацию и не связывает параметры с морфологией образцов. Вместе с тем авторы работы [59] показали, что размер зерен существенно влияет на соотношение между скоростями поверхностных и объемных процессов. В работе [60] предложен альтернативный механизм фотопроводимости, согласно которому основной вклад в фототок вносит модуляция проводящего канала зерна ZnO при изменении ширины области обеднения под действием освещения.

В отличие от аналитических подходов, в недавней работе [61], опубликованной в 2025 году, используется численное решение уравнений Пуассона и непрерывности для расчета параметров УФ-фотодетектора на основе наностержней ZnO.

Такой подход позволяет самосогласованно учитывать распределение поля, носителей и рекомбинационные потоки, однако влияние газовой среды на фотопроводимость в модели не рассматривается. Между тем газочувствительность является ключевым аспектом при создании фотоактивируемых сенсоров газа.

Чувствительность ZnO к донорным газам определяется характером адсорбции кислорода на поверхности. При адсорбции кислорода в приповерхностной области материала n-типа формируется обедненный слой, ширина которого зависит от исходной концентрации носителей заряда, размера зерна и концентрации объемных доноров [62]. Образование поверхностного заряда компенсируется объемным зарядом ионизованных объемных доноров, концентрация и степень ионизации которых могут изменяться в результате взаимодействия с кислородом [31, 63, 64]:



где O_O^x – нейтральный решеточный кислород; V_O^{2+} – двукратно заряженная кислородная вакансия; e^- – электрон проводимости.

Адсорбция кислорода и образование кислородных вакансий являются двумя взаимосвязанными механизмами. Эти процессы приводят к перераспределению заряда в приповерхностной области, что, в свою очередь, определяет проводимость материала.

Проводимость поликристаллических слоев ZnO n-типа описывают, как правило, с помощью нескольких механизмов переноса, которые зависят от микроструктуры материала. При отсутствии перешейков между зернами перенос заряда лимитируется термоэлектронной эмиссией через межзеренные барьеры. При наличии развитой сети перешейков проводимость определяется дрейфом носителей вдоль системы проводящих каналов. Образование перешейков может происходить в процессе спекания зерен, при отжиге или в ходе длительной эксплуатации образцов при повышенной температуре.

Влияние микроструктуры на газочувствительность было проанализировано в модели, учитывающей совместное действие границ зерен и перешейков [65]. Согласно этой модели, при малых размерах зерен и низких концентрациях донорного газа чувствительность сенсора ограничивается перекрытием проводящего канала областью истощения, что приводит к снижению отклика [66].

В общем случае проводимость сенсора в кислородсодержащей среде определяется комбинацией надбарьерной и канальной проводимости [67, 68]. Для аппроксимации экспериментальных данных часто применяется модель барьерной проводимости [69]:

$$G = A_0 \cdot q n \mu_n \cdot \exp\left(-\frac{q \varphi_s}{kT}\right),$$

где A_0 – геометрический фактор, μ_n – подвижность электронов, n – концентрация электронов, а $q \varphi_s$ – величина изгиба зон на поверхности зерна.

Однако данная модель предполагает, что поверхностный заряд создается адсорбированным кислородом в единственной конфигурации. В действительности кислород может находиться на поверхности в нескольких конфигурациях – мостиковой, on-top, подмостиковой и скрученной [70, 71], каждая из которых характеризуется своей энергией связи с поверхностью и положением акцепторных уровней в запрещенной зоне.

Наличие нескольких поверхностных форм кислорода, индуцирующих акцепторные уровни с различной глубиной залегания [72], проявляется в зависимости $\ln(\sigma)$ от $1000/T$ для ZnO в виде трех участков (рис. 1.3) [73].

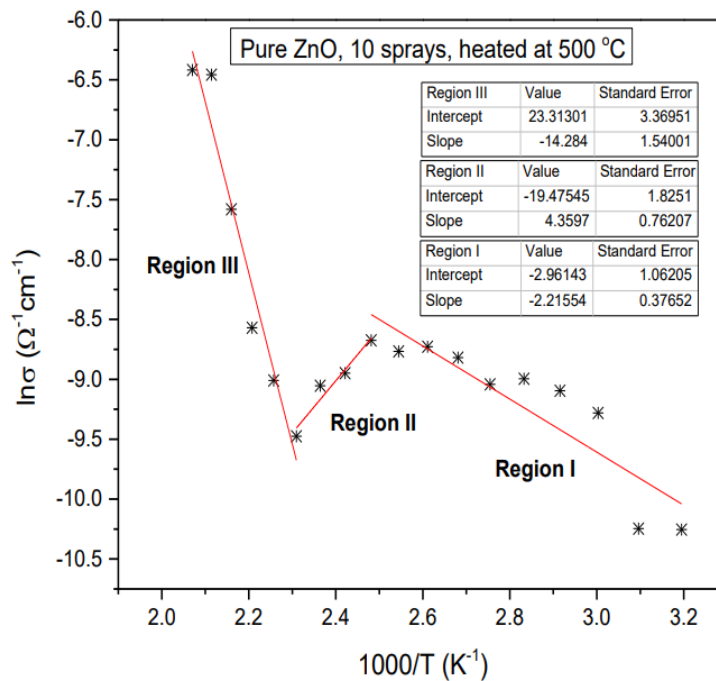


Рисунок 1.3 – Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры для тонких пленок чистого ZnO, нанесенных методом спрей-пиролиза и отожженных при 500 °C [73]

При низких температурах доминирует молекулярная форма (O_2^-) с мелкими уровнями вблизи дна зоны проводимости. С повышением температуры активируется диссоциативная адсорбция O_2 , энергетически выгодная на поверхности с кислородными вакансиями (энергия диссоциации 1,53 eV против 0,02 eV на стехиометрической поверхности) [74]. При диссоциации один атом кислорода заполняет вакансию, а другой образует мостиковый атом, способный диффундировать с барьером 0,62 eV, «залечивая» дополнительные вакансии.

Адсорбция газов донорного типа приводит к химическому взаимодействию с ион-радикалами кислорода на поверхности, что сопровождается снижением изгиба зон и высвобождением электрона с уровня ловушки в зону проводимости (рис. 1.4).

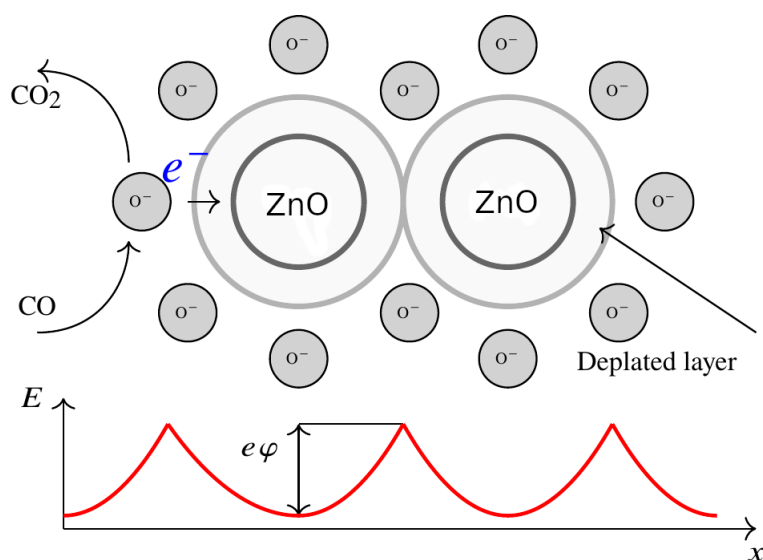


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение процесса детектирования CO при рассмотрении двух контактирующих зерен ZnO

По этой причине традиционные полупроводниковые газовые сенсоры функционируют при повышенной температуре (обычно от 150 °C до 400 °C), необходимой для активации химических реакций анализируемых газов с адсорбированным кислородом. Однако высокая рабочая температура приводит к потере долговременной стабильности и дрейфу базового уровня проводимости [75], что стимулирует поиск альтернативных режимов работы сенсоров, включая фотоактивацию.

К числу ключевых параметров, определяющих чувствительность сенсоров, относятся коэффициент диффузии кислорода D_{O_2} , от которого зависит кинетика

адсорбционно-десорбционных процессов, и концентрация доноров, обеспечивающая высокую плотность активных центров хемосорбции и определяющая степень компенсации полупроводника [76–79].

Газочувствительность полупроводников зависит не только от температуры, но и от предыстории поверхности, что связано с изменением ее зарядового состояния [80–82] и микроструктуры чувствительного слоя. Анализ литературных данных показывает, что для теоретического описания поликристаллических слоев в настоящее время используются несколько представлений [83, 84]:

1. **Модель перешейков:** проводимость образца определяется каналом проводимости, ширина которого зависит от степени обеднения зерна носителями заряда при адсорбции кислорода.

2. **Модель интерфейсов:** учитывает термоэмиссию электронов через межзеренные границы поликристаллических слоев. При этом предполагается, что электронные свойства границ зерен могут сильно отличаться от объемных.

3. **Модель плоских зон:** применима для образцов с размерами зерен $d \approx 2L_D$ (здесь L_D – длина экранирования Дебая). В рамках этой модели влиянием границ и изгибом зон пренебрегают.

Таким образом, для количественного описания проводимости поликристаллических слоев ZnO необходимо учитывать как микроструктуру материала, так и электронные процессы на поверхности и в объеме зерен. К тому же традиционные модели не учитывают одновременное влияние газовой среды и оптического возбуждения, что создает потребность в разработке самосогласованной модели фотопроводимости, учитывающей адсорбционно-десорбционные процессы и комбинацию через объемные и поверхностные центры.

1.2 Физико-химические основы формирования структур на основе ZnO, чувствительных к оптическому и газовому воздействию

Фото- и газочувствительные слои оксидов металлов представляют собой поликристаллические структуры, в которых размер зерен варьируется от единиц до нескольких сотен нанометров. Их электрофизические свойства определяются не только химическим составом, но и морфологией, стехиометричностью, дефектной структурой, а также типом контактной системы. В связи с этим важное значение имеет комплексная характеристика материалов, контроль их микроструктуры

и оптимизация технологических режимов формирования.

Методы характеристики. Для исследования структурных и морфологических характеристик применяется комплекс взаимодополняющих методов. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволяет визуализировать морфологию поверхности, оценить размер и форму зерен. Просвечивающая электронная микроскопия дает информацию о внутренней структуре отдельных кристаллитов, дефектах и границах зерен. Рентгенофазовый анализ используется для определения кристаллографической структуры, фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния.

Для исследования дефектности и энергетических переходов применяются спектроскопические методы. Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет выявить наличие и тип дефектов кристаллической решетки, а также определить кристаллографическую ориентацию кристаллитов. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) используется для элементного анализа и оценки стехиометрии. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволяет определить химическое состояние атомов на поверхности, что важно для анализа дефектности и адсорбционных свойств [85–87].

Методы синтеза. Современные подходы к синтезу структур на основе ZnO делятся на стратегии «сверху вниз» (top-down) и «снизу вверх» (bottom-up). В газовой сенсорике доминируют методы «снизу вверх», которые, в свою очередь, подразделяются на планарные вакуумные технологии и химические методы из растворов [88]. Вакуумные методы обеспечивают высокую воспроизводимость, тогда как химические – формирование пористых слоев с развитой поверхностью.

К вакуумным технологиям относятся физическое осаждение из газовой фазы (PVD), включающее магнетронное распыление и термическое испарение, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), а также атомно-слоевое осаждение (ALD). Эти методы обеспечивают контроль толщины, состава и кристалличности пленок, позволяя создавать однородные и воспроизводимые слои. В частности, методы PLD и CVD обеспечивают получение пленок с высокой степенью кристалличности и чистоты [89,90]. Среди вакуумных методов магнетронное распыление выделяется высокой скоростью осаждения и возможностью контроля стехиометрии пленок через изменение соотношения аргон/кислород в рабочей смеси [91,92]. Компактные слои, формируемые вакуумными методами, взаимодействуют с газовой средой преимущественно через внешнюю поверхность, тогда

как в пористых структурах реакция происходит по всей глубине слоя. Это ограничивает величину отклика компактных пленок, однако их ключевым преимуществом является высокая долговременная стабильность [93].

Химические методы синтеза, включающие золь-гель технологию, гидротермальный синтез, электрохимическое осаждение и спрей-пиролиз, основаны на получении нано- и ультрадисперсных порошков из растворов с последующим формированием слоев. Эти подходы обеспечивают развитие пористой структуры с высокой удельной поверхностью, что способствует усилению влияния поверхностных состояний на проводимость. Гидротермальный синтез обеспечивает прецизионный контроль размеров и формы кристаллов [94], спрей-пиролиз позволяет быстро формировать однородные пленки [95], а метод реотаксиального роста и термического окисления (RGTO) – поликристаллические слои с контролируемыми размерами зерен и высокой пористостью [96–98]. Метод химического осаждения из раствора, используемый в данной работе, позволяет формировать высокопористые структуры с контролируемым размером частиц, отличается доступностью реагентов и возможностью низкотемпературного синтеза и гибкого легирования [99, 100]. Комбинаторный подход на основе смешения зольей используется для создания композиционных материалов [101, 102]. При этом пористые слои склонны к агломерации и образованию шунтирующих каналов при длительном термическом воздействии, что снижает стабильность отклика [103].

Среди химических методов синтеза особый интерес представляют подходы, позволяющие формировать высокоаспектные структуры, такие как наностержни ZnO. Их регулярная геометрия существенно упрощает экспериментальную характеристику и позволяет проводить теоретическое описание переноса носителей в рамках одномерных моделей. Фотопроводимость в таких структурах определяется процессами в поперечном сечении стержня, где область пространственного заряда ограничена длиной Дебая, а увеличение длины стержня позволяет наращивать абсолютную величину фототока без изменения физики переноса, что делает наностержни наиболее перспективной морфологией для фотодетекторов [59].

Формирование слоев методом химического осаждения. В основе метода химического осаждения лежат процессы гидролиза прекурсора с последующей поликонденсацией в коллоидном растворе. Прекурсорами выступают соединения, способные образовывать центры нуклеации наночастиц. Стадия созревания осадка сопровождается формированием трехмерной сетчатой структуры за

счет агрегации кластеров дисперсной фазы под действием ван-дер-ваальсовых сил. Теоретическое описание этих процессов базируется на принципах теории перколяции [104].

В качестве прекурсоров для синтеза чаще всего применяют алкоксиды и соли металлов. Приготовление раствора включает смешение прекурсора с полярным растворителем (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) и перемешивание до гомогенизации. В результате гидролиза и последующей поликонденсации образуется коллоидный раствор, который при старении переходит в трехмерную сетчатую структуру, содержащую дисперсную фазу. Полученный осадок наносится на подложку методами окунания или центрифугирования.

Метод центрифугирования предполагает нанесение капли на центр подложки с последующим резким увеличением угловой скорости. Воздействие центробежных сил приводит к равномерному распределению раствора и интенсивному испарению жидкой фазы. Толщина и морфология формируемых пленок определяются реологическими свойствами раствора, параметрами поверхности подложки, скоростью вращения и внешними условиями (температура, влажность). После нанесения покрытия образцы подвергают сушке и последующей термической обработке.

Термическая обработка. Термообработка является ключевым технологическим этапом, завершающим формирование металлооксидных слоев. Она обеспечивает удаление остаточных растворителей, кристаллизацию аморфной фазы и стабилизацию структурных и электрофизических свойств [105, 106].

На поверхности материала отжиг приводит к окислению и увеличению концентрации активных центров адсорбции, что способствует росту газочувствительности. Однако при чрезмерно высокой температуре или длительной выдержке возможна пассивация поверхности, сопровождающаяся уменьшением поверхностного потенциала и деградацией адсорбционно-активных участков, что снижает чувствительность [107].

В объеме материала температура отжига определяет концентрацию кислородных вакансий [108, 109]. В зависимости от режима термообработки их концентрация может как увеличиваться, так и снижаться, что позволяет управлять проводимостью материала.

На рис. 1.5 показано изменение состава и электропроводности пленок ZnO в зависимости от температуры отжига.

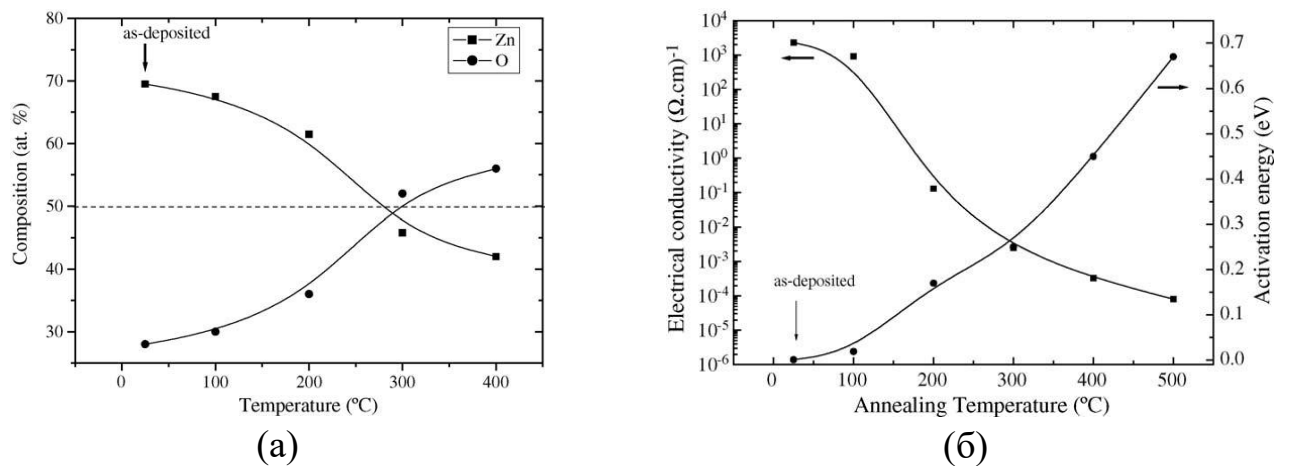


Рисунок 1.5 – Зависимость химического состава (а) и энергии активации электропроводности (б) в пленках ZnO от температуры отжига [106]

Повышение температуры отжига позволяет увеличить содержание кислорода в пленке и достичь состава, близкого к стехиометричному [110]. После термического отжига при 300 °C в поликристаллической фазе ZnO не остается неокисленных атомов цинка.

Кристаллографические изменения при отжиге сопровождаются ростом и агломерацией зерен, что приводит к уменьшению плотности границ. Это снижает рассеяние носителей заряда на межзеренных барьерах и, как следствие, увеличивает подвижность электронов. Изменение стехиометрии в сторону увеличения содержания кислорода приводит к снижению концентрации кислородных вакансий и, как следствие, уменьшению концентрации свободных электронов:

$$n = N_c \cdot \exp \left(-\frac{E_c - E_f}{kT} \right), \quad (1.2)$$

где n – концентрация электронов, N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, E_f – уровень Ферми, E_c – дно зоны проводимости.

Таким образом, с ростом температуры отжига подвижность носителей возрастает за счет уменьшения плотности границ зерен, тогда как концентрация свободных электронов снижается из-за уменьшения числа донорных дефектов. Совместное действие этих разнонаправленных факторов определяет немонотонный характер зависимости проводимости и газочувствительности слоев ZnO от температуры и времени отжига [111].

Контактные системы. В современных сенсорах используются тонкопленочные электроды, формируемые вакуумным напылением. Наибольшее распро-

странение получила двухэлектродная конструкция. Для миниатюризации часто применяется встречно-штыревая конфигурация [112]. Существует также конфигурация, где электрод служит одновременно нагревателем [113].

Фундаментальную роль играет граница металл–полупроводник. Формирование потенциального барьера определяется соотношением работ выхода электронов из металла (Φ_m) и полупроводника (Φ_s) [114, 115]. При $\Phi_m < \Phi_s$ формируется обогащенный слой с омическими свойствами; при $\Phi_m > \Phi_s$ возникает выпрямляющий контакт Шоттки, вносящий нелинейность в вольт-амперные характеристики [116]. Для полупроводников n -типа высота барьера описывается выражением:

$$q\phi = \Phi_m - \chi_s, \quad (1.3)$$

где χ_s – электронное сродство полупроводника.

Экспериментально подтверждено, что барьеры на границе металл–ZnO соответствуют модели Шоттки–Мотта. Их высота определяется разностью работ выхода и слабо зависит от плотности поверхностных состояний на границе раздела [117].

Для изготовления электродов в фоторезистивных структурах используются благородные металлы (Pt, Pd, Au, Ag) благодаря коррозионной стойкости, температурной стабильности и низкому удельному сопротивлению. Омические контакты обеспечивают линейную ВАХ, что упрощает анализ данных и калибровку [118], а также улучшает воспроизводимость измерений [119, 120].

Сравнительные исследования электродных материалов показывают, что тип металла влияет на величину отклика оксидов металлов на различные газы. Например, Pt-электроды обеспечивают повышенную чувствительность SnO_2 к водороду, тогда как Au-электроды – к монооксиду углерода [121]. Это связано с каталитической активностью материала электрода и его влиянием на скорость поверхностных реакций. Сравнительное исследование электродных материалов [122] выявило принципиальное различие в поведении структур с золотыми электродами: в отличие от Pt- и Pd-контактов, для которых сопротивление монотонно падает с ростом температуры, образцы с Au-электродами в атмосфере азота демонстрировали увеличение сопротивления. Этот аномальный эффект указывает на существенную роль материала электрода в формировании электрофизических свойств структуры и, как следствие, на возможность управления характеристиками сенсора через выбор контактной системы.

Управление свойствами. Помимо выбора метода синтеза и типа контактов, электрофизические характеристики фото- и газочувствительных структур целенаправленно изменяются через модификацию состава, морфологии и обработку материалов. Ключевыми стратегиями являются легирование и введение катализаторов (например, Pd, Pt, Au, Fe, Co, Ni) для изменения концентрации носителей и каталитической активности [123, 124], контроль морфологии через создание наноструктур (нанопористые слои, нанопроволоки, нанотрубки) для увеличения площади взаимодействия с газовой средой [125, 126], выбор метода синтеза, определяющего структуру и состав пленок [127–129], последующая обработка (термический отжиг, лазерная обработка) для улучшения кристалличности и управления стехиометрией [130, 131], а также создание композиционных материалов и гетероструктур ($\text{SnO}_2\text{--ZnO}$, CuO--ZnO и др.), позволяющих комбинировать свойства разнородных материалов [132–136].

1.3 Функциональные характеристики и принципы создания сенсоров газа на основе слоев ZnO

Оксид цинка находит широкое применение в качестве чувствительного материала в резистивных газовых сенсорах благодаря высокой чувствительности к широкому спектру аналитов, включая оксиды азота (NO_2), аммиак (NH_3), сероводород (H_2S), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и другие летучие органические соединения (ЛОС).

Применимость ZnO в газовых сенсорах определяется его функциональными характеристиками (ФХ). К основным ФХ полупроводниковых газовых сенсоров относятся отклик, селективность, времена отклика и восстановления, стабильность и воспроизводимость. Управление этими характеристиками достигается через контроль условий эксплуатации (температура, влажность, освещение) и модификацию материала.

Отклик определяется как относительное изменение проводимости сенсора при воздействии анализируемого газа:

$$S = \frac{G_{\text{gas}} - G_{\text{air}}}{G_{\text{air}}}, \quad (1.4)$$

где G_{gas} и G_{air} – проводимость сенсора в газовой пробе и в воздухе соответственно.

Времена отклика и восстановления обычно определяются как времена достижения 90% от установившегося значения при воздействии газа и после его прекращения соответственно.

Селективность, то есть способность сенсора различать газы, является одной из наиболее сложных задач в сенсорике и может быть улучшена за счет легирования, использования каталитических добавок, температурной модуляции или фотоактивации [26, 137].

Стабильность и воспроизводимость сенсорных характеристик определяются морфологией активного слоя, его фазовым составом и условиями эксплуатации. Дрейф базового сопротивления и деградация чувствительности со временем остаются основными ограничениями для практического применения металлооксидных сенсоров.

Принципы создания газовых сенсоров на основе ZnO базируются на управлении морфологией, структурой и электрофизическими свойствами чувствительного слоя для достижения требуемых функциональных характеристик. Как отмечает G. Korotcenkov в своем обзоре [77], выбор материала для газовых сенсоров представляет собой компромиссное решение, поскольку ни один материал не может удовлетворить всем требованиям одновременно. Ключевыми подходами являются: выбор метода синтеза, определяющего пористость, размер зерен и удельную поверхность слоя; легирование и введение каталитических добавок для повышения селективности и чувствительности; термическая обработка для контроля стехиометрии и концентрации собственных дефектов; оптимизация конструкции электродов и геометрии чувствительного элемента.

Практическая реализация указанных принципов находит отражение в многочисленных работах, посвященных созданию сенсорных структур на основе ZnO, чувствительных к водяным парам, аммиаку, формальдегиду и другим анализам [3, 138]. Ключевую роль в управлении функциональными характеристиками таких сенсоров играет фотоактивация.

Фотоотклик слоев ZnO зависит от длины волны и интенсивности облучения. УФ-излучение с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны, обеспечивает максимальный отклик за счет межзонных переходов. Однако, как показано в работе [139], фотоотклик наблюдается и при облучении видимым светом (вплоть до 520 nm) благодаря двухфотонному или многофотонному возбуждению через дефекты, причем наибольший вклад дает излучение около 420 nm.

Интенсивность облучения также является критическим параметром. Авторами [140] установлено, что для каждого анализируемого газа существует оптимальная интенсивность освещения, при которой регистрируется максимальный отклик, что позволяет управлять селективностью сенсора.

В мультисенсорной системе на основе ZnO УФ-освещение повышает вероятность распознавания газовых смесей [137], причем эффект зависит от природы газа: для этанола отклик возрастает, а для метана – снижается [141]. Это указывает на модификацию электронных и адсорбционных свойств поверхности под действием света [11, 26, 137]. Ключевая роль поверхностных процессов с участием кислорода в формировании фотоотклика ZnO подтверждается его существенной зависимостью от состава газовой среды, в частности различием фотоотклика в воздушной и инертной атмосферах [137, 142, 143].

Фотостимуляция газовых сенсоров активно исследуется не только для ZnO, но и для других оксидов металлов. Так, УФ-освещение повышает чувствительность SnO₂ с Pt- и Pd-нанокластерами к углеводородам, причем отклик возрастает с увеличением размера кластеров от 1 до 10 нм [144, 145], а функционализация поверхности Pd дополнительно усиливает отклик к NO₂ [146]. Для SnO₂ и TiO₂ показано существование как фотоадсорбционного, так и фотодесорбционного эффектов кислорода в зависимости от давления и обработки поверхности [147]. УФ-освещение сенсоров на основе In₂O₃, SnO₂ и TiO₂ позволяет снизить рабочую температуру до комнатной и сократить времена отклика и восстановления за счет фотоионизации адсорбированного кислорода [36–38].

Наиболее показательным примером является ZnO: УФ-освещение нанолент (365 nm) увеличивает их отклик к H₂ с 1,5% до 19% благодаря генерации фотоиндуцированных ионов кислорода O₂⁻ ($h\nu$) (рис. 1.6) [148].

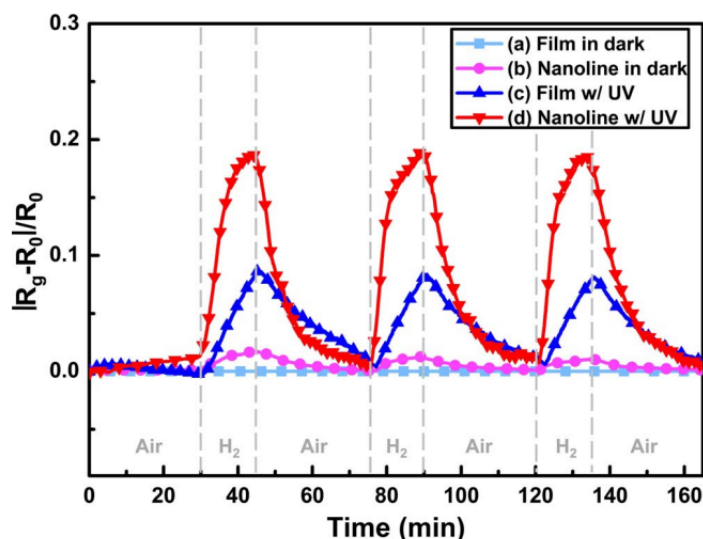


Рисунок 1.6 – График зависимости чувствительности от времени тонкой пленки ZnO: а) в темноте, б) нанолента ZnO шириной 400 нм в темноте, с) тонкая пленка ZnO при ультрафиолетовом освещении и d) нанолента ZnO шириной 400 нм при ультрафиолетовом освещении до 100 частей на миллион H_2 , соответственно [148]

Таким образом, фотоактивация позволяет повысить отклик, снизить рабочую температуру и сократить время отклика и восстановления, поэтому является универсальным инструментом улучшения ключевых ФХ газовых сенсоров.

Важнейшим фактором, влияющим на функциональные характеристики сенсоров на основе ZnO, является влажность рабочей среды. Взаимодействие молекул воды с поверхностью ZnO играет решающую роль в механизмах отклика при комнатной температуре, поскольку молекулы воды конкурируют с кислородом за общие адсорбционные центры.

В работе [149] исследуются ключевые аспекты адсорбции воды на поверхности ZnO(10 $\bar{1}$ 0) с использованием методов теории функционала плотности (DFT). Результаты показали, что при адсорбции изолированных молекул воды на поверхности ZnO они предпочтительно образуют молекулярные комплексы, при этом молекулы воды образуют координационные связи с ионами цинка и водородные связи с атомами кислорода на поверхности материала.

Согласно расчетам DFT [150, 151], диссоциативная адсорбция воды на поверхности ZnO приводит к образованию гидроксильных групп, которые сохраняются на поверхности вплоть до 400 °C [152]. В работе [153] экспериментально показано, что при комнатной температуре молекулы воды сосуществуют в виде

монослоя и диссоциированной формы, что становится возможным благодаря низкому активационному барьеру диссоциации ($\sim 0,05$ eV) [154].

В работе [155] механизм чувствительности к воде ZnO-пленок объясняется через два сопряженных процесса протонной проводимости, в которых перенос заряда осуществляется по механизму прыжковой проводимости между локализованными центрами, как показано на рис. 1.7.

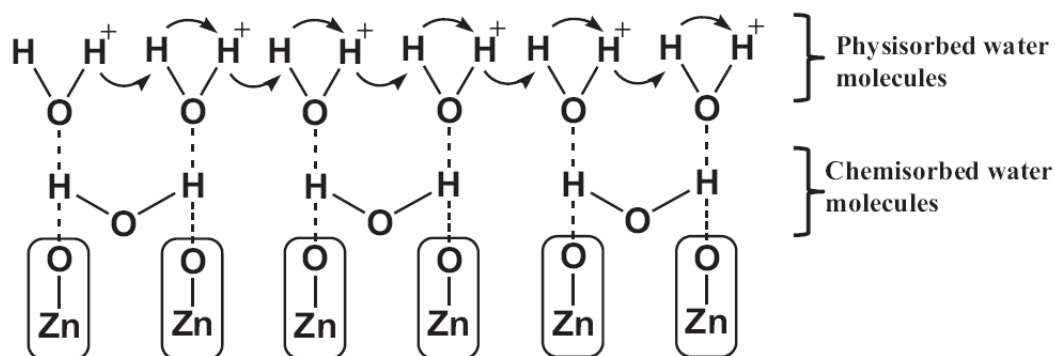


Рисунок 1.7 – Схематичное представление о механизме детектирования паров воды образцом ZnO [155]

При повышении влажности (более RH = 50 %) на поверхности ZnO формируется сплошной адсорбционный слой воды, что приводит к активации механизма Гротгуса, характеризующегося быстрым переносом протонов по сети водородных связей. Экспериментальные исследования показали, что кислородные вакансии и междоузельные атомы цинка в кристаллической решетке ZnO играют ключевую роль в этом процессе, выступая центрами адсорбции и способствуя диссоциации молекул воды. Наблюдаемое изменение сопротивления ($\Delta R \approx 10$ k Ω) в широком диапазоне влажности (от RH = 6,3 % до RH = 84 %) с характерным временем отклика 3 s, а также сверхлинейная зависимость отклика от концентрации водяного пара наблюдались в работе [156].

Таким образом, влажность рабочей среды оказывает двойственное влияние на функциональные характеристики сенсоров на основе ZnO. С одной стороны, она позволяет создавать высокочувствительные сенсоры влажности с быстрым откликом, с другой – присутствие водяных паров снижает отклик к другим анализам за счет конкуренции за адсорбционные центры и смещения базового уровня проводимости, что необходимо учитывать при детектировании газов в условиях пониженной температуры.

Рабочая температура является одним из ключевых параметров, определяющих ФХ. Оптимальная температура детектирования зависит от энергии активации взаимодействия газа с поверхностью. Так, например, H_2S детектируется уже при комнатной температуре, тогда как для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ требуется нагрев до 250°C [157]. Повышение температуры также способствует десорбции воды с поверхности ZnO , снижая ее конкуренцию с кислородом за активные центры и, как следствие, улучшая отклик к газам-восстановителям. Однако чрезмерное повышение температуры приводит к ускорению десорбции кислорода и дрейфу базового сопротивления, что ограничивает стабильность сенсора.

Внешние воздействия могут приводить к более радикальным изменениям электронных свойств оксидных полупроводников. Особый интерес представляет явление инверсии знака отклика металлооксидных сенсоров n -типа на донорные газы, когда вместо ожидаемого увеличения проводимости наблюдается ее уменьшение. Этот эффект наблюдается в различных оксидах металлов и связывается с изменением электронных свойств материала.

Механизм переключения типа отклика остается предметом дискуссий: одни исследователи объясняют его поверхностными реакциями, другие – образованием инверсионного слоя под влиянием температуры, давления и концентрации газов. Инверсия типа отклика может наблюдаться при различной рабочей температуре [158], зависеть от температуры отжига [159] и концентрации анализируемого вещества [160]. В исследовании [161] смена типа отклика зафиксирована в поликристаллических образцах $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, что указывает на универсальность данного явления для различных оксидных материалов. Несмотря на активное обсуждение в литературе, модели, описывающие этот эффект, в настоящее время отсутствуют.

Особый интерес в этом контексте представляет ZnO , который демонстрирует выраженную способность к инверсии типа отклика при взаимодействии с газами донорного типа.

В работе Н. Воробьевой [162] впервые сообщалось об инверсии отклика при детектировании NH_3 в образцах Ga:ZnO . На основании данных ЭПР-спектроскопии авторы предположили, что явление может быть связано с уменьшением концентрации кислородных вакансий и образованием акцепторных центров в приповерхностном слое [162].

В работе [163] демонстрируется зависимость типа отклика ZnO от концентрации NO_2 . Авторами работы [164] установлено, что инверсия типа отклика ZnO при детектировании бутана не зависит от метода синтеза, толщины пленок или концентрации газа. Это свидетельствует о фундаментальной природе явления и его независимости от микроструктуры материала [165, 166].

В композитном материале ZnO/rGO (rGO – восстановленный оксид графена) инверсия типа отклика на газ, зависящая от его концентрации и температуры, объясняется взаимодействием двух каналов проводимости: объемного транспорта в графеновой матрице и поверхностных реакций на ZnO [167]. Аналогичный механизм селективной инверсии, определяемый композитной природой материала, наблюдается и в системе ZnO/CdS [168].

Наиболее показательна температурно-оптическая инверсия типа отклика в ZnO, обнаруженная в последних исследованиях [169] (рис. 1.8).

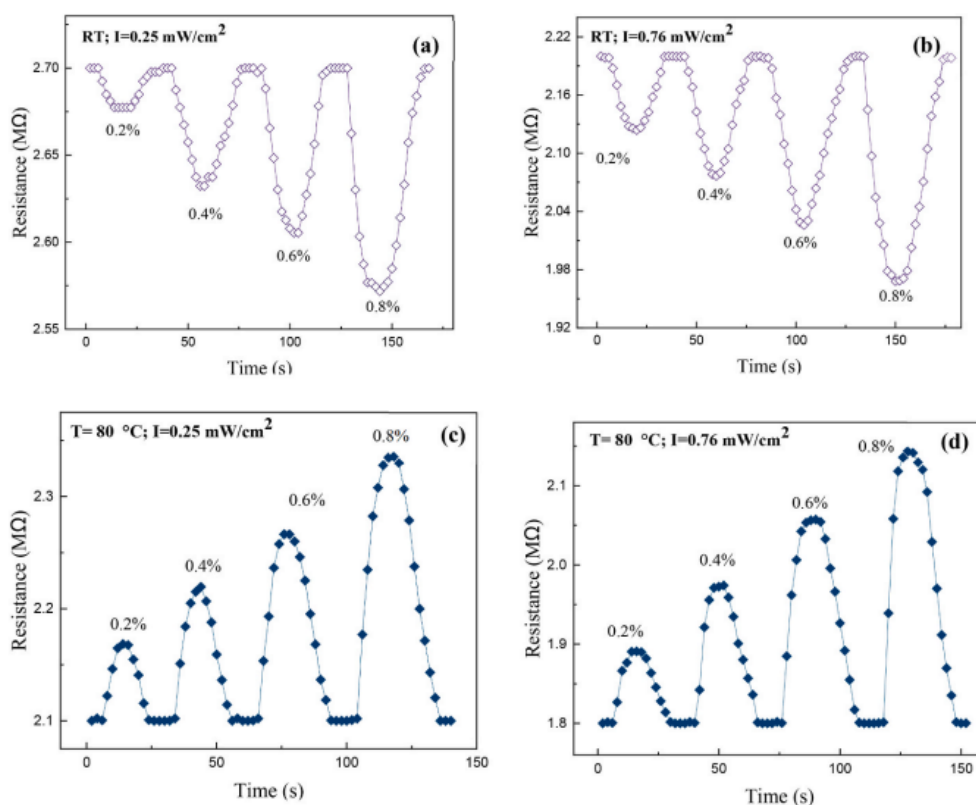


Рисунок 1.8 – Динамика изменения сопротивления сенсора на основе ZnO при детектировании CO_2 : (a,b) p-тип проводимости при комнатной температуре под УФ-излучением $0,25 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ и $0,76 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ соответственно; (c,d) n-тип проводимости при 80°C с аналогичными интенсивностями облучения [169].

При комнатной температуре нелегированные наночастицы демонстрируют *p*-тип отклика, обусловленный доминированием акцепторных дефектов (V_{Zn}), что подтверждено фотолюминесцентной спектроскопией и измерениями эффекта Холла. Нагрев до 80 °C вызывает переход к *n*-типу отклика вследствие термической генерации носителей заряда и десорбции кислорода с поверхности, что снижает влияние акцепторных центров.

Примечательно, что облучение в УФ-диапазоне усиливает как *p*-отклик при низкой температуре за счет генерации электрон-дырочных пар и увеличения концентрации адсорбированного кислорода O_2^- , так и *n*-отклик при повышенной температуре. Это явление перекликается с результатами работы [170], где освещение наноструктур в видимой области спектра Au–ZnO индуцировало плазмонно-усиленный переход от *p*- к *n*-типу отклика при комнатной температуре за счет инжекции горячих электронов.

В работе [171] показано, что ZnO, полученный окислением во влажном азоте, проявляет *p*-тип отклика на этанол при комнатной температуре из-за высокой концентрации кислородных вакансий, тогда как материал, синтезированный в сухом азоте, проявляет *n*-тип отклика. Таким образом, инверсия типа отклика может быть вызвана различными факторами – от легирования до термических и оптических воздействий [172, 173], что открывает перспективы для создания интеллектуальных газовых сенсоров.

1.4 Распознавательная способность полупроводниковых сенсоров газа

Ключевой проблемой полупроводниковых газовых сенсоров является перекрестная чувствительность, не позволяющая идентифицировать компонент многокомпонентной смеси по одному отклику [174–176]. Для ее решения используются методы, извлекающие дополнительную информацию из сигналов сенсоров.

Среди статистических методов наибольшее распространение получил метод главных компонент (МГК), основанный на линейных преобразованиях в пространстве признаков [177, 178] (рис. 1.9).

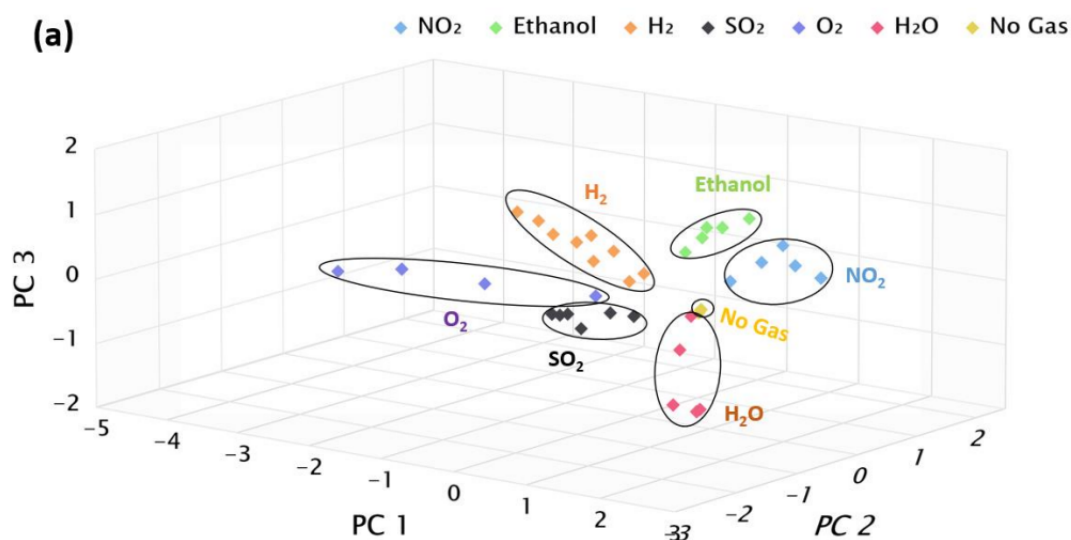


Рисунок 1.9 – Проекция сигналов мультисенсорной системы на основе нанопроволок ZnO на плоскости главных компонент при воздействии NO₂, этанола, SO₂, H₂, O₂ и H₂O (первые две главные компоненты описывают 95,1% общей дисперсии) [179]

Преобразование МГК снижает размерность данных с минимальной потерей информации, что уменьшает вычислительные затраты и позволяет избежать проблемы формирования значимых кластеров в пространстве высокой размерности [180]. Метод позволяет наглядно представить различия между классами данных и определить минимальное количество сенсоров, достаточное для их разделения [181], а также применяется для компенсации дрейфа характеристик мультисенсорных матриц и коррекции отклика датчиков [182–184].

Традиционно для оценки возможностей методов распознавания используются понятия селективности и специфичности. Согласно классическим представлениям [185], метод называется селективным, если он позволяет определять несколько компонентов независимо, и специфичным, если только один компонент может быть определен без помех. Однако на практике для количественного анализа газовых смесей этих характеристик часто оказывается недостаточно, и требуется более детальный подход, учитывающий совокупность признаков, получаемых от сенсора.

В работе Danzer [186] предложены количественные определения специфичности и селективности. В работе [187] показано, что не все признаки несут полезную информацию, а избыточные и зашумленные данные снижают точность классификации. Поэтому для описания способности сенсора различать газы требу-

ется более общая характеристика, учитывающая совокупность признаков. Такой характеристикой является распознавательная способность.

В зарубежной литературе для описания распознавательной способности используются термины «gas discrimination ability» или «recognition capability». В работе [188] под этим понимается способность сенсорного массива формировать уникальные «отпечатки» откликов на разные газы, которые разделяются методами многомерного анализа. В работе [189] распознавание реализуется одним сенсором при импульсном нагреве. Способность различать газы связывается с извлечением динамических характеристик отклика.

Распознавание газов может достигаться как обработкой сигналов от массива датчиков, так и получением набора сигналов от одной структуры при варьировании ее рабочих параметров [190]. Такой подход позволяет формировать многомерный отклик, аналогичный мультисенсорной системе, а сами структуры называют «интеллектуальными».

В настоящей работе под распознавательной способностью полупроводникового сенсора газа понимается совокупность количественных параметров, определяющих избирательность сигнала сенсора по отношению к различным газам:

1. **Отклик** – относительное изменение проводимости (1.4).
2. **Специфичность** – доля сигнала, приходящаяся на данный газ в смеси:

$$\text{spec}(A) = \frac{|R_A|}{|R_A| + |R_B| + |R_C|}, \quad R = \frac{G_{\text{gas}}}{G_{\text{air}}},$$

где R_A, R_B, R_C – кратность отклика сенсора к газам A, B, C соответственно при одинаковой концентрации. Специфичность изменяется в диапазоне от 0 до 1 и показывает долю суммарного сигнала, приходящуюся на данный газ.

3. **Коэффициенты селективности** – попарные отношения откликов, показывающие, во сколько раз отклик сенсора на один газ выше, чем на другой. Коэффициенты образуют матрицу $\mathbf{K}$ размером $n \times n$:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} 1 & k_{12} & \cdots & k_{1n} \\ k_{21} & 1 & \cdots & k_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n1} & k_{n2} & \cdots & 1 \end{pmatrix}, \quad k_{ij} = \frac{S_i}{S_j}.$$

Диагональные элементы равны единице, внедиагональные отражают степень различия чувствительности между газами.

4. Классифицируемость – доля аналитов, правильно отнесенных к своему классу. Оценка выполняется, например, в ходе перекрестной проверки методом ближайших соседей [191]. Визуализация разделения классов выполняется с помощью метода главных компонент.

В настоящей работе реализован подход, при котором на основе одного сенсора ZnO формируются различные режимы работы (варьирование температуры и интенсивности подсветки), что позволяет получать многомерный отклик, аналогичный мультисенсорной системе.

Основные результаты и выводы

1. Слои ZnO на основе высокоаспектных структур (например, стержней) являются перспективными для фото- и газочувствительных приложений. Фотопроводимость и газочувствительность таких структур определяются конкуренцией рекомбинации через поверхностные и объемные центры, а также электронным транспортом через модулируемый канал.

2. Химические методы синтеза с последующей термообработкой в кислородсодержащей атмосфере позволяют получать слои ZnO с развитой морфологией. Режим термообработки влияет на размер зерен, концентрацию кислородных вакансий и междоузельного цинка, что определяет электрофизические свойства формируемых структур.

3. Фото- и газочувствительность ZnO обусловлены перераспределением заряда, а также генерацией и рекомбинацией носителей через поверхностные и объемные центры. Освещение при этом выступает дополнительным управляющим параметром, позволяющим модулировать отклик сенсора на целевые газы. Для количественного описания и прогнозирования поведения таких структур необходима самосогласованная модель, учитывающая как состав газовой среды, так и условия оптического возбуждения.

4. Статистический анализ сигналов фоторезисторов на основе ZnO позволяет идентифицировать газовые среды. Наряду с традиционными мультисенсорными матрицами и методами машинного обучения, альтернативным подходом является использование одного сенсора в различных режимах работы (варьирование температуры, интенсивности освещения) для получения многомерного отклика, аналогичного мультисенсорной системе.

Глава 2 Синтез, экспериментальные методики и электрофизические свойства пористых слоев ZnO

В главе описан метод формирования пористых слоев ZnO химическим осаждением из растворов, приведены экспериментальные методики исследования электрических параметров полученных структур, а также представлены результаты измерений их вольт-амперных характеристик в различных газовых средах и установлены зависимости структурных и электрофизических свойств полученных слоев от условий их последующего термического отжига.

Результаты исследований, выполненных с применением разработанных методик, опубликованы в работах [18, 192–195]. Для анализа экспериментальных данных использовались программные комплексы [196, 197], зарегистрированные в открытом реестре программ для электронно-вычислительных машин Роспатента.

2.1 Формирование пористых слоев ZnO методом химического осаждения из растворов

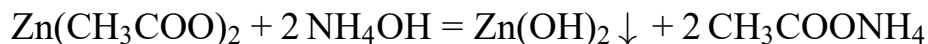
Исходными реагентами для синтеза образцов служили порошок дигидрата ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) квалификации «чистый для анализа» (ч.д.а.) и 25 % водный раствор аммиака (NH_4OH). В качестве растворителя использовали изопропиловый спирт ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

Для приготовления 0,1 М раствора ацетата цинка навеску порошка массой 1,1 г растворяли в 50 ml изопропилового спирта, нагретого до 60 °С. Перемешивание раствора осуществляли на магнитной мешалке (частота вращения 800 rpm) в течение 30 min до полного растворения соли. Полученный коллоидный раствор опалесцировал, что указывает на формирование наноразмерных частиц. Для гомогенизации системы раствор ацетата цинка обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 5 min.

Для приготовления раствора аммиака смешивали 3,74 ml его водного раствора и 50 ml изопропилового спирта. Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 min до полной гомогенизации.

В стакан, помещенный в ледяную баню, отбирали 20 ml приготовленного 0,1 М раствора ацетата цинка и охлаждали систему до температуры 5 °С. Раствор

аммиака добавляли к раствору ацетата цинка порциями объемом 1 ml. В процессе смешивания растворов контролировалось значение pH реакционной смеси с помощью индикаторных полосок ЛИКОНТ. Процесс добавления раствора аммиака прекращали при достижении значения pH = 8:



Раствор с гидроксидом цинка ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) перемешивали при температуре 5 °C в течение 60 min на магнитной мешалке при скорости вращения якоря 800 rpm. После перемешивания раствор оставляли в ледяной бане на 1 час. В течение первых 15 min визуально наблюдалось формирование гелеобразного осадка вследствие протекания реакции поликонденсации.

Полученный осадок подвергали трехкратной промывке абсолютным изопропанолом для удаления побочных ионных продуктов реакции (ионы аммония NH_4^+ , ацетат-ионы CH_3COO^-). Промывка включала в себя центрифугирование и последующее обновление изопропанола (центрифуга Sigma 2-16P, «Sigma Laborzentrifugen GmbH», Германия) при скорости вращения 4000 rpm в течение 3 min. После каждого цикла надосадочную жидкость декантировали.

Очищенный осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ редиспергировали в свежую порцию изопропанола объемом 1 ml с образованием стабильной коллоидной суспензии. Для дезагрегации частиц и получения однородной системы суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне (EUMAX UD100SH-4, «Techsonic», США) в течение 10 min (мощность излучателя 100 W).

Перед нанесением покрытий поверхность поликристаллических подложек Al_2O_3 (поликор) размером 5 × 10 mm подвергали многоступенчатой очистке. Сначала подложки помещали в стеклянный стакан с 10 ml ацетона технической чистоты и подвергали обработке в ультразвуковой ванне (мощность излучателя 100 W) при температуре 70 °C в течение 10 min. Затем проводили механическую очистку поверхности подложки щеткой из натурального ворса под струей деионизированной воды для удаления адсорбированных частиц и органических остатков. На заключительном этапе подложки закрепляли во вращающемся держателе центрифуги, где при скорости вращения 3000 rpm происходило полное удаление жидкости с поверхности за счет действия центробежных сил.

Слои гидроксида цинка формировали методом центрифугирования (спинкоатинг) на предварительно очищенные поликоровые подложки. Для этого на подложку наносили 0,1 ml суспензии, содержащей $\text{Zn}(\text{OH})_2$, и центрифугировали в

течение 30 с. Сформированные слои сушили при температуре 80 °С в течение 30 min для удаления остаточного растворителя и завершения процессов поликонденсации.

Заключительным этапом синтеза являлась термическая обработка образцов в трубчатой электропечи SNOL 0,2/1250 (Литва). На рис. 2.1 схематично представлен процесс синтеза слоев ZnO.

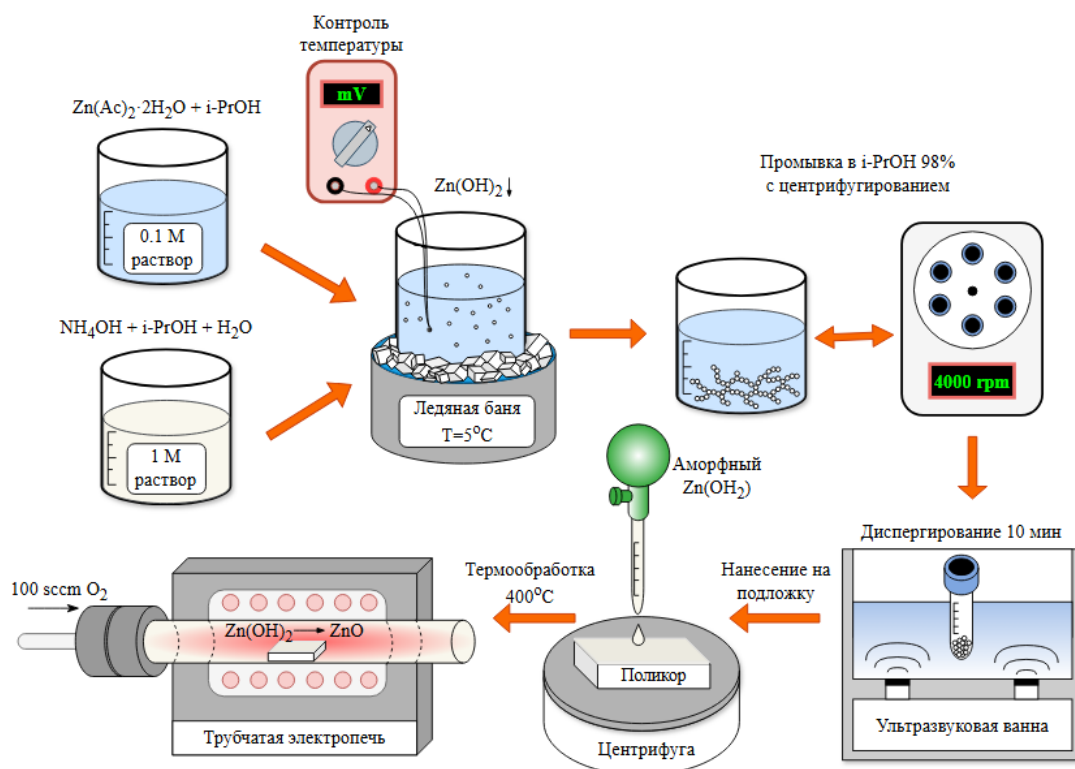


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение процесса синтеза образцов ZnO

Режим отжига образцов включал нагрев до заданной температуры со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, изотермическую выдержку в печи от 30 min до 12 h в потоке кислорода 100 sccm при температуре из интервала от 300 °С до 500 °С. Данный этап обеспечивал разложение органических остатков, дегидратацию гидроксида цинка с образованием оксидной фазы, кристаллизацию ZnO и стабилизацию структурных и электрических свойств образцов:



После термообработки на поверхность образца наносились металлические электроды. Схематическое изображение изготовленной планарной структуры на основе слоев ZnO показано на рис. 2.2.

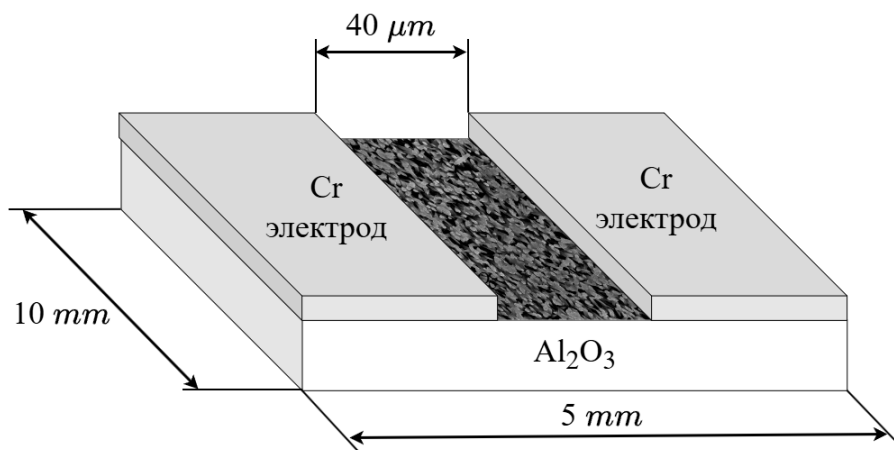


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение сформированного образца

Осаждение на поверхность слоя ZnO проводилось через проволочную маску методом термического испарения хрома в установке ORION-40T (PVD). Межэлектродный зазор составлял $40\ \mu\text{m}$, толщина металлического слоя составляла $1\ \mu\text{m}$.

2.2 Экспериментальное оборудование и методы исследования электрических параметров синтезированных структур

Экспериментальные исследования проводились с использованием установок, позволяющих измерять электрофизические свойства слоев ZnO как в вакууме, так и при атмосферном давлении. Управление оборудованием и сбор данных осуществлялись с помощью LabVIEW (National Instruments, США).

Схема вакуумной установки представлена на рис. 2.3. Образец помещался в вакуумную камеру установки ORION-40T (PVD). Температура регулировалась керамическим нагревательным элементом с ПИД-регулятором, обеспечивающим стабилизацию в диапазоне от $30\ ^\circ\text{C}$ до $400\ ^\circ\text{C}$ с точностью $0,5\ ^\circ\text{C}$. Откачка камеры осуществлялась двухступенчатой системой, состоящей из форвакуумного лопастного и турбомолекулярного насосов. Подача кислорода производилась через регулятор массового расхода (El-Flow, Bronkhorst, Нидерланды).

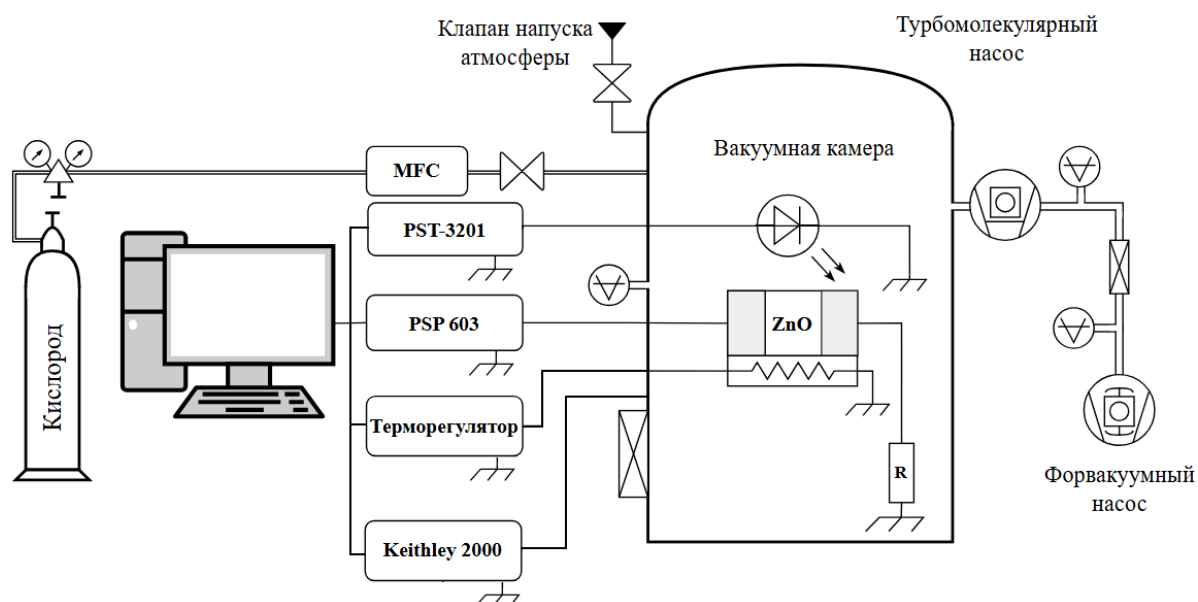


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение экспериментальной установки для исследований влияния давления кислорода на фото- и газочувствительные свойства образцов

Для измерений при атмосферном давлении использовался газосмесительный стенд, схема которого приведена на рис. 2.4. Поток чистого осушенного воздуха формировался генератором ГЧВ-1,2-3 (НПП «Химэлектроника», Россия); остаточная концентрация паров воды не превышала 10 ppm ($RH < 0,1 \%$). Потoki насыщенных паров аналитов создавались методом барботирования с последующим смешением с сухим воздухом в заданных пропорциях. Расход газа через измерительную камеру во всех экспериментах составлял 100 сссм.

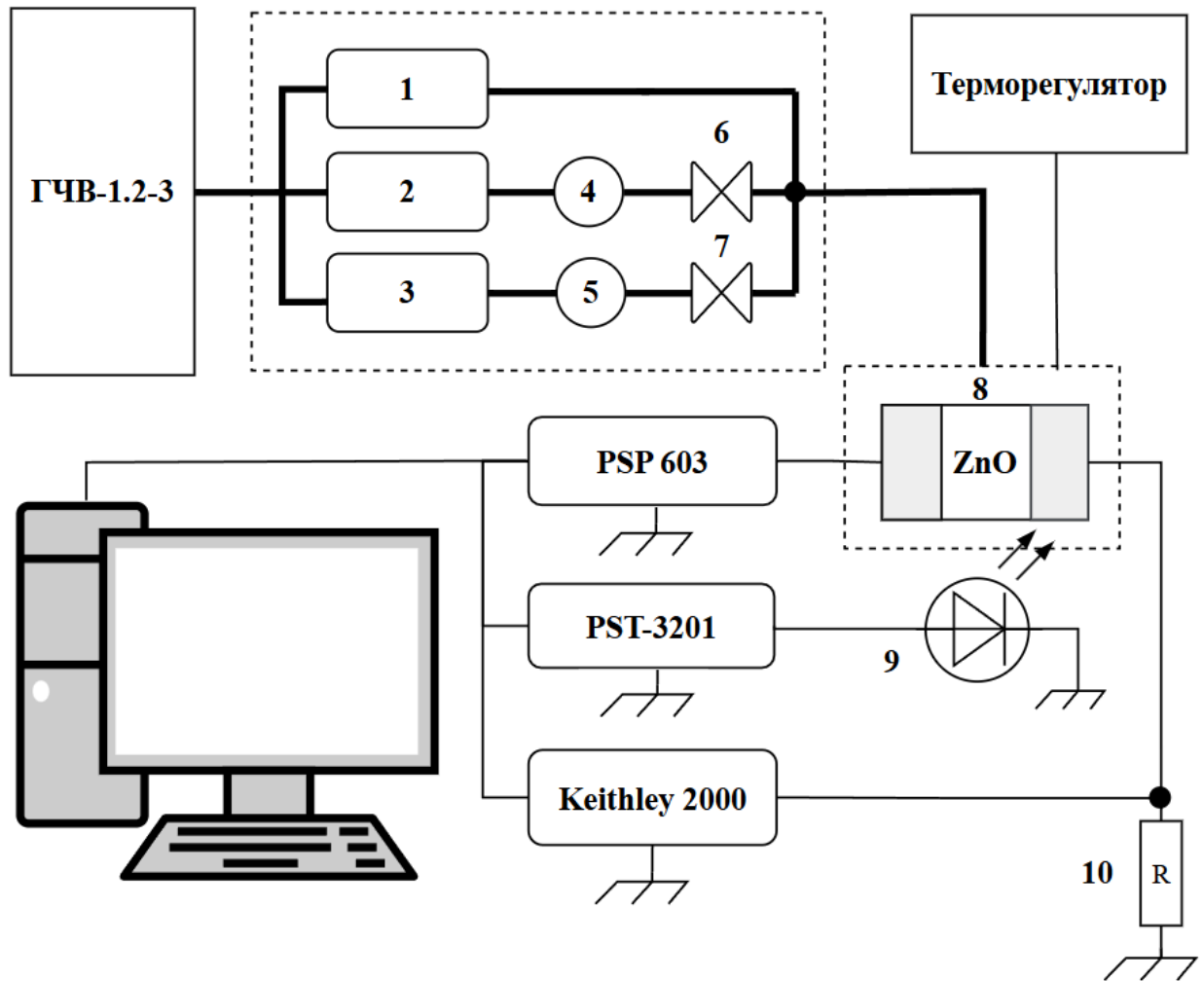


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение лабораторного газосмесительного стенда: 1, 2, 3 – регуляторы массового расхода газа (El-Flow, Bronkhorst, Нидерланды); 4, 5 – барботеры; 6, 7 – электромагнитные клапаны; 8 – образец ZnO (рис. 2.2) в измерительной камере; 9 – УФ-светодиод ($\lambda = 365 \text{ nm}$); 10 – нагрузочный резистор (пунктиром обведены термостатируемые элементы)

Наряду с управлением составом газовой среды, установка позволяла исследовать влияние освещения. Для этого образец облучался через кварцевое окно УФ-светодиодом СНТРОН-365 (3 W, $\lambda = 365$ nm), смонтированным на теплоотводе на расстоянии 20 mm от поверхности. Управление током светодиода осуществлялось программируемым источником питания PST-3201.

Измерение проводимости образца проводилось потенциометрическим методом в режиме постоянного напряжения. На рис. 2.4 (элемент 10) показан нагрузочный резистор номиналом 3 МΩ, включенный последовательно с образцом. В качестве источника напряжения использовался программируемый блок PSP-603 (GW Instek, Тайвань) с диапазоном 0–60 В и разрешением 10 μV. Падение напряжения на нагрузочном резисторе измерялось 6,5-разрядным мультиметром Keithley-2000 (Keithley Instruments, США) с разрешением 1 μV. Входное сопротивление мультиметра составляло 10 GΩ, что обеспечивало пренебрежимо малое шунтирование измерительной цепи и погрешность измерений не более 1 %.

Ток через образец и его проводимость рассчитывались по формулам:

$$I = \frac{U_R}{R}, \quad G = \frac{1}{R} \cdot \frac{U_R}{U_0 - U_R}, \quad (2.1)$$

где U_R – напряжение на нагрузочном резисторе сопротивлением R , U_0 – приложенное напряжение.

Вся измерительная установка функционировала как автоматизированный комплекс с централизованным управлением от компьютера. Программное обеспечение, разработанное в среде LabVIEW, обеспечивало управление источником питания, газовыми клапанами и регуляторами расхода, стабилизацию температуры, измерение напряжения, визуализацию данных в реальном времени и их сохранение в формате CSV.

Формирование газоздушных смесей с заданной концентрацией аналита осуществлялось разбавлением насыщенного пара чистым воздухом. На входе в регуляторы массового расхода поддерживалось избыточное давление 0,3 МПа, а суммарный расход смеси через измерительную камеру во всех экспериментах составлял 100 ссст. Концентрация анализируемого вещества рассчитывалась по формуле:

$$C_i = \frac{F_i}{F_{\text{air}} + \sum_j F_j} \cdot 10^6 \text{ ppm}, \quad (2.2)$$

где F_{air} – расход сухого воздуха, F_i – расход потока, насыщенного парами i -го анализатора.

Для обработки экспериментальных данных разработан программный комплекс в LabVIEW (рис. 2.5), позволяющий автоматически рассчитывать концентрационные зависимости отклика, а также времена отклика и восстановления (по уровню 90% от установившегося значения). Для моделирования фото- и газочувствительных свойств ZnO использовался зарегистрированный программный комплекс [197] (рис. 2.6).

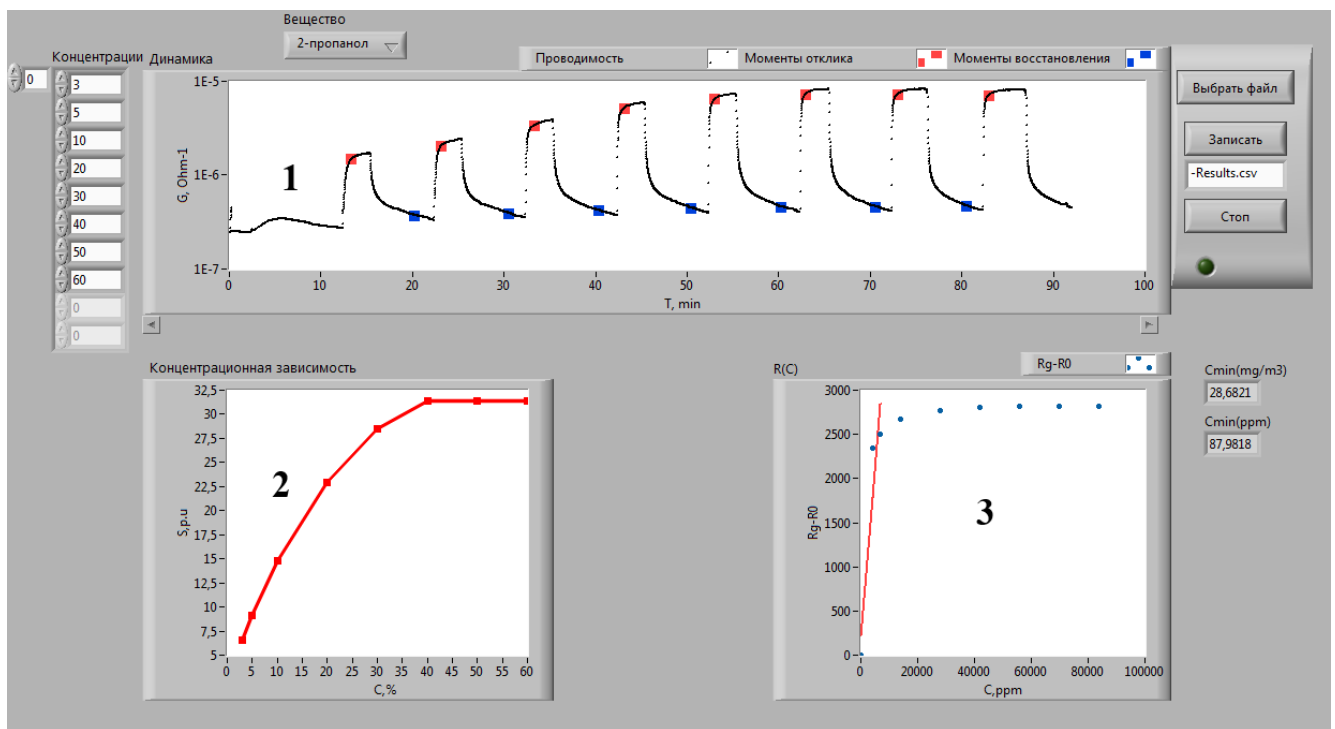


Рисунок 2.5 – Интерфейс программного комплекса LabVIEW: (1) динамика сопротивления; (2) концентрационная зависимость отклика; (3) порог обнаружения

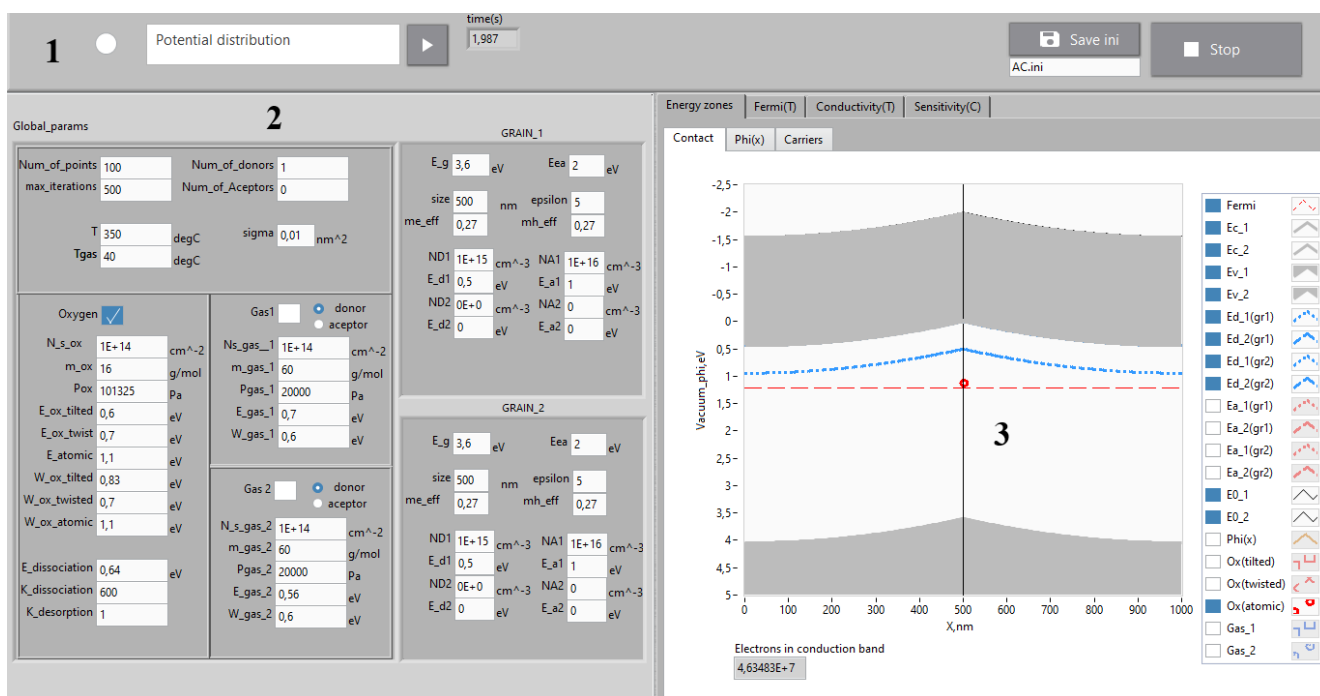


Рисунок 2.6 – Интерфейс программы: 1 – панель управления, 2 – панель управления параметрами, 3 – окно предварительного просмотра результатов моделирования

2.3 Вольт-амперные характеристики синтезированных слоев ZnO в различных газовых средах

Вид вольт-амперных характеристик (ВАХ) поликристаллических структур определяется доминирующим механизмом переноса заряда – термоэмиссией через межзеренные барьеры, туннелированием через границы либо дрейфом носителей в объеме зерен. Адсорбция газов донорного типа изменяет концентрацию электронов в объеме материала и модулирует высоту барьеров на границах зерен, что может приводить к изменению вида ВАХ. Количественный анализ этих изменений позволяет оценивать величину внешнего воздействия и идентифицировать доминирующий механизм проводимости.

Для выбора режима измерений и оценки влияния перезарядки поверхностных состояний на проводимость регистрировались ВАХ образцов при различной скорости развертки напряжения. На рис. 2.7 представлены ВАХ образца ZnO, отожженного при 400 °C.

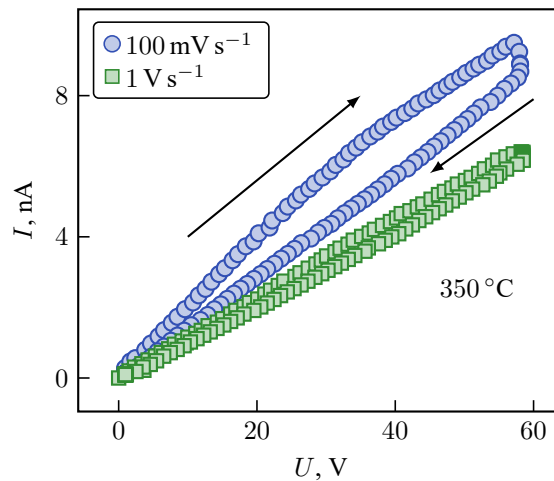


Рисунок 2.7 – Вольт-амперные характеристики образца ZnO, измеренные при различной скорости развертки напряжения (рабочая температура 350 °C)

При скорости развертки $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ на ВАХ наблюдалась выраженная петля гистерезиса, которая отсутствовала при увеличении скорости до $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. Исходя из экспериментальных данных, для всех последующих измерений использовалась скорость развертки $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, что позволило исключить вклад медленных релаксационных процессов и обеспечить воспроизводимость результатов.

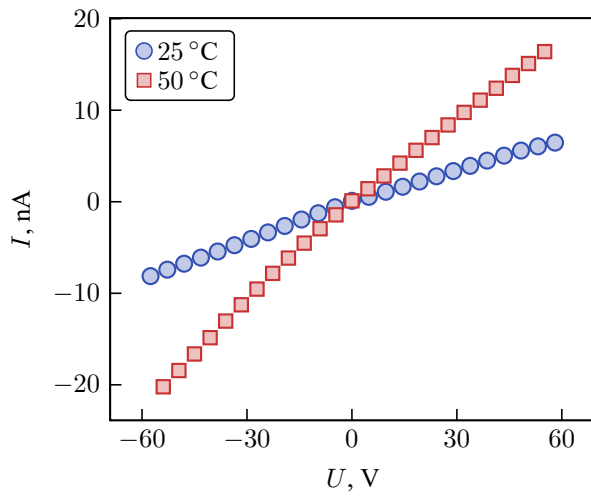
Полученные зависимости удовлетворительно согласуются с результатами работ [198, 199], где нелинейный характер ВАХ в поликристаллических пленках объясняется влиянием множественных потенциальных барьеров на границах зерен и поверхностным ионным транспортом кислорода.

Для определения омического участка при различных рабочих температурах исследовалось влияние температуры на коэффициент нелинейности ВАХ (рис. 2.8). Коэффициент нелинейности β рассчитывался как отношение статического сопротивления к дифференциальному сопротивлению при заданном напряжении U_0 :

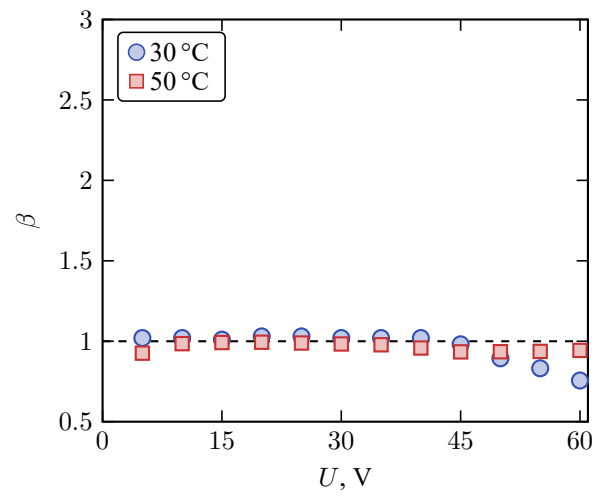
$$\beta = \frac{U_0}{I_0} \cdot \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=U_0} \quad (2.3)$$

где I_0 — сила тока при напряжении U_0 .

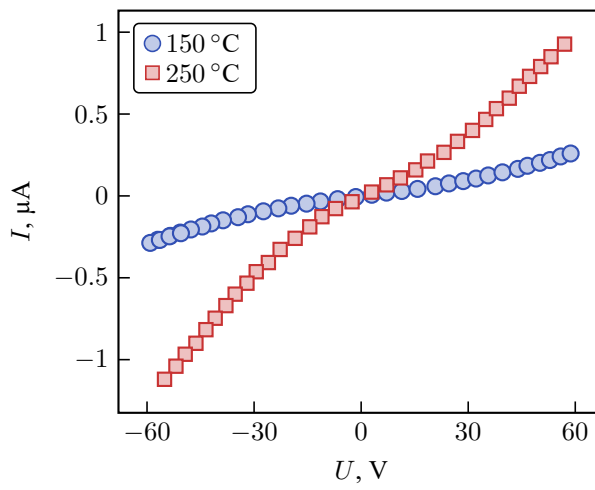
Значение $\beta \approx 1$ соответствует омическому характеру проводимости. Омический участок использовался для выбора рабочего напряжения при измерениях фотопроводимости (глава 5), чтобы исключить влияние контактных явлений.



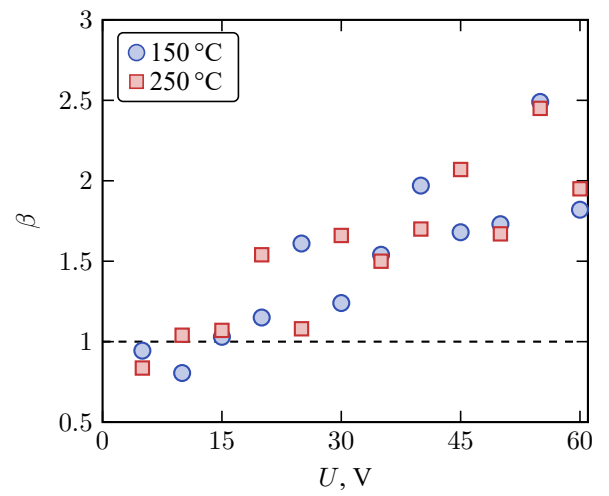
(а)



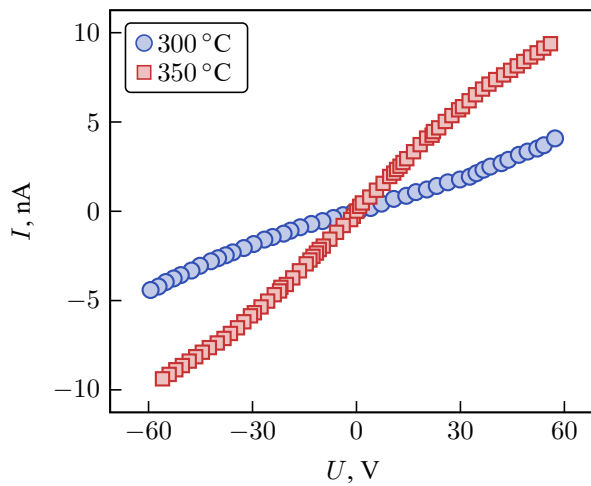
(б)



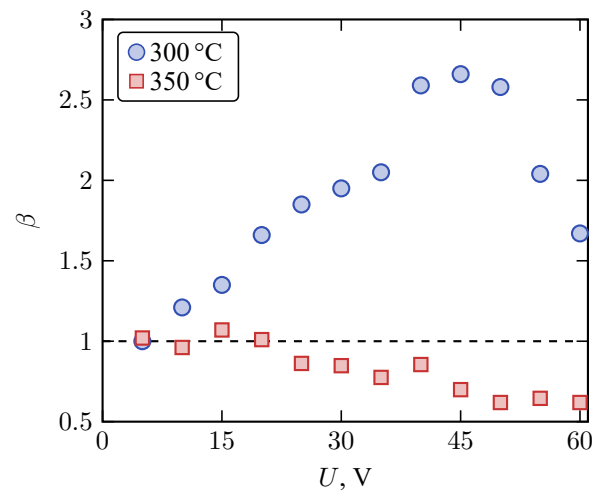
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 2.8 – Вольт-амперные характеристики (а, в, д) и коэффициенты нелинейности (б, г, е) образца ZnO при различных рабочих температурах. Штриховой линией на графиках (б, г, е) показан уровень $\beta = 1$, соответствующий омической проводимости.

При комнатной температуре (30 °С) коэффициент нелинейности снижался при напряжениях свыше 45 В. В диапазоне от 150 °С до 250 °С он монотонно возрастал до 2,5, при 300 °С достигал максимума в области 45 В, затем снижался. При 350 °С коэффициент падал до 0,5. Стационарное значение измерительного напряжения на схеме (рис. 2.4) выбиралось из линейного участка ВАХ ($\beta \approx 1$) для каждого температурного диапазона. В таблице 2.1 приведены выбранные значения напряжения для различных рабочих температур.

Таблица 2.1 – Значения измерительного напряжения для различных рабочих температур

Рабочая температура, °С	Напряжение, В
30–50	60
150–250	15
300–400	10

Сформированные образцы ZnO проявляли фото- и газочувствительные свойства: при освещении с различной интенсивностью и воздействии газовой пробы различной концентрации наклон ВАХ возрастал (рис. 2.9).

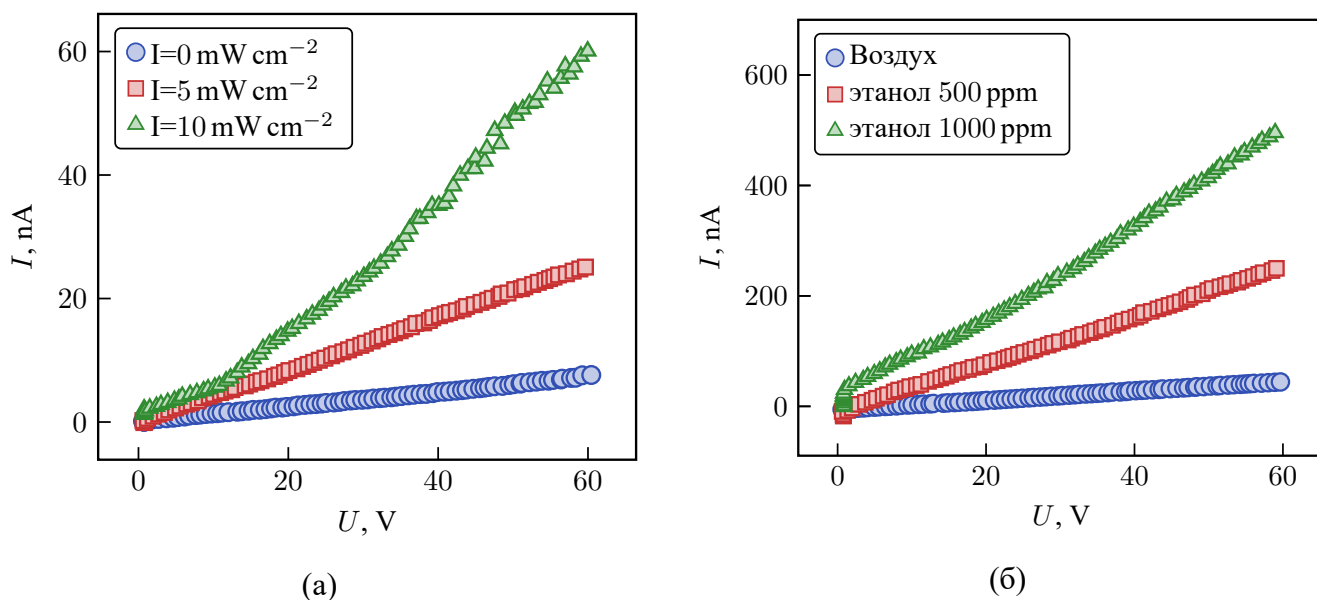


Рисунок 2.9 – ВАХ резисторов на основе слоев ZnO

при 30 °С: (а) – при различной интенсивности освещения; (б) – при различной концентрации паров этанола в темновых условиях

2.4 Зависимость структурных и электрофизических свойств слоев ZnO от условий термического отжига

Одним из основных инструментов управления свойствами металлооксидных материалов является их термообработка в кислородсодержащей среде. Температура отжига влияет на степень кристалличности материала, размер зерна и концентрацию собственных дефектов.

Для исследования влияния температуры отжига на морфологические характеристики были синтезированы серии образцов ZnO на поликоровых подложках. Исследование влияния времени термообработки на проводимость слоев позволило установить, что при температуре отжига 400 °С происходит стабилизация проводимости с уровнем дрейфа в сухом воздухе порядка $0,19 \% \cdot \text{h}^{-1}$ (рис. 2.10). Отжиг образцов проводился в кислородсодержащей атмосфере непосредственно в измерительной камере, оснащенной нагревательным элементом.

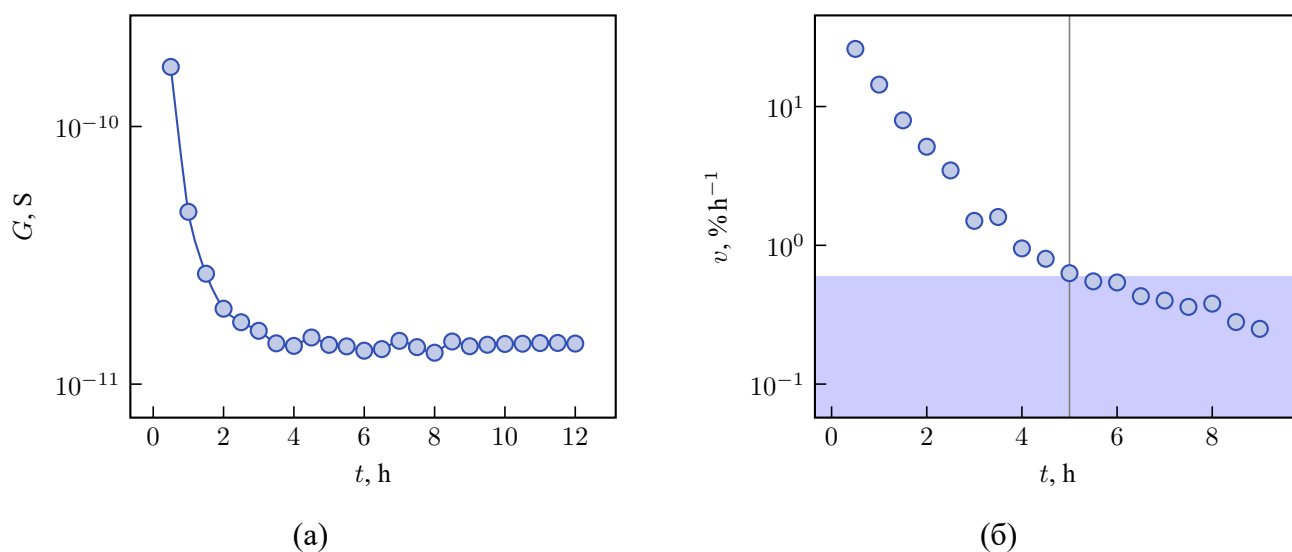


Рисунок 2.10 – Зависимость проводимости образцов ZnO (а) и скорости ее дрейфа (б) от времени отжига при 400 °С

Толщина отожженных слоев ZnO составляла 2,5 μm (рис. 2.11 а). Образцы оксида цинка имели поликристаллическую структуру и состояли из спеченных гексагональных зерен (рис. 2.11 б). На основании анализа микрофотографий формулировались модельные представления о механизме электронного транспорта в полупроводниковой структуре (глава 3).

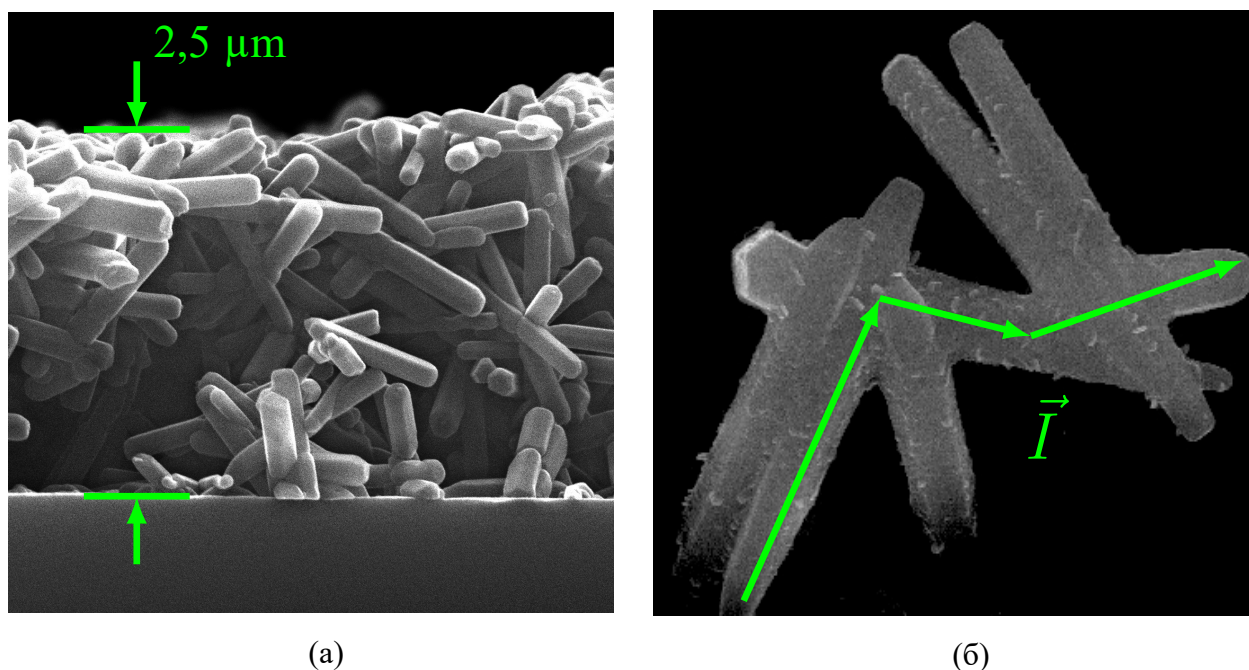


Рисунок 2.11 – Микрофотография скола образца (а) и модельные представления о пути протекания тока в поликристаллическом слое (б)

Межзеренное пространство в полученных образцах ZnO образовывало сеть открытых пор полигональной формы. Пористость, оцененная по СЭМ-изображениям (рис. 2.13–2.14), составляла около 53 %.

На рис. 2.12 представлено СЭМ-изображение, полученное в ходе энерго-дисперсионного анализа с характерными областями.

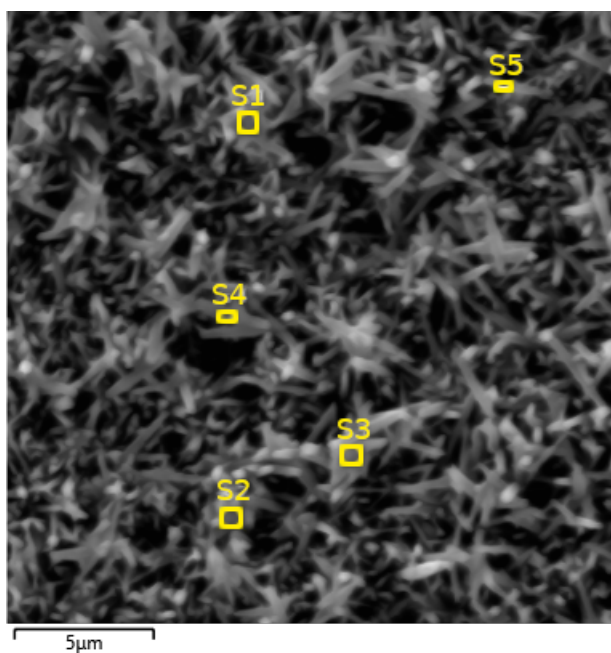


Рисунок 2.12 – Микрофотография поверхности образца с областями анализа

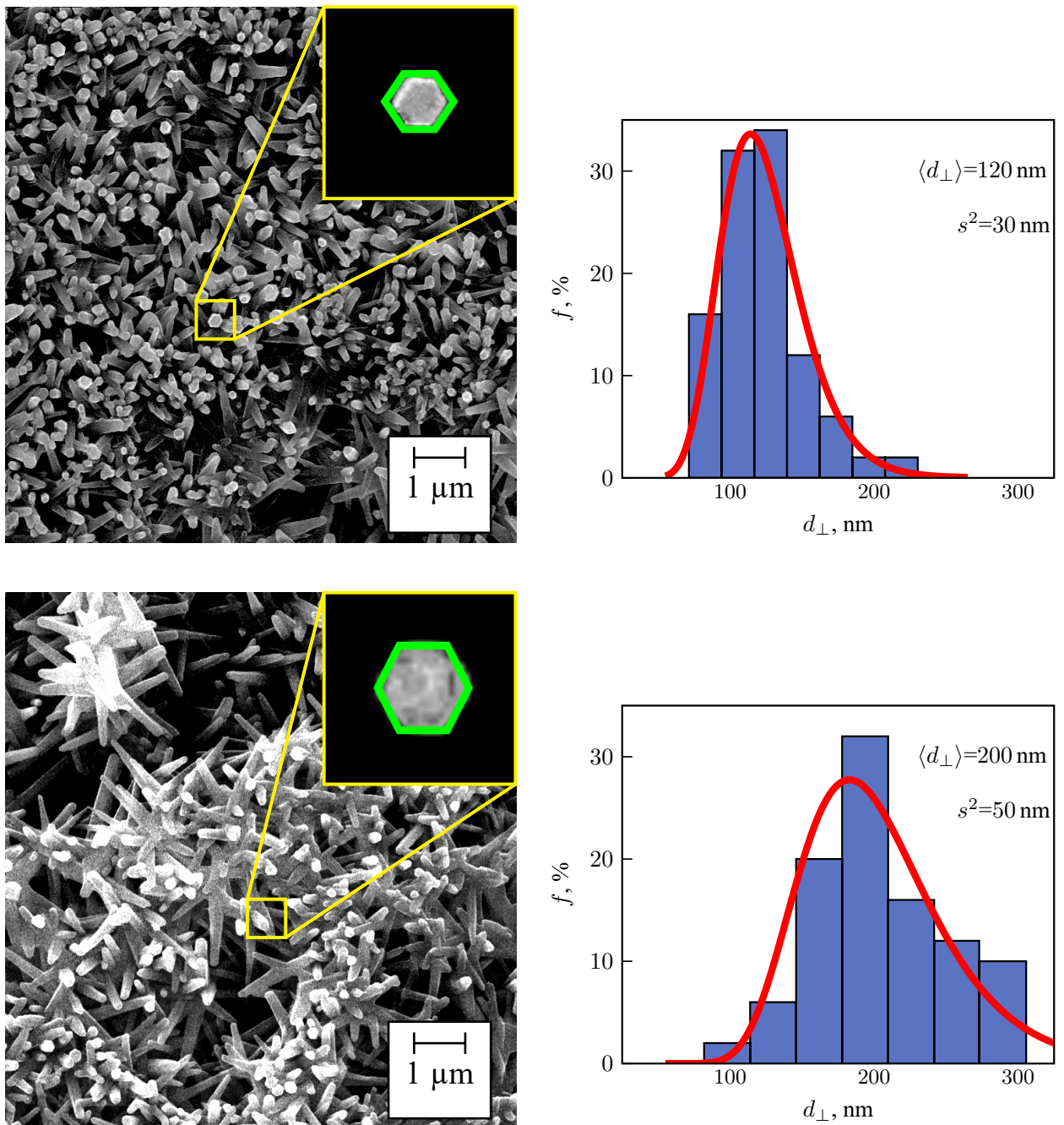


Рисунок 2.13 – Микрофотографии поверхности образцов, отожженных при 300 °C (сверху) и 350 °C (снизу) и соответствующие гистограммы распределения поперечного размера зерен

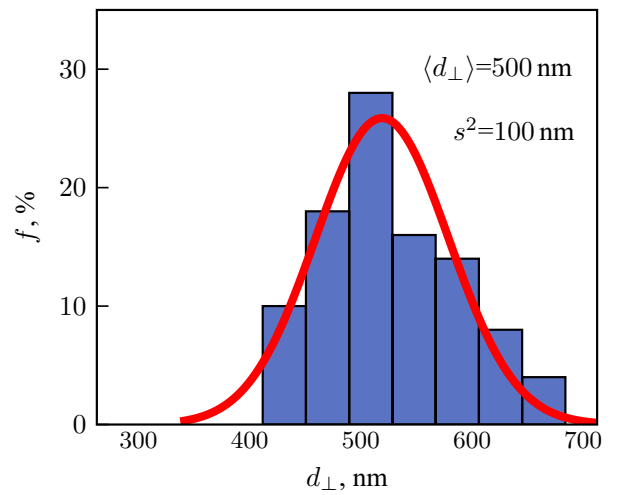
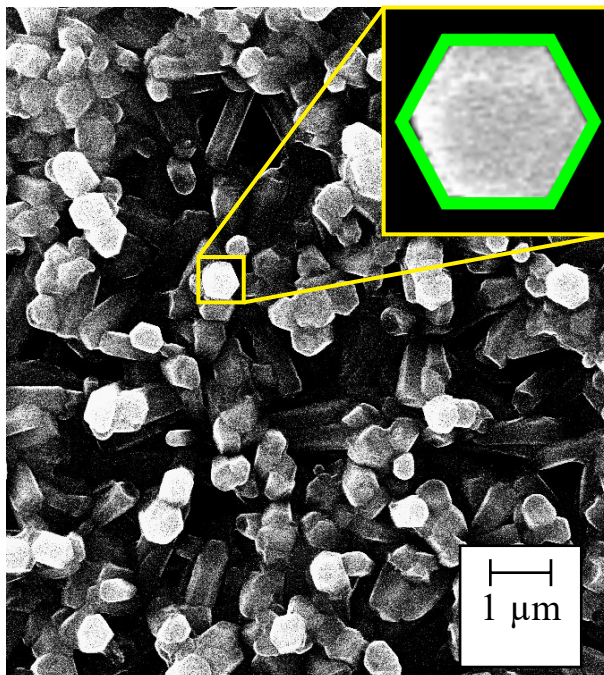
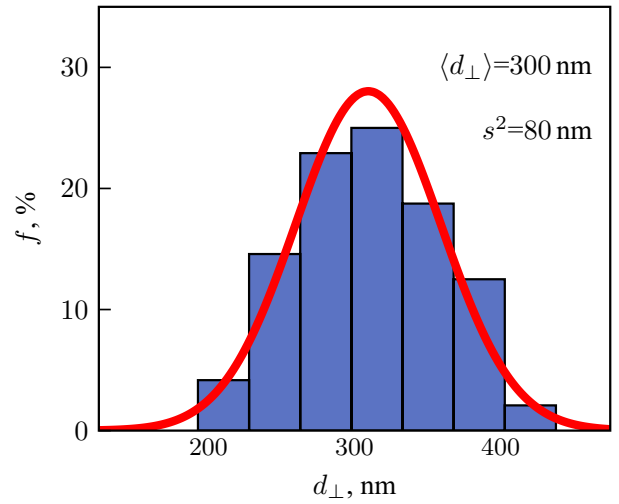
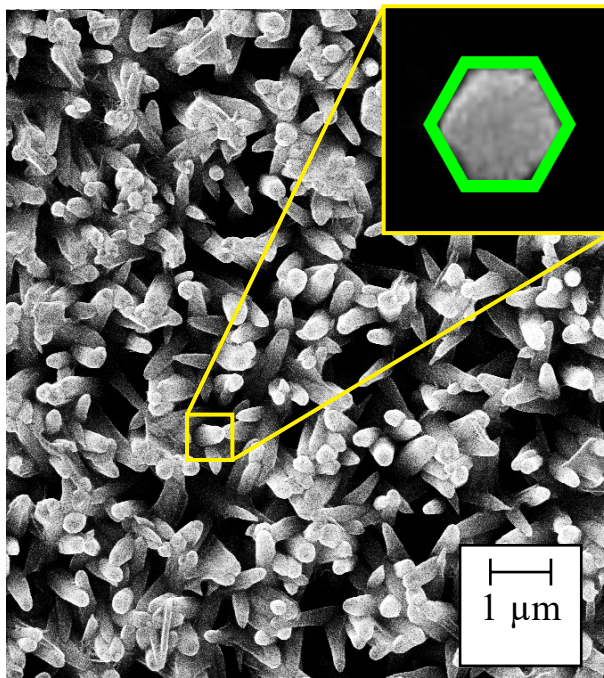


Рисунок 2.14 – Микрофотографии поверхности образцов, отожженных при 400 °C (сверху) и 450 °C (снизу) и соответствующие гистограммы распределения поперечного размера зерен

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (табл. 2.2) показали, что состав материала полученных слоев ZnO_x близок к стехиометрическому ($x \approx 0,95$).

Таблица 2.2 – Результаты энергодисперсионного анализа состава слоев ZnO_x (атомная доля, %)

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5
O	51,8	44,8	49,6	56,3	53,9
Zn	48,2	55,2	50,4	43,7	46,1

В спектрах также наблюдались незначительные примеси натрия и углерода (суммарно менее 2 ат.%), что находится в пределах чувствительности метода. Концентрации примесей при расчете не учитывались. Присутствие натрия, вероятно, связано с его миграцией из стеклянной посуды, использовавшейся при приготовлении растворов, а наличие углерода является артефактом метода.

При термообработке образцов ZnO в диапазоне от 300 °C до 400 °C в течение 5 h наблюдался выраженный анизотропный рост гексагональных стержней ZnO с аспектным соотношением (длина/диаметр) ≈ 50 . Увеличение температуры отжига свыше 350 °C приводило к уменьшению средней длины стержней, вместе с тем поперечный рост зерен продолжался. Это приводило к снижению аспектного соотношения до ≈ 6 при 450 °C (рис. 2.15б).

Снижение аспектного соотношения может быть связано с нарушением механизма анизотропии роста, основанного на различии поверхностных энергий граней кристалла ZnO . При низкотемпературном отжиге (от 300 °C до 350 °C) рост зерен происходит преимущественно вдоль полярной оси [0001].

Грани (0001) обладают низкой поверхностной энергией и выступают в роли ловушек для адсорбирующихся частиц, поэтому скорость продольного роста стержней значительно превышает скорость их поперечного роста, что приводит к формированию высокоаспектных структур [106].

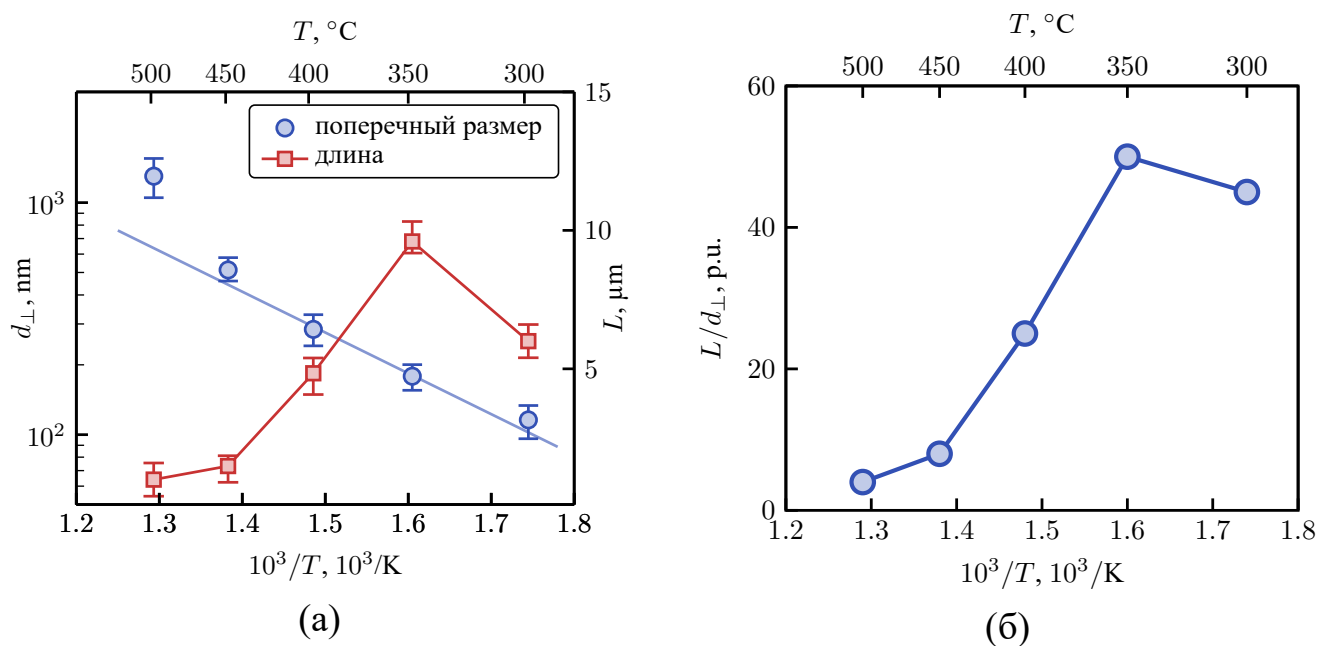


Рисунок 2.15 – Влияние температуры отжига на геометрические параметры гексагональных зерен ZnO: (а) – поперечный размер $d_{\perp}$ и длина L ; (б) – аспектное соотношение (длина/диаметр)

При температуре отжига 500 °С форма кристаллов становилась более изометричной, поскольку по мере увеличения тепловой энергии анизотропия роста становилась менее выраженной (рис. 2.16).

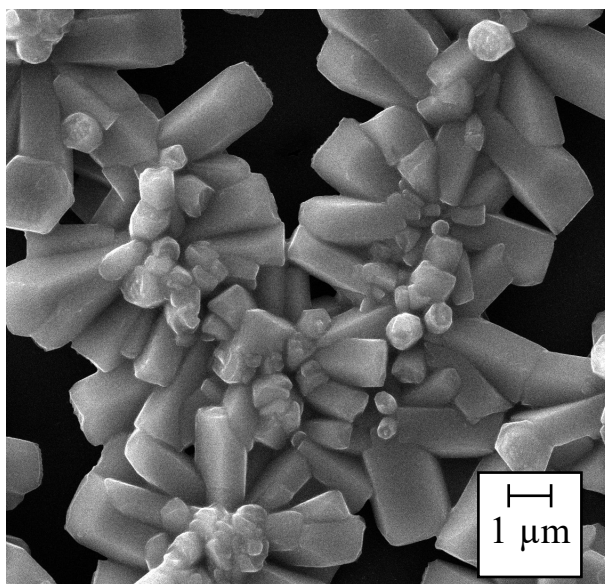


Рисунок 2.16 – Микрофотография поверхности образца, отожженного при 500 °С

Статистическая обработка данных включала оценку среднего диаметра описанной окружности $d_{\perp}$ и средней длины стержней L (рис. 2.15). Геометрические параметры стержней определялись по СЭМ-изображениям образцов с помощью пакета Gwyddion.

Для проверки гипотезы о характере распределения поперечных размеров зерен при различных температурах отжига использовался критерий согласия Пирсона (χ^2). Это позволило количественно оценить, насколько распределение размеров соответствует нормальному или логнормальному закону, и проследить эволюцию морфологии при увеличении температуры. Параметры распределения оценивались по экспериментальным выборкам объемом $n = 50$ зерен для каждой температуры отжига.

Для образцов, отожженных при 300 °С, гипотеза о нормальном распределении размеров зерен отвергается, в то время как логнормальное распределение не противоречит экспериментальным данным. При 350 °С нормальное распределение также не описывало данные удовлетворительно. Логнормальная модель показала лучшее согласие с экспериментом.

При температурах отжига 400 °С и 450 °С гипотеза о нормальном распределении не противоречила экспериментальным данным.

Логнормальный характер распределения зерен в однофазных поликристаллических материалах типичен для начальных стадий кристаллизации [200]. Переход от логнормального к нормальному распределению может быть обусловлен завершением кристаллизации аморфной фазы и последующим переходом к коалесцентному росту зерен.

Проведенный анализ показал, что средний диаметр стержней подчиняется экспоненциальной температурной зависимости в интервале от 300 °С до 450 °С. Предполагается, что рассчитанная энергия активации (0,36 eV) соответствует механизму роста, контролируемому поверхностной диффузией, что согласуется с теоретическими моделями, описывающими анизотропный рост стержней оксида цинка.

При 500 °С наблюдалось отклонение от экспоненциальной зависимости, а в микроструктуре фиксировались крупные агломераты, что свидетельствует о переходе к спеканию как доминирующему механизму роста.

Для описания влияния условий термообработки на электрофизические свойства образцов предложена модель, в рамках которой предполагается, что при от-

жиге на границах зерен происходит кристаллизация аморфной фазы. С повышением температуры термообработки поперечный размер зерна увеличивался в соответствии с соотношением (рис. 2.15):

$$\frac{\partial d_{\perp}}{\partial t} = \frac{K \cdot \vartheta}{d_{\perp}} \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{k_B T}\right), \quad d_{\perp}(0) = d_0 \quad (2.4)$$

где K – постоянная скорости роста; Q_d – энергия активации поперечного роста зерна; d_0 – начальный поперечный размер зерна;

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = -\frac{\vartheta}{\tau}, \quad \vartheta(0) = 1, \quad (2.5)$$

ϑ – доля аморфной фазы; τ и Q_a – постоянная времени и энергия активации, соответственно:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_a}{k_B T}\right). \quad (2.6)$$

Предложенная модель предполагает, что рост поперечного размера зерна лимитируется кристаллизацией аморфной фазы на границах зерен. С повышением температуры доля аморфной фазы монотонно уменьшается (рис. 2.17а), что согласуется с ускорением кристаллизации. Поперечный размер зерна при этом возрастает (рис. 2.17б), однако скорость его роста замедляется по мере истощения аморфной фазы.

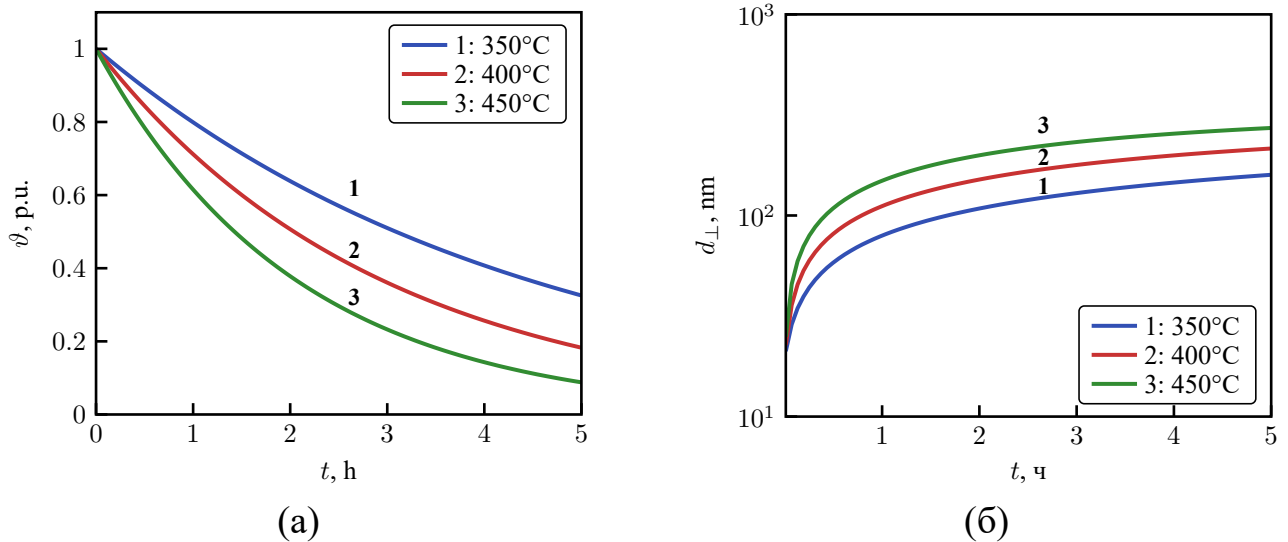


Рисунок 2.17 – Влияние температуры отжига на
(а) – долю аморфной фазы, (б) – поперечный размер зерна

Изменение концентрации доноров N_D при отжиге образцов (рис. 2.18) обусловлено уменьшением доли аморфной фазы, а также термогенерацией собственных дефектов в кристаллической фазе:

$$N_D = \vartheta \cdot N_{\vartheta} + (1 - \vartheta) \cdot N_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_0}{k_B T}\right), \quad (2.7)$$

N_{ϑ} – концентрация дефектов в аморфной фазе; N_0 и Q_0 – концентрация дефектов (доноров) и энергия их образования в кристаллической фазе.

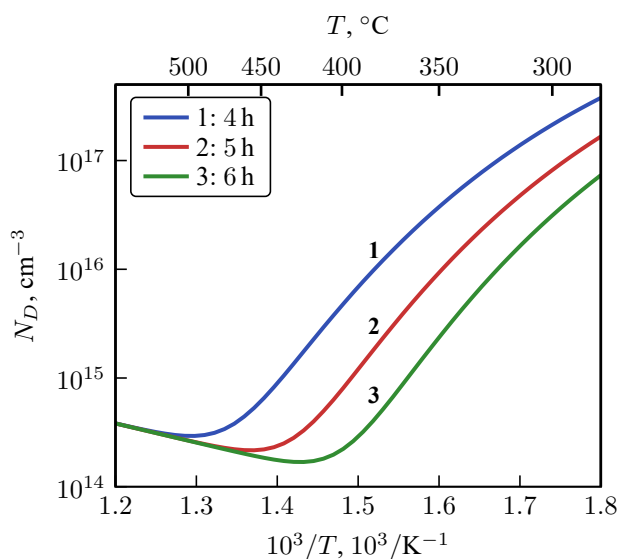


Рисунок 2.18 – Расчетная зависимость концентрации доноров в зерне от температуры отжига при различном времени термообработки

Полученные расчетные зависимости позволяют интерпретировать экспериментальную зависимость проводимости от температуры отжига (рис. 2.19). При температуре до 350 °С снижение проводимости обусловлено кристаллизацией аморфной фазы, содержащей высокую концентрацию мелких доноров, что приводит к уменьшению концентрации свободных электронов. При дальнейшем повышении температуры начинает доминировать термогенерация собственных дефектов в кристаллической фазе и увеличение размера зерен, что сопровождается ростом концентрации доноров и, соответственно, проводимости. Таким образом, минимум проводимости в диапазоне от 350 °С до 400 °С соответствует переходу от кристаллизационного механизма к дефектообразованию.

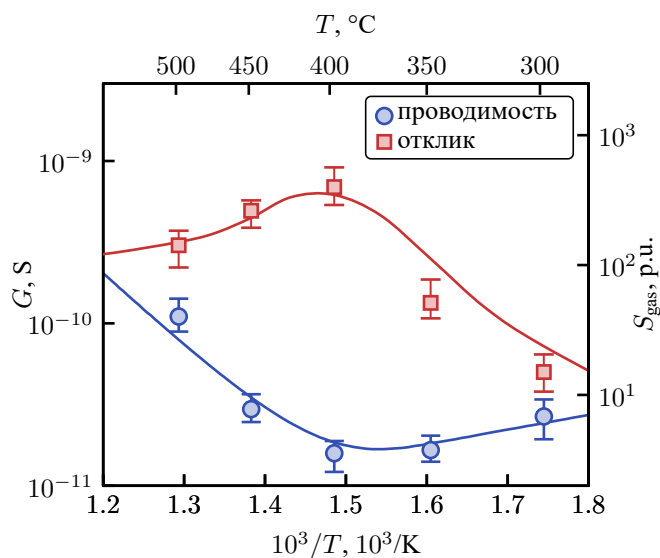


Рисунок 2.19 – Влияние температуры отжига на проводимость и отклик ($T = 30\text{ }^\circ\text{C}$) наноструктурированных слоев ZnO к парам этанола (5000 ppm); (эксперимент – маркеры, расчет – сплошные линии)

Таким образом, немонотонный характер проводимости обусловлен конкуренцией структурных и электронных факторов. Минимум проводимости при $400\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует завершению кристаллизации аморфной фазы и началу доминирования дефектообразования в кристаллической фазе. Максимальный отклик к этанолу при этой же температуре (рис. 2.19) связан с тем, что наименьшая базовая проводимость обеспечивает наибольшее относительное изменение при адсорбции газа. Следовательно, образцы, отожженные при $400\text{ }^\circ\text{C}$, обладают оптимальным сочетанием размера зерна и концентрации доноров, что делает их наиболее перспективными для дальнейших исследований.

Основные результаты и выводы

1. Разработан технологический метод формирования пористых поликристаллических слоев ZnO путем химического осаждения с последующей термообработкой в кислородсодержащей среде при температурах от 300 °C до 500 °C. Установлена зависимость аспектного отношения гексагональных зерен от температуры отжига, обеспечивающая возможность управляемого изменения этого параметра в диапазоне от 5 до 50.

2. Термообработка полученных образцов в кислородсодержащей атмосфере при температурах из интервала от 300 °C до 500 °C приводила к росту поперечного размера зерен с эффективной энергией активации 0,36 eV. Продольный размер зерен изменялся немонотонно и достигал максимального значения при 400 °C.

3. Разработана физико-технологическая модель влияния условий термообработки на проводимость поликристаллических слоев оксида цинка. Модель описывает механизмы укрупнения зерен за счет кристаллизации аморфной фазы на их границах и термогенерации дефектов в кристаллической фазе материала в диапазоне температур от 300 °C до 500 °C. На основе модельных расчетов установлены оптимальные параметры термообработки (длительность 5 часов, температура 400 °C), позволяющие снизить скорость дрейфа проводимости слоев ZnO до величины менее $0,5 \% \cdot \text{h}^{-1}$ при рабочей температуре 350 °C.

4. Экспериментально определена оптимальная температура отжига (400 °C), при которой достигается максимум отклика (около 600) на воздействие паров этанола с концентрацией 5000 ppm. Выявленная связь между проводимостью и газочувствительными свойствами объясняется достижением оптимального соотношения между концентрацией объемных доноров и размером зерна. Экспериментально показано, что варьирование температуры отжига позволяет управлять морфологией слоев и проводимостью структур.

Глава 3 Стационарная фотопроводимость газочувствительных широкозонных полупроводников

В главе проведен теоретический анализ закономерностей электронных процессов в широкозонных полупроводниках с объемными центрами прилипания и рекомбинации, описаны механизмы образования поверхностных уровней при адсорбции газов, а также проведено моделирование зависимостей фото- и газочувствительных свойств поликристаллических слоев от их структурных и электрофизических параметров, в том числе для полупроводников n-типа проводимости с полностью ионизованными донорами в объеме зерен в условиях их полного обеднения.

Результаты главы опубликованы в работах [20, 201–203].

3.1 Закономерности электронных процессов в широкозонных полупроводниках n-типа с объемными центрами прилипания и рекомбинации

Для широкозонных полупроводников, к которым относится ZnO, описание неравновесной фотопроводимости требует учета процессов рекомбинации носителей заряда через глубокие уровни, индуцированные адсорбированными частицами из окружающей среды.

ZnO является прямозонным полупроводником, у которого фундаментальный оптический переход (ширина запрещенной зоны 3,4 eV) находится в центре зоны Бриллюэна (Г-точке) [204]. Благодаря широкой запрещенной зоне ZnO рассматривается как альтернатива GaN для создания фотодетекторов УФ-диапазона [205].

Фотовозбужденные носители заряда впоследствии рекомбинируют, причем существенный вклад в этот процесс вносит рекомбинация через глубокие уровни в запрещенной зоне ZnO, обусловленные собственными дефектами структуры и примесями [206].

Рекомбинация с участием глубоких уровней (E_t) представляет собой двухступенчатый процесс: захват электрона из зоны проводимости на пустой центр рекомбинации с последующим захватом дырки из валентной зоны на заполненный центр.

В качестве глубоких доноров выступают вакансии кислорода V_O , а глубокий акцепторный уровень (например, вакансия цинка V_{Zn}) является центром рекомбинации. Данное предположение является общепринятым и справедливым для ZnO [207].

Различие между донорным и акцепторным центрами обусловлено их зарядом при локализации электрона на примесном уровне: донорный центр находится в нейтральном состоянии, а акцепторный – в отрицательно заряженном.

Донорный центр в нейтральном состоянии N_t^0 содержит локализованный электрон. При ионизации этот электрон переходит в зону проводимости, и центр становится положительно заряженным (N_t^+). Электронные процессы с участием локализованного объемного центра донорного типа схематично представлены на рис. 3.1.

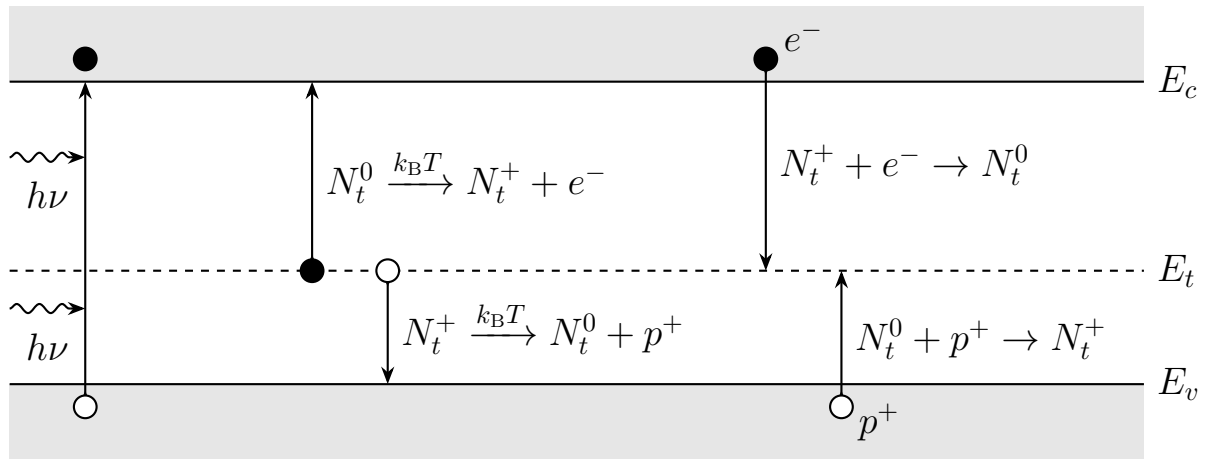


Рисунок 3.1 – Схематичное изображение процессов обмена носителями заряда в запрещенной зоне широкозонного полупроводника с участием одного уровня E_t донорного типа

Скорость захвата электрона на ионизованный донорный центр описывается выражением:

$$R_n = (v_{th} n) \cdot \sigma_n N_t^+ = \frac{n}{\tau_n} \cdot \frac{N_t^+}{N_t}, \quad (3.1)$$

где v_{th} – тепловая скорость носителей заряда:

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}}, \quad (3.2)$$

m^* – эффективная масса носителя заряда; n – концентрация свободных электронов в объеме; τ_n – характерное время жизни электрона:

$$\tau_n = \frac{1}{v_{th} \sigma_n N_t}, \quad (3.3)$$

N_t – общая концентрация донорной примеси в объеме полупроводникового зерна; N_t^+ – концентрация ионизованной донорной примеси; σ_n – сечение захвата электрона примесным центром в объеме.

Обратный процесс – тепловая эмиссия захваченных электронов с нейтральных донорных центров в зону проводимости:

$$G_n = (v_{th} n_t) \cdot \sigma_n N_t^0 = \frac{n_t}{\tau_n} \cdot \frac{N_t^0}{N_t}. \quad (3.4)$$

где $N_t^0 = N_t - N_t^+$ – концентрация нейтральных донорных центров в объеме; n_t – параметр донорного центра, характеризующий концентрацию электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми совпадает с энергетическим уровнем примесного центра E_t :

$$n_t = N_c \cdot g \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right), \quad (3.5)$$

N_c – эффективная плотность состояний у дна зоны проводимости:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (3.6)$$

m_e^* – эффективная масса электрона; h – постоянная Планка; $g = 2$ – фактор спинового вырождения донорного уровня.

Скорость захвата дырок из валентной зоны на нейтральный донорный уровень:

$$R_p = (v_{th} p) \cdot \sigma_p N_t^0 = \frac{p}{\tau_p} \cdot \frac{N_t^0}{N_t}, \quad (3.7)$$

где p – концентрация свободных дырок в объеме; τ_p – характерное время жизни дырки:

$$\tau_p = \frac{1}{v_{th} \sigma_p N_t}, \quad (3.8)$$

Тепловая эмиссия дырки с нейтрального донорного центра в валентную зону описывается выражением:

$$G_p = (v_{th} \sigma_p) \cdot p_t N_t^0 = \frac{p_t}{\tau_p} \cdot \frac{N_t^0}{N_t}, \quad (3.9)$$

где p_t – параметр донорного центра, характеризующий концентрацию дырок в валентной зоне, когда уровень Ферми совпадает с энергетическим уровнем примесного центра E_t :

$$p_t = N_v \cdot g \cdot \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{k_B T}\right), \quad (3.10)$$

N_v – плотность состояний у потолка валентной зоны.

Для любого примесного уровня E_t выполняется соотношение:

$$n_t p_t = n_i^2, \quad (3.11)$$

где n_i – собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике, определяемая выражением:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (3.12)$$

E_g – ширина запрещенной зоны.

В стационарном состоянии суммарный поток электронов и дырок на центр:

$$R_n + G_p = R_p + G_n, \quad (3.13)$$

Левая часть уравнения (3.13) соответствует процессам, уменьшающим концентрацию положительно заряженных донорных центров (скорость нейтрализации), а правая часть – процессам, увеличивающим концентрацию заряженных центров (скорость ионизации). В стационарном состоянии эти скорости равны друг другу.

После подстановки скоростей захвата (3.1), (3.7) и эмиссии (3.4), (3.9) носителей заряда в уравнение баланса (3.13) получим выражение для концентрации положительно заряженных донорных уровней рекомбинации:

$$N_t^+ = N_t \cdot \gamma_t (\tau_p \cdot n_t + \tau_n \cdot p), \quad (3.14)$$

где γ_t – коэффициент скорости рекомбинации носителей заряда в объеме:

$$\gamma_t = \frac{1}{\tau_p \cdot (n + n_t) + \tau_n \cdot (p + p_t)}. \quad (3.15)$$

Скорость рекомбинации (количество актов рекомбинации в единице объема за единицу времени) описывается уравнением Шокли-Рида-Холла:

$$U_n = U_p = -\gamma_t (np - n_i^2). \quad (3.16)$$

где U_n и U_p – скорости рекомбинации электронов и дырок соответственно.

Акцепторный центр в нейтральном состоянии N_t^0 не содержит избыточных электронов на уровне. При захвате электрона из валентной зоны (что эквивалентно генерации дырки) на уровне локализуется электрон, и центр приобретает отрицательный заряд N_t^- (рис. 3.2)

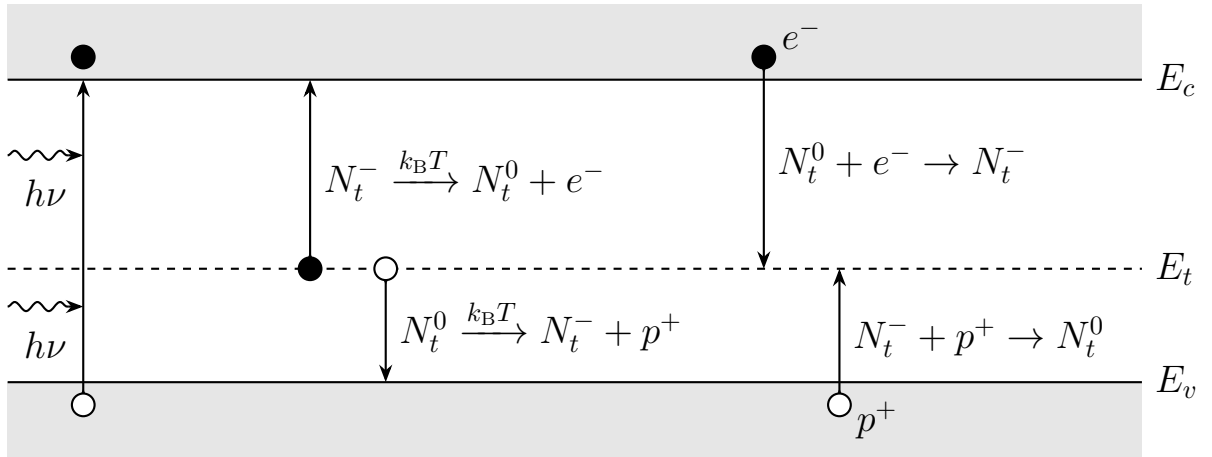


Рисунок 3.2 – Схематичное изображение процессов обмена носителями заряда в запрещенной зоне широкозонного полупроводника с участием одного уровня E_t акцепторного типа

По аналогии для акцепторного центра необходимо учитывать процессы захвата и эмиссии носителей заряда на центре. Захват электрона из зоны проводимости на нейтральный акцепторный центр:

$$R_n = (v_{th} n) \cdot \sigma_n N_t^0 = \frac{n}{\tau_n} \cdot \frac{N_t^0}{N_t}, \quad (3.17)$$

где N_t – общая концентрация акцепторной примеси в объеме полупроводникового зерна; N_t^0 – концентрация нейтральной акцепторной примеси.

Термическая эмиссия электрона с ионизованного акцептора обратно в зону проводимости:

$$G_n = (v_{th} n_t) \cdot \sigma_n N_t^- = \frac{n_t}{\tau_n} \cdot \frac{N_t^-}{N_t}, \quad (3.18)$$

где $N_t^0 = N_t - N_t^-$ – концентрация нейтральных акцепторных центров в объеме.

Обмен зарядом акцепторного уровня с валентной зоной описывается процессом захвата дырки на отрицательно заряженный акцепторный центр:

$$R_p = (v_{th} p) \cdot \sigma_p N_t^- = \frac{p}{\tau_p} \cdot \frac{N_t^-}{N_t}. \quad (3.19)$$

Эмиссия дырки с нейтрального акцепторного центра в валентную зону (процесс, эквивалентный захвату электрона из валентной зоны):

$$G_p = (v_{th} p_t) \cdot \sigma_p N_t^0 = \frac{p_t}{\tau_p} \cdot \frac{N_t^0}{N_t}. \quad (3.20)$$

По аналогии с центрами донорного типа, подстановка скоростей захвата и эмиссии носителей заряда в уравнение материального баланса (3.13) позволяет получить выражение для концентрации отрицательно заряженных акцепторных уровней рекомбинации:

$$N_t^- = N_t \cdot \gamma_t (\tau_p \cdot n + \tau_n \cdot p_t). \quad (3.21)$$

Скорость рекомбинации электронов и дырок на акцепторном уровне соответственно равна:

$$U_n = U_p = -\gamma_t (n p - n_i^2). \quad (3.22)$$

Формально выражения для скорости рекомбинации через донорный и акцепторный уровни совпадают. Однако физическое различие между ними проявляется в зарядовом состоянии центров.

В рамках модели рассматривается одномерная симметричная задача для отдельного зерна толщиной 2ℓ с началом координат в его центре (рис. 3.3). Предполагается, что в пористом поликристаллическом слое свет испытывает многократное рассеяние и проникает в структуру изотропно по всем направлениям, поэтому в модели используется приближение симметрично освещенного зерна потоком фотонов с плотностью I_0 .

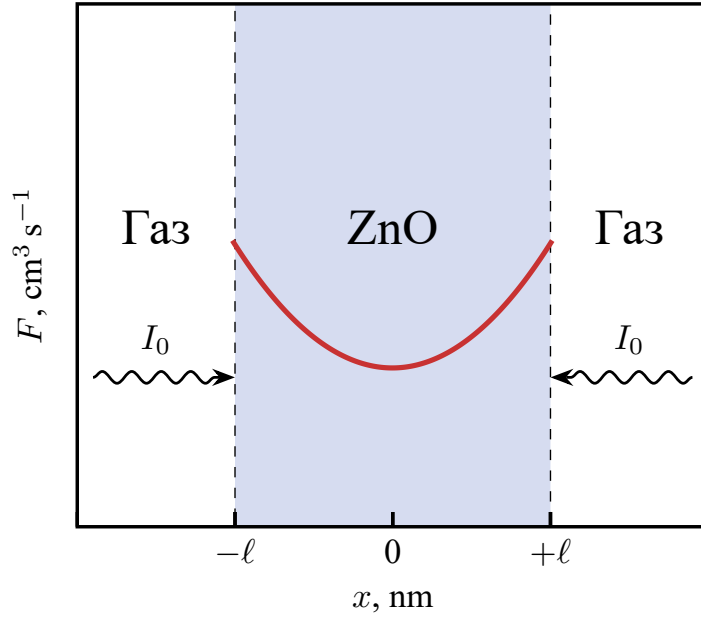


Рисунок 3.3 – Схематичное изображение симметрично освещенного зерна ZnO

В рамках модели предполагается, что освещение осуществляется монохроматическим излучением из области собственного поглощения ZnO. Скорость фотогенерации F_0 определяется законом Бугера–Ламберта:

$$F(x) = F_0 \cdot \left(e^{-\alpha(\ell-x)} + e^{-\alpha(\ell+x)} \right). \quad (3.23)$$

где F_0 – скорость фотогенерации вблизи поверхности зерна $x = \mp\ell$:

$$F_0 = \eta \cdot (1 - R_{h\nu}) \cdot \alpha I_0, \quad (3.24)$$

где η – квантовый выход; $R_{h\nu}$ и α – коэффициенты отражения и поглощения, соответственно.

Математическая модель фотопроводимости пористых полупроводниковых слоев строится на основе системы уравнений непрерывности для свободных электронов и дырок. Рекомбинационный поток в объеме зерен имеет многоканальный характер через систему независимых энергетических уровней дефектов: центры донорного типа (находящиеся в нейтральном или положительном зарядовых состояниях) и центры акцепторного типа (нейтральные или отрицательные). В одномерном стационарном приближении данные процессы описываются следующей системой уравнений:

$$\frac{1}{q} \nabla J_n = \sum_t [\gamma_t \cdot (n p - n_i^2)] - F_0 \cdot (e^{-\alpha(\ell-x)} + e^{-\alpha(\ell+x)}), \quad (3.25)$$

$$-\frac{1}{q} \nabla J_p = \sum_t [\gamma_t \cdot (n p - n_i^2)] - F_0 \cdot (e^{-\alpha(\ell-x)} + e^{-\alpha(\ell+x)}), \quad (3.26)$$

где J_n и J_p – плотность электронного и дырочного тока в рамках диффузионно-дрейфового приближения:

$$J_n = \sigma_n \cdot E + q D_n \cdot \frac{dn}{dx}, \quad J_p = \sigma_p \cdot E - q D_p \cdot \frac{dp}{dx}, \quad (3.27)$$

σ – удельные электронная и дырочная проводимости:

$$\sigma_n = q n \mu_n, \quad \sigma_p = q p \mu_p,$$

$E(x)$ – напряженность электрического поля в поперечном сечении зерна; μ и D – подвижности и коэффициенты диффузии носителей заряда, связанные соотношением Эйнштейна:

$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n, \quad D_p = \frac{k_B T}{q} \mu_p.$$

Данные соотношения справедливы для невырожденного электронного газа и выполняются в условиях термодинамического равновесия, а также в стационарных неравновесных условиях, если подвижность слабо зависит от энергии носителей.

3.2 Образование поверхностных уровней прилипания и рекомбинации при адсорбции газов

Адсорбция газов донорного и акцепторного типов приводит к образованию локализованных поверхностных состояний, которые заполняются носителями заряда из объема зерна. Детальное рассмотрение причин возникновения поверхностного заряда (Q_s) имеет ключевое значение для анализа фотоэлектрических явлений в поликристаллических слоях. Изменение величины Q_s при освещении (за счет экранирования или перезарядки глубоких центров) модулирует высоту потенциальных барьеров на границах зерен и концентрацию носителей в объеме зерен.

Для описания зарядового состояния поверхности полупроводника в газовой среде предполагается, что поверхность содержит адсорбционные центры с постоянной концентрацией N_s , не взаимодействующие между собой. Адсорбированные частицы различных газов индуцируют примесные моноэнергетические уровни (E_t) соответствующего типа (донорные или акцепторные) и характеризуются теплотой десорбции W .

В общем случае суммарная плотность поверхностного заряда определяется концентрацией ионизованных донорных N_d^+ и акцепторных N_a^- центров:

$$Q_s = q \cdot (N_d^+ - N_a^-). \quad (3.28)$$

В рамках модели предполагается, что на поверхности ZnO имеются два независимых типа центров адсорбции: газы донорного типа взаимодействуют с анионными центрами (атомы кислорода решетки O^{2-}) и отдают электроны в зону проводимости, заряжаясь положительно; газы акцепторного типа (например, кислород) адсорбируются на катионных центрах (поверхностные катионы цинка Zn^{2+}), захватывают электроны из зоны проводимости и приобретают отрицательный заряд (например, O_2^- , O^-). Такое разделение центров позволяет описывать адсорбцию газов акцепторного и донорного типов независимо. Конкуренция за места адсорбции возможна только между газами одинакового типа.

Концентрация адсорбированных частиц каждого типа газов определяется составом окружающей атмосферы и устанавливается в результате баланса адсорбционно-десорбционных потоков. При этом считается, что десорбироваться частицы с поверхности в газовую фазу могут только в нейтральном состоянии.

Уравнения материального баланса, отражающие равновесие между адсорбцией и десорбцией, имеют вид:

$$\frac{\sigma_{\text{ad}} P_a}{\sqrt{2\pi m_a k_B T_{\text{gas}}}} \cdot (N_s - N_a) = \frac{1}{\tau_{\hbar\omega}} N_a^0 \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{k_B T}\right), \quad (3.29)$$

$$\frac{\sigma_{\text{ad}} P_d}{\sqrt{2\pi m_d k_B T_{\text{gas}}}} \cdot (N_s - N_d) = \frac{1}{\tau_{\hbar\omega}} N_d^0 \cdot \exp\left(-\frac{W_d}{k_B T}\right), \quad (3.30)$$

где $\sigma_{\text{ad}} \sim N_s^{-1}$ – площадь сечения захвата адсорбционного центра; N_s – плотность центров адсорбции на поверхности зерна; $\tau_{\hbar\omega}$ – характерное время жизни адсорбированной частицы на поверхности (обратная частота фонона); m_a и m_d – массы молекул акцепторного и донорного газов; W – теплота десорбции частиц газов; T_{gas} – температура газовой среды; $N_d = N_d^0 + N_d^+$ – общее количество донорных центров адсорбции на поверхности; $N_a = N_a^0 + N_a^-$ – общее количество акцепторных центров на поверхности; N_d^+ и N_a^- – концентрации заряженных центров адсорбции донорного и акцепторного типа; N_d^0 и N_a^0 – концентрации нейтральных центров адсорбции донорного и акцепторного типа.

Левая часть уравнений (3.29) и (3.30) описывает поток адсорбирующихся частиц, а правая – поток десорбирующихся частиц в нейтральной форме. Введем параметр, характеризующий адсорбционно-десорбционное равновесие:

$$\kappa = \sigma_{\text{ad}} \cdot \sqrt{\frac{k_B T_{\text{gas}}}{2\pi m}} \cdot \tau_{\hbar\omega} \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (3.31)$$

С учетом введенных обозначений уравнения материального баланса (3.29) и (3.30) приводятся к виду:

$$\kappa_d C_d \cdot (N_s - N_d) = N_d^0, \quad (3.32)$$

$$\kappa_a C_a \cdot (N_s - N_a) = N_a^0, \quad (3.33)$$

где $C_d = P_d/k_B T_{\text{gas}}$, $C_a = P_a/k_B T_{\text{gas}}$ – концентрации донорного и акцепторного газов в окружающей среде.

Процессы захвата и эмиссии электронов и дырок для поверхностного центра аналогичны объемным и могут быть описаны диаграммами, представленными на рис. 3.1 (для донорного типа) и рис. 3.2 (для акцепторного типа).

Скорость захвата электронов для поверхностного уровня донорного типа:

$$R_n = (v_{th} n_s) \cdot \sigma_n N_d^+ = \frac{n_s}{\tau_n} \cdot \frac{N_d^+}{N_s} \cdot 2\ell, \quad (3.34)$$

где n_s – концентрация свободных электронов на поверхности; 2ℓ – характерный размер зерна; τ_n – время жизни электрона на поверхности:

$$\tau_n = \frac{2\ell}{v_{th} \sigma_n N_s}. \quad (3.35)$$

где σ_n – площадь сечения захвата поверхностного центра донорного типа.

Скорость теплового выброса электронов с поверхностного уровня донорного типа:

$$G_n = (v_{th} n_d) \cdot \sigma_n N_d^0 = \frac{n_d}{\tau_n} \cdot \frac{N_d^0}{N_s} \cdot 2\ell, \quad (3.36)$$

где n_d – параметр адсорбционного центра донорного типа, характеризующий концентрацию электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми совпадает с поверхностным уровнем E_d , определяемый выражением (3.5).

Скорость захвата дырок на поверхностный донорный уровень:

$$R_p = (v_{th} p_s) \cdot \sigma_p N_d^0 = \frac{p_s}{\tau_p} \cdot \frac{N_d^0}{N_s} \cdot 2\ell, \quad (3.37)$$

где p_s – концентрация свободных дырок на поверхности; σ_p – сечение захвата центра адсорбции для дырок; τ_p – время жизни дырки на поверхности:

$$\tau_p = \frac{2\ell}{v_{th} \sigma_p N_s}. \quad (3.38)$$

Скорость теплового выброса дырок с поверхностного донорного уровня:

$$G_p = (v_{th} p_d) \cdot \sigma_p N_d^+ = \frac{p_d}{\tau_p} \cdot \frac{N_d^+}{N_s} \cdot 2\ell. \quad (3.39)$$

Подстановка выражений (3.34) – (3.39) в уравнение баланса генерации и рекомбинации (3.13) с учетом уравнения адсорбционно-десорбционного равновесия для донорных газов (3.32) позволяет найти концентрацию заряженных до-

норных центров на поверхности:

$$N_d^+ = N_s \cdot \gamma_d (\tau_p \cdot n_d + \tau_n \cdot p_s), \quad (3.40)$$

где γ_d – коэффициент скорости поверхностной рекомбинации через донорные центры:

$$\gamma_d = \frac{\theta_d}{\tau_p \cdot (n_s + n_d \theta_d) + \tau_n \cdot (p_s \theta_d + p_d)}, \quad (3.41)$$

θ_d – степень заполнения поверхности адсорбированными донорными частицами:

$$\theta_d = \frac{\kappa_d \cdot C_d}{\kappa_d \cdot C_d + 1}. \quad (3.42)$$

Результирующая скорость рекомбинации через поверхностные донорные центры:

$$U_n = U_p = -\gamma_d (n p - n_i^2) \cdot 2\ell. \quad (3.43)$$

Аналогичные выражения для скоростей захвата и эмиссии носителей заряда могут быть записаны и для поверхностных центров акцепторного типа. Скорость захвата электронов на поверхностный уровень акцепторного типа:

$$R_n = (v_{th} n_s) \cdot \sigma_n N_a^0 = \frac{n_s}{\tau_n} \cdot \frac{N_a^0}{N_s} \cdot 2\ell, \quad (3.44)$$

где τ_n – время жизни электрона на акцепторном центре.

Скорость теплового выброса электронов с поверхностного уровня акцепторного типа:

$$G_n = (v_{th} n_a) \cdot \sigma_n N_a^- = \frac{n_a}{\tau_n} \cdot \frac{N_a^-}{N_s} \cdot 2\ell, \quad (3.45)$$

где n_a – параметр, определяющийся положением акцепторного уровня E_a (3.5).

Скорость захвата дырок на поверхностный уровень акцепторного типа:

$$R_p = (v_{th} p_s) \cdot \sigma_p N_a^- = \frac{p_s}{\tau_p} \cdot \frac{N_a^-}{N_s} \cdot 2\ell, \quad (3.46)$$

Скорость теплового выброса дырок для поверхностного уровня акцепторного типа:

$$G_p = (v_{th} p_a) \cdot \sigma_p N_a^0 = \frac{p_a}{\tau_p} \cdot \frac{N_a^0}{N_s} \cdot 2\ell, \quad (3.47)$$

где параметр p_a определяется положением акцепторного уровня E_a (3.10).

Полный набор скоростей для поверхностных центров обоих типов позволяет записать уравнения баланса заряда и рекомбинации на поверхности, аналогично тому, как это сделано для объемных центров. Подстановка скоростей генерации и рекомбинации (3.44) – (3.47) в уравнение материального баланса (3.13) позволяет найти концентрацию заряженных акцепторных центров на поверхности:

$$N_a^- = N_s \cdot \gamma_a (\tau_p \cdot n_s + \tau_n \cdot p_a), \quad (3.48)$$

где γ_a – коэффициент скорости поверхностной рекомбинации через акцепторные центры:

$$\gamma_a = \frac{\theta_a}{\tau_p \cdot (n_s \theta_a + n_a) + \tau_n \cdot (p_s + p_a \theta_a)}. \quad (3.49)$$

θ_a – степень заполнения поверхности акцепторными частицами:

$$\theta_a = \frac{\kappa_a \cdot C_a}{\kappa_a \cdot C_a + 1}. \quad (3.50)$$

Общая скорость рекомбинации U_s на поверхности через систему поверхностных центров донорного и акцепторного типа определяется выражением:

$$U_s = -(\gamma_d + \gamma_a) \cdot (n_s p_s - n_i^2) \cdot 2\ell. \quad (3.51)$$

Скорость поверхностной рекомбинации U_s определяет граничные условия для уравнений непрерывности (3.25) при решении задачи о пространственном распределении носителей заряда в зерне.

3.3 Моделирование зависимостей газо- и фоточувствительности слоев широкозонных полупроводников от их структурных и электрофизических параметров

Локализация носителей заряда из объема зерна на поверхностных примесных центрах приводит к возникновению нескомпенсированного объемного заряда в приповерхностной области и, как следствие, к появлению электрического поля

E в объеме полупроводника.

В случае адсорбции акцепторных газов (например, кислорода) электроны из зоны проводимости захватываются на поверхностные уровни, что приводит к накоплению отрицательного заряда Q_s на поверхности. При адсорбции донорных газов электроны с поверхностных уровней инжектируются в зону проводимости, компенсируя отрицательный заряд, созданный адсорбированным кислородом. Величина и знак Q_s определяются положением квазиуровней Ферми и концентрацией адсорбированных частиц.

Накопленный на поверхности заряд экранируется объемным зарядом ионизованных примесей и свободных носителей, что приводит к искривлению энергетических зон в приповерхностной области зерна. Количественно это описывается уравнением Пуассона, которое связывает распределение электростатического потенциала $\varphi(x)$ с плотностью заряда в полупроводнике.

$$\frac{d}{dx}(\varepsilon\varepsilon_0 E) = q \cdot (N_D^+ - N_A^- + p - n), \quad (3.52)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника; q – заряд электрона; N_D^+ и N_A^- – заряженные центры рекомбинации донорного и акцепторного типа в объеме полупроводника.

В условиях адсорбционно-десорбционного равновесия соблюдается электронейтральность полупроводникового образца в целом:

$$\int_{-\ell}^{+\ell} (N_D^+ - N_A^- + p - n) dx + (N_d^+ - N_a^-) = 0. \quad (3.53)$$

Поверхность зерна не соприкасается с каким-либо проводником, поэтому полный ток через поверхность равен нулю. Следовательно, потоки электронов и дырок к поверхности из объема одинаковы и равны числу носителей, рекомбинирующих на 1 cm^2 поверхности за 1 s – скорости поверхностной рекомбинации:

$$\frac{1}{q} \cdot J_n(\mp \ell) = -\frac{1}{q} \cdot J_p(\mp \ell) = U_s,$$

Здесь учтено, что для дырок направления тока и потока совпадают, а для электронов противоположны, при этом положительным считается ток, идущий от поверхности.

Таким образом, граничные условия для уравнений непрерывности (3.25) с учетом (3.51) выражаются интегральным соотношением вида:

$$\frac{F_0(1 - e^{-2\alpha\ell})}{\alpha\ell} = \sum_t \frac{1}{2\ell} \int_{-\ell}^{+\ell} \gamma_t(n p - n_i^2) dx + (\gamma_d + \gamma_a)(n_s p_s - n_i^2). \quad (3.54)$$

Для моделирования явления фотопроводимости слоев использовалось одномерное приближение, в рамках которого рассматривались спеченные зерна пористого слоя, расположенные последовательно в межконтактном зазоре. Поверхностная плотность заряда Q_s считалась постоянной на всей площади боковой поверхности зерна. Интегрирование концентраций носителей заряда проводилось по поперечному сечению зерна, а полученная одномерная задача масштабировалась на всю длину зерна.

Моделирование электрических свойств образца сводилось к задаче нахождения распределения потенциала $\varphi(x)$, удовлетворяющего условию электронейтральности для системы спеченных зерен в заданной газовой среде. В отсутствие внешнего тока разность потенциалов на границах зерна равна нулю, что отражает симметрию задачи:

$$\varphi(-\ell) = \varphi(\ell). \quad (3.55)$$

Сходимость и точность численного решения системы уравнений Пуассона (3.52) и непрерывности (3.25) сильно зависят от выбора начального приближения и граничных условий [208]. Для уменьшения погрешностей расчетов применяются самосогласованные граничные условия, которые итерационно уточняются в процессе решения краевой задачи.

Краевая задача решалась в нормированной системе координат для неизвестных $\{\phi, \psi, \zeta\}$:

$$\xi = \frac{x}{\ell}, \quad \phi = \frac{q\varphi}{k_B T}, \quad n = \psi(\xi) \cdot e^\phi, \quad p = \zeta(\xi) \cdot e^{-\phi} \quad (3.56)$$

В новой системе неизвестных уравнение Пуассона (3.52) и непрерывности (3.25) принимают вид:

$$\frac{d^2 \phi}{d\xi^2} = - \left(\frac{\ell}{L_c} \right)^2 \cdot N_c^{-1} (N_D^+ - N_A^- + \zeta e^{-\phi} - \psi e^\phi), \quad (3.57)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{diff}}} \cdot \frac{d}{d\xi} \left(e^\phi \cdot \frac{d\psi}{d\xi} \right) = -\frac{1}{\tau_{\text{diff}}} \cdot \frac{d}{d\xi} \left(e^{-\phi} \cdot \frac{d\zeta}{d\xi} \right) = \sum_t \mathbb{U}_t - \mathbb{G}, \quad (3.58)$$

где L_c – характерная длина:

$$L_c = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{q^2 N_c}},$$

N_D^+ и N_A^- – концентрации заряженных центров в объеме:

$$N_D^+ = N_D \cdot \frac{(\tau_p \cdot n_t + \tau_n \cdot \zeta e^{-\phi})}{\tau_p \cdot (\psi e^\phi + n_t) + \tau_n \cdot (\zeta e^{-\phi} + p_t)},$$

$$N_A^- = N_A \cdot \frac{(\tau_p \cdot \psi e^\phi + \tau_n \cdot p_t)}{\tau_p \cdot (\psi e^\phi + n_t) + \tau_n \cdot (\zeta e^{-\phi} + p_t)},$$

τ_{diff} – среднее время диффузии носителей в поперечном сечении зерна:

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{(2\ell)^2}{D}$$

$\mathbb{U}_t$ – скорость рекомбинации носителей в объеме:

$$\mathbb{U}_t = \frac{\psi \zeta - n_i^2}{\tau_p \cdot (\psi e^\phi + n_t) + \tau_n \cdot (\zeta e^{-\phi} + p_t)}.$$

$\mathbb{G}$ – скорость фотогенерации:

$$\mathbb{G} = F_0 \cdot 2 \exp(-\alpha \ell) \cosh(\alpha \ell \cdot \xi).$$

Граничные условия (3.53) и (3.54) в новых переменных принимают вид:

$$\ell \cdot \int_{-1}^{+1} (N_D^+ - N_A^- + \zeta e^{-\phi} - \psi e^\phi) d\xi + (N_d^+ - N_a^-) = 0, \quad (3.59)$$

$$\frac{F_0 \cdot (1 - e^{-2\alpha\ell})}{\alpha\ell} = \sum_t \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} \mathbb{U}_t d\xi + (\gamma_d + \gamma_a)(\psi \zeta - n_i^2), \quad (3.60)$$

где N_d^+ – концентрация заряженных донорных центров на поверхности зерна:

$$N_d^+ = N_s \cdot \gamma_d (\tau_p \cdot n_d + \tau_n \cdot \zeta e^{-\phi}),$$

γ_d – коэффициент скорости поверхностной рекомбинации через донорные центры:

$$\gamma_d = \frac{\theta_d}{\tau_p \cdot (\psi e^{\phi} + n_d \theta_d) + \tau_n \cdot (\zeta e^{-\phi} \theta_d + p_d)},$$

N_a^- – концентрация заряженных акцепторных центров на поверхности зерна:

$$N_a^- = N_s \cdot \gamma_a (\tau_p \cdot \psi e^{\phi} + \tau_n \cdot p_a),$$

γ_a – коэффициент скорости поверхностной рекомбинации через акцепторные центры:

$$\gamma_a = \frac{\theta_a}{\tau_p \cdot (\psi e^{\phi} \theta_a + n_a) + \tau_n \cdot (\zeta e^{-\phi} + p_a \theta_a)}.$$

Численное решение краевой задачи проводилось методом Гуммеля, основанным на последовательном раздельном решении уравнений Пуассона (3.57), а затем уравнений непрерывности (3.58).

Решение уравнения Пуассона происходило во внутреннем итерационном цикле:

1. Определение начального приближения: в условиях вакуума и отсутствия освещения адсорбция на поверхности отсутствует, поэтому изгибом зон можно пренебречь (приближение плоских зон). Начальное приближение потенциала ϕ_0 при первом решении находилось методом бисекции из уравнения электронейтральности:

$$N_D^+ - N_A^- - n + p = 0, \quad n \cdot p = n_i^2. \quad (3.61)$$

2. Задание начального распределения потенциала: распределение потенциала во всем объеме зерна при первом решении задавалось постоянным и равным найденному значению ϕ_0 :

$$\phi(\xi) = \phi_0 = \text{const} \quad \text{при} \quad x \in [-\ell, +\ell].$$

При первом решении также считалось, что $\psi = N_c$ и $\zeta = N_v$, что соответствует отсутствию отклонений от равновесных концентраций носителей.

3. Решение краевой задачи для уравнения Пуассона.

Численное решение краевой задачи для уравнения Пуассона сводилось к нахождению потенциала $\phi_s = \phi(\mp 1)$ на поверхности зерна, когда выполняется условие электронейтральности:

$$\phi_s = \arg_{\phi(\mp 1)} \left[\ell \cdot \int_{-1}^1 (N_D^+ - N_A^- + p - n) d\xi = N_d^+ - N_a^- \right], \quad (3.62)$$

- 1) Для этого выполнялась линеаризация уравнения Пуассона (3.57) по малому параметру $\delta\phi$:

$$\phi \approx \phi^0 + \delta\phi, \quad \delta\phi \ll \phi^0,$$

где ϕ^0 – известное приближенное решение.

Параметры распределения носителей заряда ψ и ζ считались известными.

- 2) Методом прогонки решалась линеаризованная краевая задача для уравнения Пуассона (3.57) относительно неизвестного малого параметра $\delta\phi$ с граничными условиями:

$$\delta\phi(\mp 1) = \phi_s - \phi^0(\mp 1),$$

- 3) Приближенное решение корректировалось с учетом найденного малого параметра:

$$\phi^0 = \phi^0 + \delta\phi,$$

- 4) Если значение малого параметра превышало заданную погрешность решения, то возвращались к пункту 2:

$$\delta\phi > 10^{-3}$$

где $\delta\phi = m \cdot (k_B T / q)$, а m – параметр, задающий величину начального пробного отклонения потенциала (в расчетах использовалось $m = 10$).

Если на интервале $[\phi_0 - \delta\phi, \phi_0 + \delta\phi]$ наблюдалась смена знака невязки условия электронейтральности (3.62), корень уточнялся методом бисекции. Если смена знака отсутствовала, интервал поиска расширялся (увеличивали m) и процедура повторялась.

Уточнение корня методом бисекции продолжалось до тех пор, пока невязка уравнения электронейтральности не становилась меньше заданного порога:

$$\left| \int_{-\ell}^{+\ell} (N_D^+ - N_A^- + p - n) dx + (N_d^+ - N_a^-) \right|^2 < 10^{-6}.$$

При выполнении условия цикл останавливался, и полученное распределение $\phi(x)$ считалось решением для заданной газовой атмосферы.

Решение уравнений непрерывности для дырок и электронов (3.58) также происходило во внутреннем итерационном цикле:

1. Определение начального приближения: начальным приближением для решения уравнения непрерывности являлось распределение $\phi(\xi)$. При решении уравнения непрерывности для электронов $\zeta(\xi)$ принималось фиксированным. При решении уравнения непрерывности для дырок, напротив, фиксированным принималось $\psi(\xi)$.

2. Вариация поверхностных концентраций:

Для нахождения распределений $\zeta(\xi)$ или $\psi(\xi)$, удовлетворяющих условию (3.60), варьировались их значения на поверхности $\zeta(\pm\ell)$ или $\psi(\pm\ell)$. Пробные отклонения задавались в виде:

$$\psi(\pm\ell) = \psi(0) \pm \delta\psi, \quad \zeta(\pm\ell) = \zeta(0) \pm \delta\zeta,$$

где $\delta\psi = m \cdot \psi(0)$, $\delta\zeta = m \cdot \zeta(0)$, m – параметр начального отклонения концентрации носителей (в расчетах принималось $m = 2$).

При заданных граничных условиях методом прогонки решалось линеаризованное уравнение непрерывности (3.60). Для организации итерационного поиска корня это уравнение преобразовывалось к виду:

$$\text{Arg} \left[\sum_t \frac{1}{2} \int_{-\ell}^{+\ell} \mathbb{U}_t d\xi + (\gamma_d + \gamma_a)(\psi \zeta - n_i^2) \right] = \frac{F_0(1 - e^{-2\alpha\ell})}{\alpha\ell}. \quad (3.63)$$

Если на интервале варьируемого параметра наблюдалась смена знака невязки, определяемой выражением (3.63), корень уточнялся методом бисекции. При отсутствии смены знака поиск повторялся с расширенным интервалом.

Уточнение корня методом бисекции продолжалось до тех пор, пока невязка уравнения (3.60) не становилась меньше 10^{-10} . При выполнении условия цикл останавливался, и полученное распределение $\psi(\xi)$ или $\zeta(\xi)$ считалось решением для заданной газовой атмосферы и освещенности.

Внешний итерационный цикл реализовывался следующим образом:

1. Решение уравнения Пуассона: при первом решении фиксировались начальные распределения ψ и ζ (в последующих итерациях они обновлялись). Затем во внутреннем цикле решалось уравнение Пуассона (3.52) с самосогласованными граничными условиями, учитывающими поверхностный заряд.

2. Решение уравнения непрерывности для дырок: текущие распределения ϕ и ψ считались известными и фиксировались. С учетом заданной оптической генерации решалось линеаризованное уравнение непрерывности для дырок с самосогласованными граничными условиями и находилось распределение $\zeta(\xi)$.

3. Решение уравнения непрерывности для электронов: аналогично, с использованием фиксированных распределений ϕ и ζ , решалось линеаризованное уравнение непрерывности для электронов с самосогласованными граничными условиями и определялось распределение $\psi(\xi)$.

4. Проверка сходимости внешнего цикла: вычислялись невязки концентраций электронов $\Delta\psi$, дырок $\Delta\zeta$ и потенциала $\Delta\phi$. Если максимальное изменение превышало заданный критерий, осуществлялся переход к следующей итерации внешнего цикла (возврат к шагу 1). В противном случае решение считалось найденным.

Под невязкой понимается относительное изменение переменных между двумя последовательными итерациями. Для потенциала ϕ и концентраций ψ , ζ величина Δ на k -й итерации определялась как:

$$\Delta_{\phi}^{(k)} = \frac{|\phi^{(k)} - \phi^{(k-1)}|}{|\phi^{(k)}| + \epsilon}, \quad (3.64)$$

$$\Delta_{\psi}^{(k)} = \frac{|\psi^{(k)} - \psi^{(k-1)}|}{|\psi^{(k)}| + \epsilon}, \quad (3.65)$$

$$\Delta_{\zeta}^{(k)} = \frac{|\zeta^{(k)} - \zeta^{(k-1)}|}{|\zeta^{(k)}| + \epsilon}, \quad (3.66)$$

где ϵ – малое число, исключающее деление на ноль.

Критерием остановки внешнего цикла служило выполнение условия $\max(\Delta_\phi, \Delta_\psi, \Delta_\zeta) < 0,1\%$. На рис. 3.4 приведены зависимости указанных невязок от номера итерации.

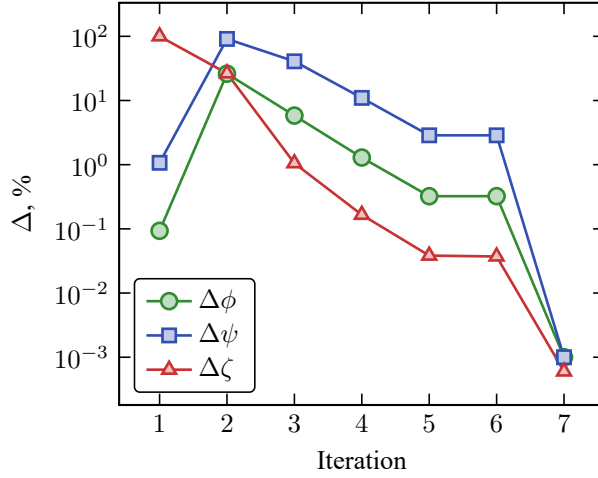


Рисунок 3.4 – Сходимость итерационного процесса

5. Оптимизация шага сетки: оптимальный шаг сетки h определялся из условия сходимости по сетке. Для этого последовательно выполнялось дробление шага вдвое до тех пор, пока отличие решения на двух последовательных сетках не становилось пренебрежимо малым в соответствии с критерием:

$$\|\mathbf{F}(h) - \mathbf{F}(h/2)\| \leq 0,01 \frac{kT}{q}, \quad (3.67)$$

где $\mathbf{F}(h)$ – вектор значений потенциала на сетке с шагом h , $\mathbf{F}(h/2)$ – вектор значений потенциала, полученного на более мелкой сетке с шагом $h/2$.

Если условие (3.67) не выполнялось, шаг сетки уменьшался вдвое, и процедура повторялась.

6. Расчет проводимости: по полученным профилям распределения $\phi(\xi)$, $\psi(\xi)$, $\zeta(\xi)$ рассчитывались распределения $n(x)$ и $p(x)$ в соответствии с (3.56) и вычислялась проводимость G отдельного зерна поликристаллического слоя:

$$G = f_{\text{geom}} \cdot \int_{-\ell}^{+\ell} (\sigma_n + \sigma_p) dx, \quad (3.68)$$

где f_{geom} – геометрический фактор.

Разработанная численная модель позволяет исследовать влияние различных факторов (температура, освещенность, состав газовой среды) на распределение носителей заряда и фотопроводимость пористых слоев ZnO.

Результаты численных экспериментов показали, что существенное влияние на величину поверхностного заряда оказывает парциальное давление кислорода (акцепторный газ). На рис. 3.5а представлена зависимость распределения потенциала $\varphi(x)$ в зерне при различных давлениях кислорода. При атмосферном давлении (10^3 mbar) вся поверхность заполнена адсорбированным кислородом ($\theta_a \approx 1$). Положение уровня Ферми при этом стабилизируется вблизи акцепторного уровня кислорода (в данном расчете $E_a = 0,8$ eV). Снижение давления кислорода приводит к десорбции части адсорбированных молекул. В вакууме изгиб зон практически отсутствует, а распределение потенциала становится равномерным. На рис. 3.5б показана зависимость концентрации ионизованных и нейтральных акцепторов, а также их общей концентрации от давления кислорода.

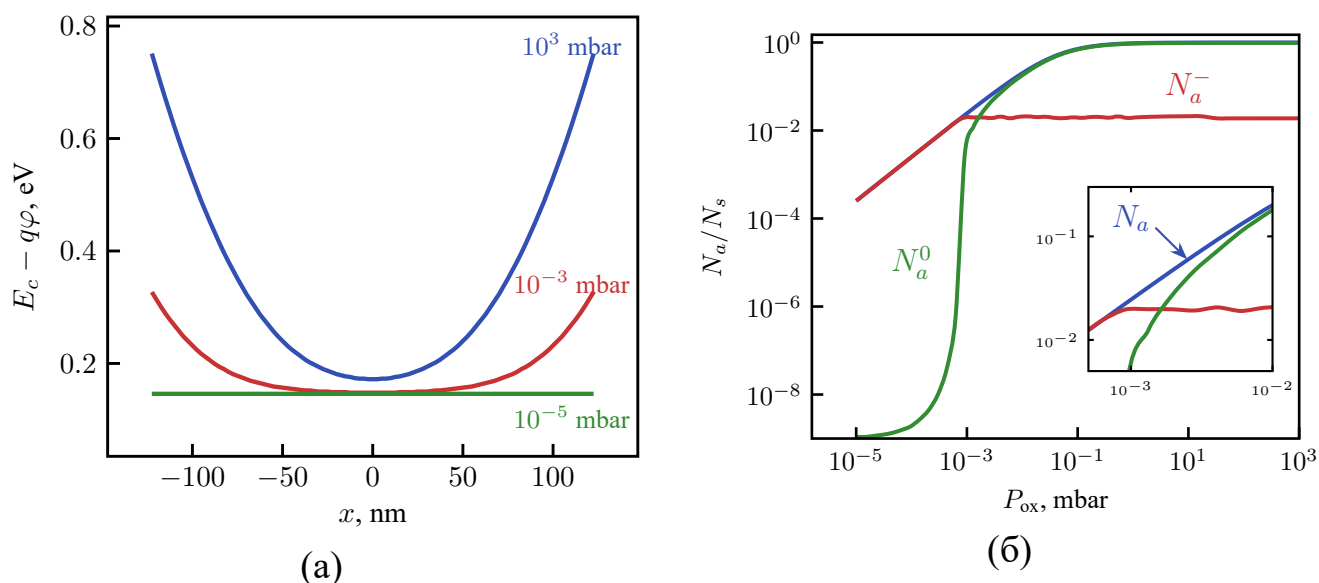


Рисунок 3.5 – Влияние давления кислорода на распределение потенциала (а) и концентрации зарядовых форм кислорода (б) на поверхности

При снижении давления кислорода до 10^{-1} mbar общая концентрация адсорбированного кислорода уменьшается. При этом снижается компенсация объемных доноров и концентрация электронов в зерне возрастает. Это приводит к увеличению степени ионизации адсорбированного кислорода – практически каждая адсорбированная частица ионизуется.

Таким образом, варьирование давления кислорода позволяет управлять проводимостью материала за счет обеднения зерен носителями заряда вследствие их локализации на акцепторных уровнях адсорбированного кислорода. Аналогичный эффект достигается при варьировании размера зерна и рабочей температуры. На рис. 3.6 представлены распределения потенциала для зерен различного размера и при различных температурах.

Для зерен размером более 100 nm в основном обедняется приповерхностная область, в то время как мелкое зерно полностью обеднено носителями заряда. С уменьшением размера зерна уровень Ферми смещается к середине запрещенной зоны из-за снижения концентрации свободных электронов, зерно при этом обедняется полностью. Как видно из рис. 3.6б, температура также существенно снижает изгиб зон за счет десорбции адсорбированного кислорода и ионизации объемных доноров.

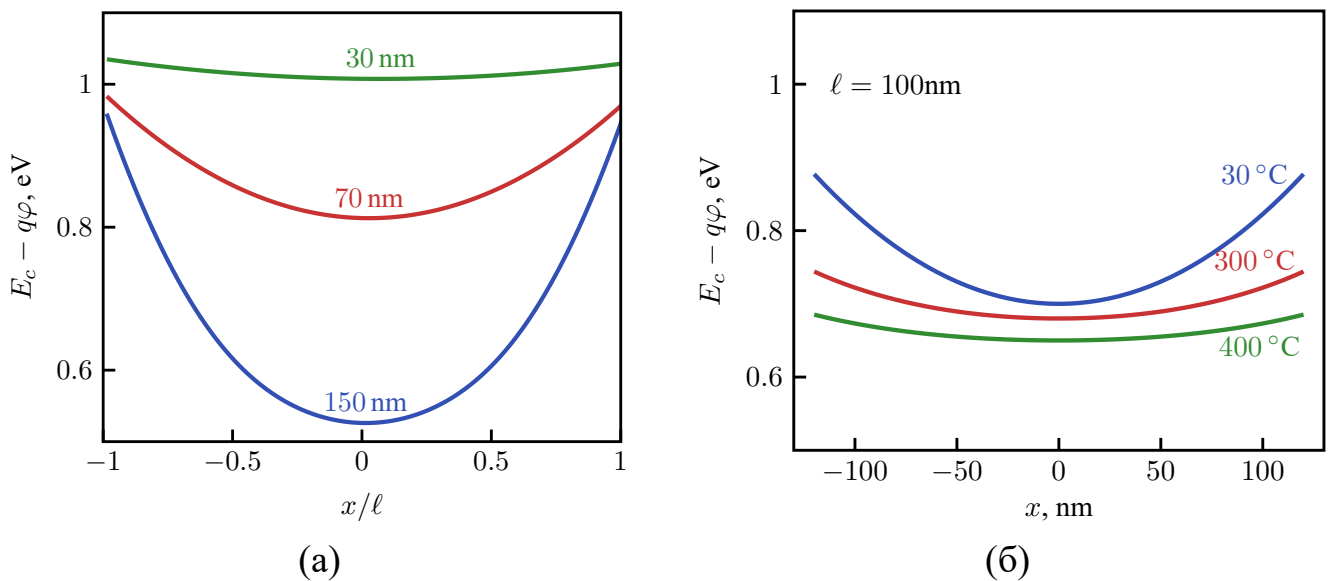


Рисунок 3.6 – Распределение потенциала в объеме зерна при различном размере зерна (а) ($T = 30^\circ\text{C}$) и разной рабочей температуре (б) ($\ell = 100\text{ nm}$, $N_D = 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ и $E_D = 0,5\text{ eV}$)

Вид распределения носителей в материале n-типа сильно зависит от концентрации ионизированной донорной примеси. На рис. 3.7 представлены профили распределения концентрации электронов $n(x)$ в темноте при различной концентрации доноров N_D с глубиной залегания $E_D = 0,14\text{ eV}$ (рис. 3.7а) и акцепторов N_A с глубиной залегания $E_A = 1,6\text{ eV}$ (рис. 3.7б) при рабочей температуре 350°C и атмосферном давлении воздуха.

С увеличением концентрации объемных доноров увеличивается концентрация электронов, термически возбужденных с донорных уровней в зону проводимости (рис. 3.7а). Это приводит к уменьшению ширины обедненного слоя и возрастанию равновесной концентрации электронов в зерне.

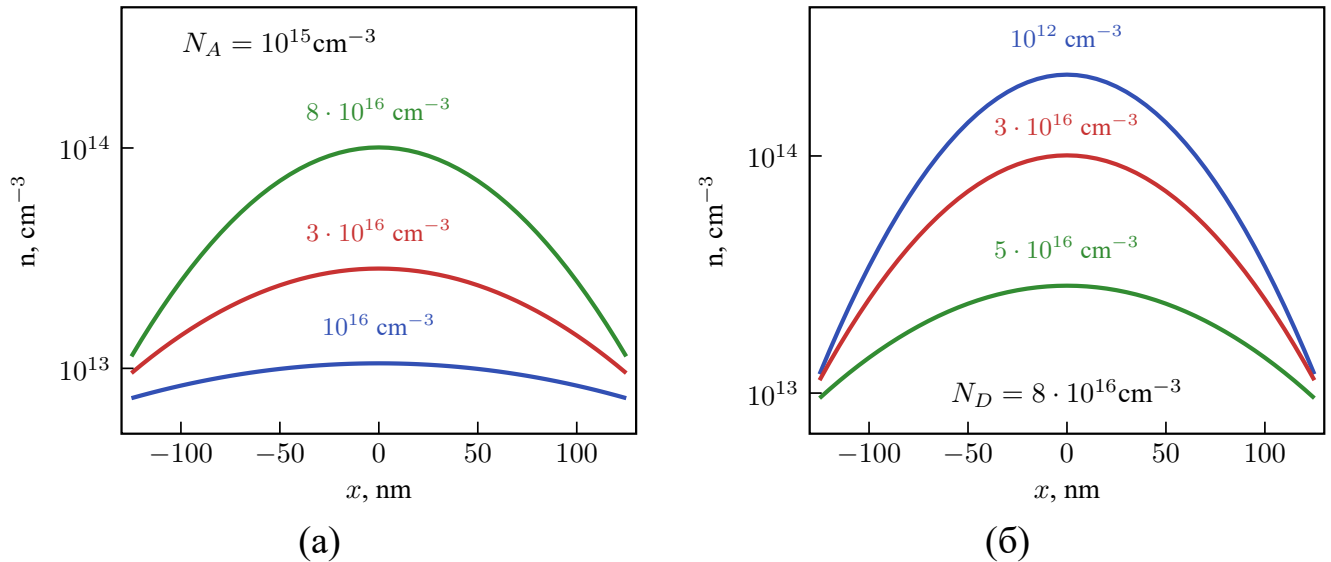


Рисунок 3.7 – Распределение концентрации электронов в зерне при различных концентрациях примесей в объеме: (а) – доноров; (б) – акцепторов

Повышение концентрации акцепторов (рис. 3.7б) приводит к частичной компенсации донорной примеси: акцепторные центры захватывают электроны из зоны проводимости и концентрация свободных электронов в объеме уменьшается.

Степень компенсации $K = N_A/N_D$ является важным параметром полупроводника, поскольку определяет проводимость материала. При увеличении доли акцепторов ($K \rightarrow 1$) концентрация свободных электронов в объеме монотонно снижается, что связано с захватом электронов на акцепторные уровни в объеме (рис. 3.8а).

На рис. 3.8б показана зависимость доли заряженных (N_a^-) и нейтральных (N_a^0) акцепторных центров кислорода на поверхности от степени компенсации полупроводника. С ростом K увеличивается количество акцепторов в объеме, которые захватывают электроны, уменьшая концентрацию свободных электронов n в приповерхностной области, что уменьшает вероятность захвата электронов на поверхностные акцепторные центры кислорода. Поэтому концентрация ионизованных центров на поверхности уменьшается, а нейтральных – возрастает.

В пределе полной компенсации ($K \rightarrow 1$) объемные концентрации доноров и акцепторов становятся равными ($N_D \approx N_A$), что соответствует материалу с собственной проводимостью.

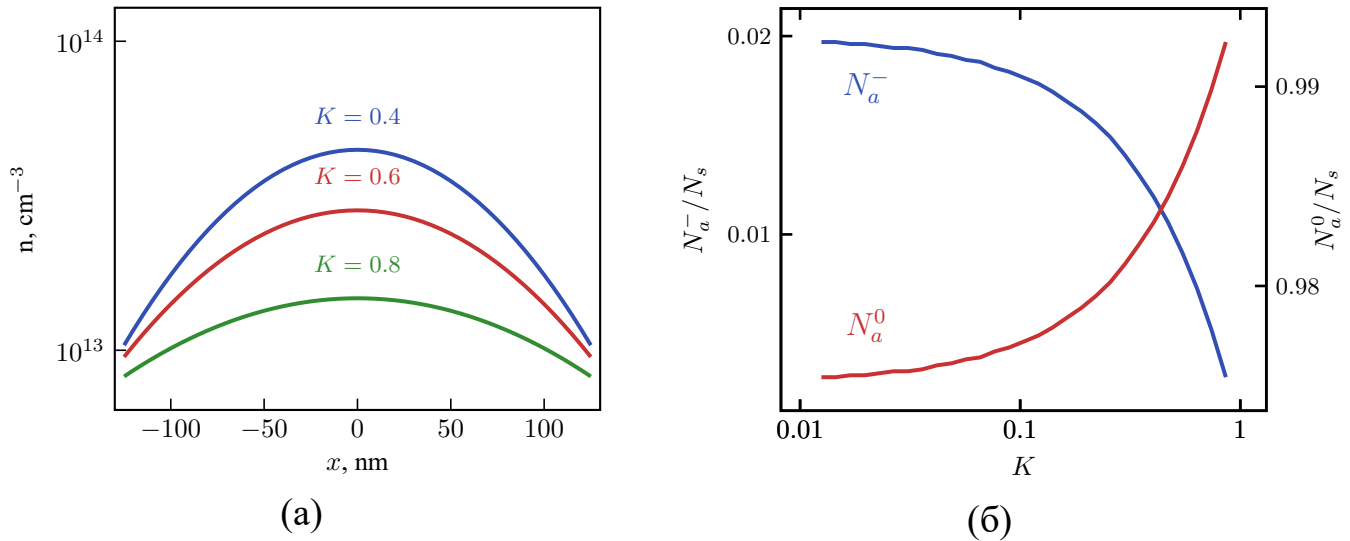


Рисунок 3.8 – Влияние степени компенсации на распределение электронов в зерне (а) и концентрацию акцепторных центров на поверхности (б)

На рис. 3.9 представлены расчетные профили стационарного распределения электронов и дырок в зерне ZnO в атмосфере кислорода при рабочей температуре $T = 350^\circ\text{C}$ и интенсивности освещения $I = 5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (условия, близкие к экспериментальным). Как в темновых условиях, так и при освещении адсорбированный кислород захватывает электроны из приповерхностной области, формируя обедненный слой.

Концентрация дырок $p(x)$ в темноте пренебрежимо мала, однако наблюдается ее локальное возрастание у поверхности из-за изгиба зон. При освещении генерация электронно-дырочных пар увеличивает концентрацию обоих типов носителей по всему объему зерна. При освещении приповерхностная область обедняется дырками из-за их рекомбинации на поверхностных центрах кислорода (рис. 3.9).

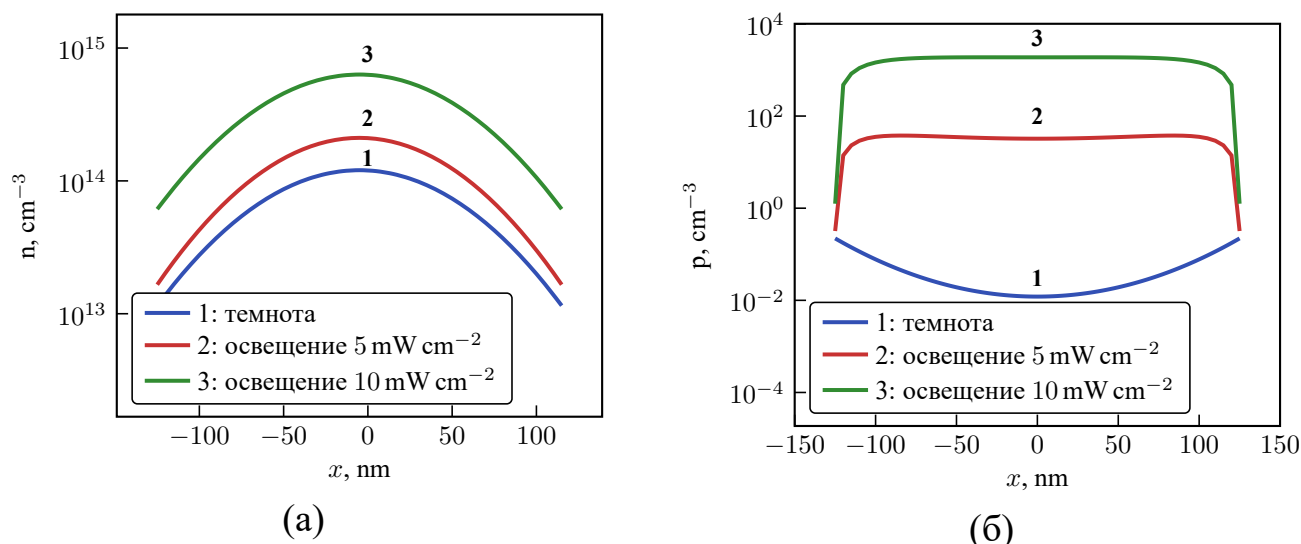
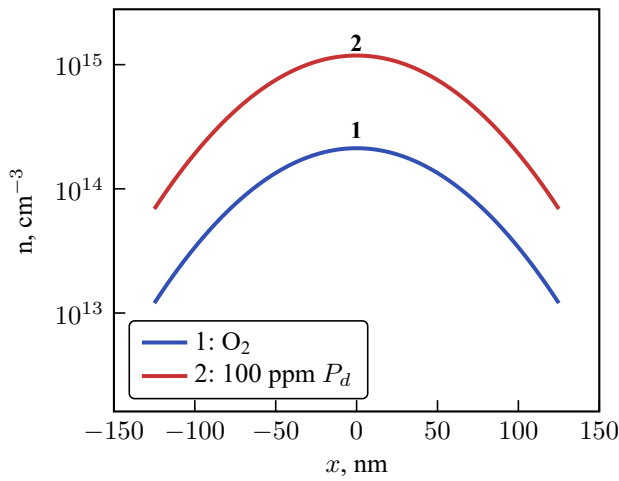


Рисунок 3.9 – Распределение носителей заряда в зерне ZnO в атмосфере кислорода с учетом объемных и поверхностных центров рекомбинации:

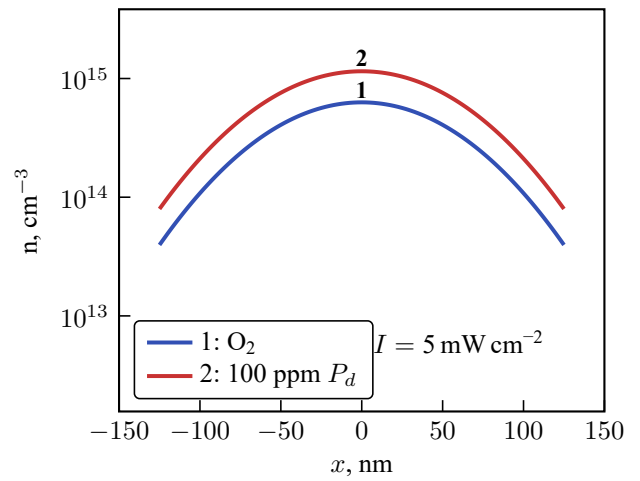
(а) – электроны; (б) – дырки

Существенное влияние на электропроводность образцов оказывает адсорбция газа донорного типа. На рис. 3.10 представлены распределения концентрации электронов в атмосфере кислорода и в газовой пробе, содержащей донорный газ с глубиной залегания примесного уровня $E_d = 0,3$ eV. Как в темноте, так и при освещении наблюдается наличие обедненного слоя вблизи поверхности. В темноте (рис. 3.10а) концентрация электронов в объеме зерна существенно выше в атмосфере донорного газа по сравнению с атмосферой кислорода. Это объясняется тем, что молекулы донорного газа отдают электроны в зону проводимости, увеличивая концентрацию основных носителей в объеме. При освещении (рис. 3.10б) концентрация электронов значительно возрастает в обеих атмосферах вследствие фотогенерации. При воздействии донорного газа и освещения вклад донорного газа становится менее выраженным на фоне атмосферы, содержащей только акцепторный газ.

На рис. 3.11 представлены результаты численного моделирования влияния размера зерна на газочувствительные свойства пористых слоев ZnO. Расчеты выполнены для атмосферы, содержащей кислород и донорный газ при температуре $T = 350$ °C.

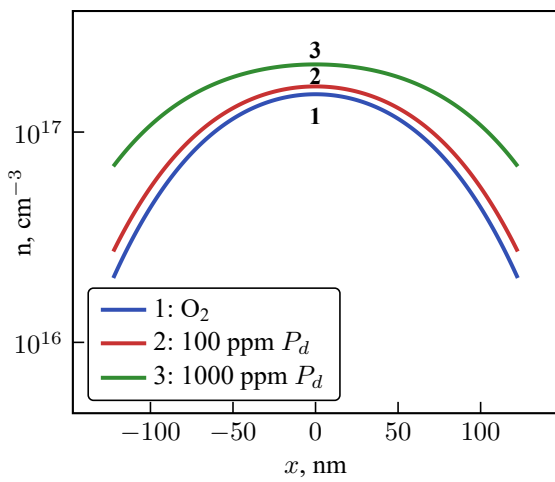


(a)

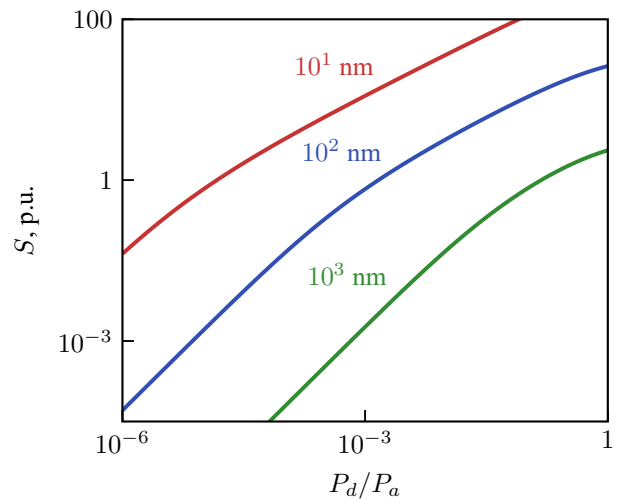


(б)

Рисунок 3.10 – Распределение концентрации электронов в объеме зерна ZnO в различных газовых средах: (а) – в темноте; (б) – при освещении



(a)



(б)

Рисунок 3.11 – Влияние донорного газа и размера зерна на отклик сенсора на основе ZnO: (а) – распределение концентрации электронов в зерне при различной концентрации донорного газа, (б) – концентрационные зависимости отклика для различных размеров зерна

При воздействии донорного газа адсорбированные молекулы нейтрализуют отрицательный заряд кислорода на поверхности. Это приводит к снижению изгиба зон и сужению области обеднения, вследствие чего в приповерхностной области возрастает концентрация свободных электронов.

Как видно из рис. 3.11а, увеличение размера зерна приводит к монотонному снижению отклика. В мелких зернах ($2\ell \sim 2L_D$) область обеднения пронизывает весь объем, и нейтрализация поверхностного заряда донорным газом вызывает максимальное относительное изменение концентрации электронов. С ростом зерна вклад поверхностных эффектов в проводимость падает, что и приводит к снижению отклика.

Помимо геометрических параметров, важнейшую роль в формировании отклика сенсора играет рабочая температура, определяющая степень ионизации объемных дефектов. На рис. 3.12 представлены результаты моделирования влияния рабочей температуры на газочувствительные свойства пористых слоев ZnO.

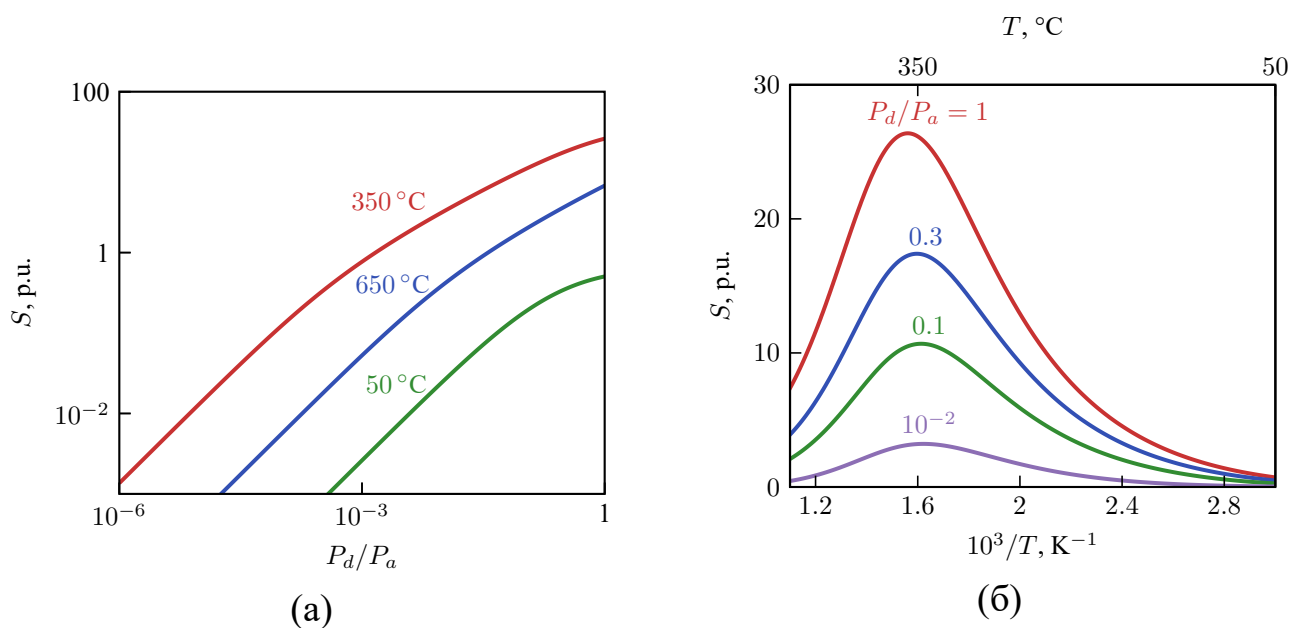


Рисунок 3.12 – Влияние рабочей температуры на отклик сенсора на основе ZnO: (а) – концентрационные зависимости отклика при различных температурах; (б) – температурные зависимости отклика при фиксированных концентрациях газа (P_d/P_a)

Концентрационные зависимости отклика (рис. 3.12а) при различных температурах демонстрируют нелинейный характер с тенденцией к насыщению в области высоких концентраций.

При повышении температуры от 50 °С до 350 °С отклик возрастает, что связано с увеличением скорости адсорбции и термической активацией поверхностных реакций. Однако при температурах выше 350 °С наблюдается снижение отклика, обусловленное десорбцией акцепторных форм кислорода с поверхности и ионизацией объемных доноров, что приводит к увеличению исходной темновой концентрации электронов и, как следствие, снижению относительного изменения проводимости при воздействии донорного газа (рис. 3.12б).

Расчеты при одновременном воздействии донорного газа и подсветки показывают наличие пороговой интенсивности освещения I_{inv} , превышение которой приводит к снижению проводимости образца в донорном газе относительно проводимости на воздухе (рис. 3.13а). Кроме того, расчеты показали, что пороговое значение I_{inv} должно различаться для донорных газов с разной глубиной залегания их примесного уровня (рис. 3.13б).

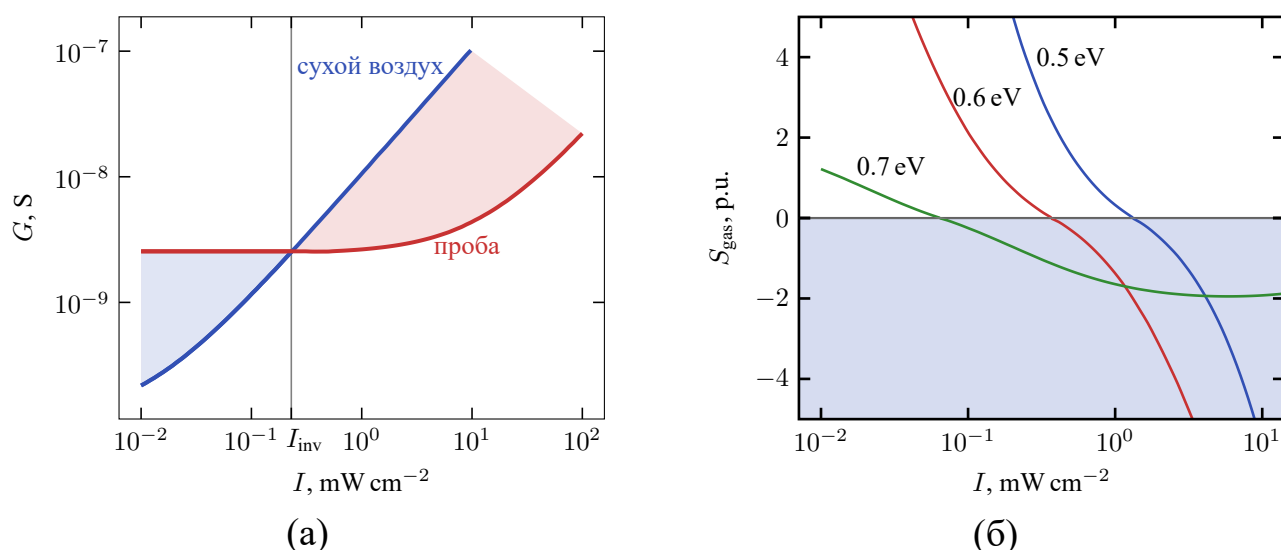


Рисунок 3.13 – Влияние газовых сред на фотопроводимость (а) и отклик к 1000 ppm донорного газа (б), при различной освещенности

Инверсия типа отклика при воздействии донорного газа объясняется различным положением электронного квазиуровня Ферми относительно примесного уровня адсорбированного газа донорного типа (рис. 3.14).

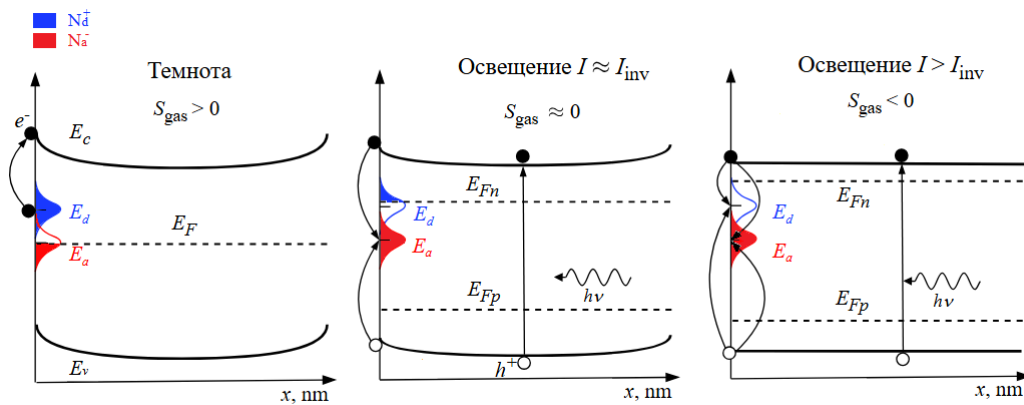


Рисунок 3.14 – Зонная диаграмма, иллюстрирующая эффект инверсии типа отклика к газу донорного типа: I_{inv} – интенсивность освещения, при которой наблюдается инверсия типа отклика образца

При малой интенсивности освещения квазиуровень Ферми для электронов лежит ниже уровня адсорбированных частиц анализируемого газа, и тот играет роль уровня прилипания. Термический выброс электронов с уровня прилипания в зону проводимости увеличивает проводимость образца ZnO.

В случае высокой интенсивности освещения поверхностный уровень лежит ниже квазиуровня Ферми и выступает в роли уровня рекомбинации, что приводит к снижению времени жизни свободных носителей заряда и уменьшению их концентрации и, как следствие, к снижению проводимости образца. Эффект лег в основу метода селективного детектирования газов, реализованного в главе 5.

3.4 Газочувствительность поликристаллических слоев широкозонных полупроводников в условиях полного обеднения зерен

Представленная численная модель позволяет описывать фотопроводимость в широком диапазоне параметров, однако для интерпретации экспериментальных данных и разработки методов распознавания газов удобно использовать аналитические приближения, позволяющие явно выразить соотношения между измеряемыми величинами и физическими параметрами системы.

В рамках модели плоских зон рассматривается невырожденный монополярный полупроводник n-типа проводимости ($n \gg p$), содержащий мелкую, полностью ионизованную при рабочей температуре донорную примесь с концентрацией $N_D = N_D^+$.

При условии полного обеднения зерна носителями заряда ($n \ll N_D$) объемный заряд определяется только концентрацией ионизованных доноров и уравнение Пуассона для электрического поля упрощается и принимает вид:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q N_D}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (3.69)$$

с граничными условиями

$$E(0) = 0, \quad \varphi(\ell) = \varphi_s, \quad (3.70)$$

Краевая задача (3.69), (3.70) имеет аналитическое решение:

$$\varphi(x) - \varphi_s = \frac{k_B T}{q} \cdot \frac{\ell^2 - x^2}{(2L_D)^2}, \quad (3.71)$$

где φ_s – потенциал на поверхности зерна; L_D – длина экранирования Дебая:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot k_B T}{q^2 N_D}}.$$

Из уравнения (3.71) следует, что для малых размеров зерен ($\ell < 2L_D$) тепловая энергия электронов значительно превышает величину потенциального барьера на поверхности зерна и изгибом зон $u_s = (\varphi_s - \varphi_0)$ можно пренебречь:

$$\frac{k_B T}{q} \gg u_s, \quad \varphi(x) \approx \varphi_s = \text{const},$$

где φ_0 – потенциал в центре зерна.

Поэтому в условиях термодинамического равновесия ($J_n \equiv 0$) распределение концентрации электронов в объеме зерна можно считать равномерным:

$$n_s \sim \exp\left(\frac{q \varphi_s}{k_B T}\right) \approx n = \text{const}$$

На рис. 3.15 представлена зависимость величины изгиба зон u_s от относительного размера зерна $2\ell/L_D$, рассчитанная для различных температур (рис. 3.15а) и интенсивностей освещения (рис. 3.15б). Проведенные численные оценки показывают, что концентрация доноров в исследуемых образцах оксида цинка составляет $N_D \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (глава 4, рис. 4.2), а длина экранирования Дебая

$L_D \approx 50$ nm при рабочей температуре 300 °C. Для поликристаллических образцов с размерами зерен $\ell \approx 330$ nm (глава 2), отожженных при 400 °C, соотношение $\ell/(2L_D) \approx 3,3$, при этом изгиб зон как в темноте, так и при освещении меньше тепловой энергии носителей заряда

$$\frac{q u_s}{k_B T} < 0,2$$

что позволяет использовать приближение плоских зон для расчета фотоэлектрических свойств поликристаллического слоя ZnO.

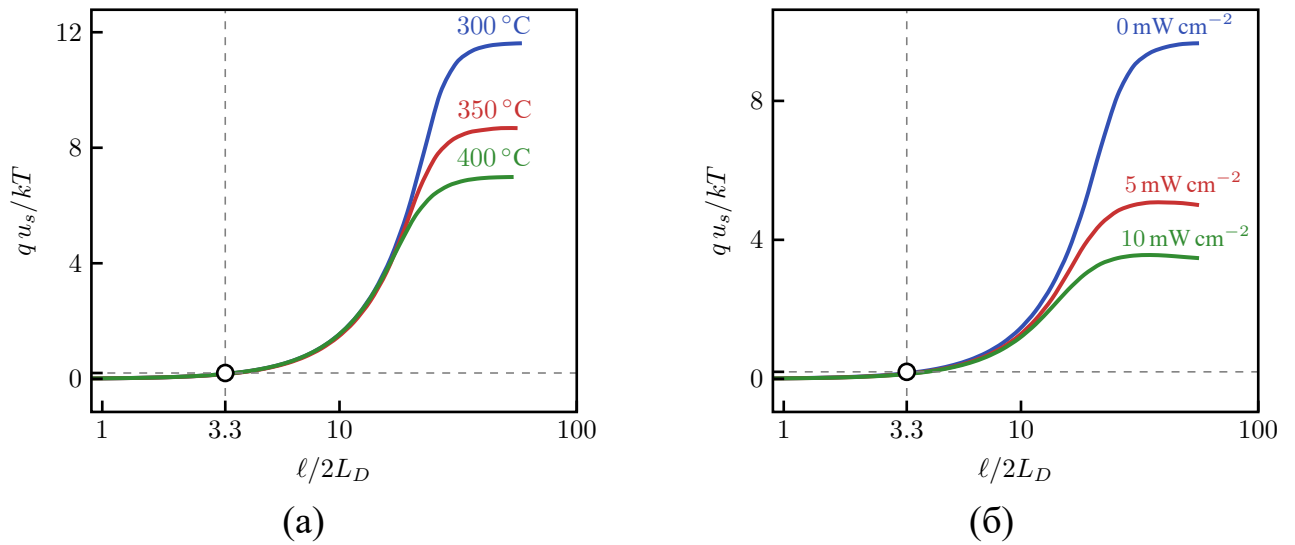


Рисунок 3.15 – Влияние температуры (а) и освещения (б) на величину изгиба зон при различном размере зерна поликристаллического образца ZnO

Структура межзеренных границ (угол разориентации, плотность дефектов и т.д.) контролировалась процессами синтеза и/или отжига образцов, поэтому подвижность носителей считалась постоянной $\mu = \text{const}$. Поэтому проводимость сенсоров с фиксированной геометрией контактов и толщиной активного слоя определяется только концентрацией носителей заряда:

$$G \propto n \quad (3.72)$$

Частицы донорного газа (например, H₂, CO, спирты, кетоны, альдегиды и т.д.) и кислорода (акцепторный газ) адсорбируются на разные типы невзаимодействующих центров, которые пространственно разделены на поверхности вюрцита ZnO: кислород адсорбируется преимущественно на дефектах структуры – кисло-

родных вакансиях (V_O) или на катионах цинка (Zn_{Zn}), а донорные газы адсорбируются на регулярных ионах кислорода решетки (O_O).

В темноте (термодинамическое равновесие) концентрации ионизованных поверхностных донорных и акцепторных центров для полупроводника n-типа проводимости ($n \gg p$):

$$N_d^+ = N_s \frac{\theta_d \cdot (n_d \cdot \tau_p + p \cdot \tau_n)}{\tau_p \cdot (n + n_d \cdot \theta_d) + \tau_n \cdot (p_d + p \cdot \theta_d)} \approx N_s \frac{n_d \cdot \theta_d}{n + n_d \cdot \theta_d}, \quad (3.73)$$

$$N_a^- = N_s \frac{\theta_a \cdot (n \cdot \tau_p + p_a \cdot \tau_n)}{\tau_p \cdot (n \cdot \theta_a + n_a) + \tau_n \cdot (p + p_a \cdot \theta_a)} \approx N_s \frac{n \cdot \theta_a}{n \cdot \theta_a + n_a}, \quad (3.74)$$

где θ_d и θ_a – степень заполнения поверхности адсорбированными частицами газа донорного типа и кислорода, соответственно:

$$\theta_d = \frac{\kappa_d \cdot C_{\text{donor}}}{\kappa_d \cdot C_{\text{donor}} + 1}, \quad \theta_a = \frac{\kappa_a \cdot C_{\text{ox}}}{\kappa_a \cdot C_{\text{ox}} + 1},$$

C_{donor} и C_{ox} – концентрация донорного газа и кислорода в окружающей среде.

Условие электронейтральности зерна в отсутствие изгиба зон существенно упрощается:

$$N_D \cdot 2\ell + (N_d^+ - N_a^-) = 0, \quad (3.75)$$

Из выражений (3.73), (3.74) и (3.75) следует аналитическое соотношение, позволяющее определять темновую концентрацию электронов в зерне при различной концентрации донорного газа, рабочей температуре, размере зерна, параметрах материала:

$$\frac{1}{\delta} + \frac{n_d \cdot \theta_d}{n + n_d \cdot \theta_d} - \frac{n \cdot \theta_a}{n \cdot \theta_a + n_a} = 0. \quad (3.76)$$

где δ – параметр, характеризующий дисперсность поликристаллического слоя:

$$\delta = \frac{N_s}{N_D \cdot 2\ell}.$$

Темновой отклик полупроводникового датчика на воздействие пробы, содержащей донорный газ, с учетом (3.72):

$$S_{\text{gas}} = \frac{n - n_0}{n_0},$$

где n – концентрация электронов при экспозиции в пробе, содержащей кислород

и газ донорного типа (этанол, изопропанол, ацетон); n_0 – темновая концентрация электронов в зерне в атмосфере газа акцепторного типа (кислорода).

Следует отметить, что темновая концентрация электронов (следовательно, и проводимость) в кислородсодержащей атмосфере зависит от давления (концентрации) кислорода и рабочей температуры:

$$n_0 = \frac{n_a}{\theta_a \cdot (\delta - 1)} \quad (3.77)$$

Высокий коэффициент поглощения прямозонного полупроводника ZnO в УФ-диапазоне обеспечивает глубину проникновения излучения, сопоставимую с размером зерна ($\alpha \ell \ll 1$), поэтому в первом приближении поглощение считается объемно-равномерным.

$$F_0 \cdot \left(e^{-\alpha(\ell-x)} + e^{-\alpha(\ell+x)} \right) \approx 2F_0 \quad (3.78)$$

В условиях низкого уровня освещения, когда сохраняется условие полного обеднения ($n, p \ll N_D$), баланс между скоростью оптической генерации и рекомбинации на поверхности зерна запишется в виде:

$$2F_0 = (\gamma_d + \gamma_a) \cdot (np - n_i^2). \quad (3.79)$$

Для определения концентрации носителей заряда необходимо решать систему нелинейных алгебраических уравнений (3.76) и (3.79) относительно неизвестных n и p , что является нетривиальной задачей, которую, как правило, решают численными методами.

Для получения аналитических соотношений рассмотрим важный частный случай влияния адсорбции кислорода (акцепторный газ) на фотопроводимость поликристаллических образцов с полностью обедненными зернами.

В кислородсодержащей атмосфере на поверхности зерна поликристаллического слоя адсорбированные частицы кислорода индуцируют уровни рекомбинации акцепторного типа в верхней половине запрещенной зоны материала (ZnO). Концентрация поверхностных рекомбинационных уровней определяется адсорбционно-десорбционным равновесием на поверхности полупроводника:

$$\kappa_a C_a \cdot (N_s - N_a^0 - N_a^-) = N_a^0, \quad (3.80)$$

По данным ряда работ, поверхностный акцепторный уровень кислорода лежит в верхней половине запрещенной зоны ZnO, поэтому тепловой генерацией дырок с уровня кислорода в валентную зону можно пренебречь. Тогда условие стационарности процесса перезарядки рекомбинационных центров кислорода на поверхности можно записать в виде:

$$\frac{n}{\tau_n} \cdot N_a^0 = \left(\frac{n_a}{\tau_n} + \frac{p}{\tau_p} \right) \cdot N_a^- . \quad (3.81)$$

Отрицательно заряженные центры кислорода являются притягивающими центрами для дырок из-за сильного кулоновского притяжения. Сечение захвата дырки притягивающими центрами кислорода может на порядки величины превосходить сечение захвата нейтральных центров или вероятность излучательной межзонной рекомбинации. В условиях малой интенсивности освещения количество фотогенерируемых дырок существенно ниже, чем количество отрицательно заряженных центров кислорода. Поэтому можно полагать, что все фотоиндуцированные дырки рекомбинируют на акцепторных центрах кислорода:

$$2F_0 \cdot 2\ell = \frac{p}{\tau_p} \cdot \frac{N_a^-}{N_s} \cdot 2\ell \quad (3.82)$$

Физически данное соотношение означает, что все фотогенерированные дырки в объеме зерна рекомбинируют через поверхностные акцепторные центры кислорода. Из соотношений (3.80), (3.81) и (3.82) можно получить выражение для концентрации отрицательно заряженной формы кислорода:

$$N_a^- = N_s \cdot \frac{n \cdot \theta_a - n_{\text{photo}}}{n \cdot \theta_a + n_a}, \quad (3.83)$$

где n_{photo} – параметр, характеризующий фотоиндуцированную концентрацию основных носителей заряда (электронов):

$$n_{\text{photo}} = 2F_0 \cdot \tau_n,$$

Условие электронейтральности зерна в атмосфере кислорода при освещении:

$$N_D \cdot 2\ell - N_a^- = 0. \quad (3.84)$$

С учетом (3.83) уравнение (3.84) перепишется в виде:

$$\frac{1}{\delta} - \frac{n \cdot \theta_a - n_{\text{photo}}}{n \cdot \theta_a + n_a} = 0$$

откуда можно определить концентрацию неравновесных носителей заряда, а следовательно, и фотопроводимость материала образца:

$$n = \frac{n_a + \delta \cdot n_{\text{photo}}}{\theta_a \cdot (\delta - 1)} \quad (3.85)$$

Фотоотклик образца рассчитывался как относительное изменение концентрации электронов при освещении:

$$S_{\text{photo}} = \frac{n - n_0}{n_0} = \delta \cdot \frac{2F_0 \cdot \tau_n}{n_a}, \quad (3.86)$$

где n – концентрация электронов в объеме зерна при его освещении в кислородсодержащей среде.

Таким образом, в рамках модели плоских зон получены аналитические выражения, связывающие темновой и фотоотклик с измеряемыми физическими величинами. Модель плоских зон является частным случаем, но ее параметры служат хорошим начальным приближением для более общей модели фотопроводимости, представленной в данной главе.

Основные результаты и выводы

1. Разработана стационарная физико-математическая модель электронных и адсорбционных процессов в поликристаллических слоях широкозонных полупроводников. В рамках одномерного приближения описана взаимосвязь размера зерен, уровня легирования материала, интенсивности оптического возбуждения и параметров рекомбинации носителей заряда через объемные и поверхностные центры, определяемая изменением плотности поверхностных состояний в различных газовых средах.

2. С помощью предложенной модели проведен анализ влияния давления кислорода, размера зерна, рабочей температуры, концентрации доноров и акцепторов в объеме, степени компенсации и адсорбции донорного газа на распределение потенциала и носителей в зерне. Показано, что при уменьшении размера зерна до ~ 100 nm зерно полностью обеднено носителями, что приводит к снижению изгиба зон. Предложенная модель позволяет количественно прогнозировать фотопроводимость поликристаллических слоев ZnO при различной интенсивности освещения, составе газовой среды (акцепторные и донорные газы), рабочей температуре, размере зерен и концентрации примесей в объеме.

3. В приближении полного обеднения зерен монополярного полупроводника n-типа проводимости построена математическая модель фото- и газочувствительности широкозонных полупроводниковых образцов. В рамках упрощенной модели получены аналитические выражения, описывающие концентрационную зависимость темнового отклика сенсора на воздействие газа донорного типа, а также зависимость фотоотклика резистора от интенсивности освещения в кислородсодержащей среде.

4. Теоретически обоснован эффект фотостимулированной инверсии типа отклика сенсора на основе ZnO к газам донорного типа. Показано, что при малых интенсивностях освещения квазиуровень Ферми лежит ниже примесного уровня адсорбированного газа, и уровень играет роль ловушки, что приводит к увеличению проводимости. При превышении пороговой интенсивности I_{inv} квазиуровень Ферми лежит выше примесного уровня и уровень становится центром рекомбинации, что приводит к уменьшению проводимости.

Глава 4 Газочувствительные характеристики сенсорных структур на основе пористых слоев ZnO в темноте

В главе представлены результаты исследований проводимости резистивных структур на основе слоев ZnO в кислородсодержащей атмосфере, приведены характеристики темнового отклика сенсорных структур при различных концентрациях газов донорного типа (пары этанола, изопропанола, ацетона и воды) и рабочей температуре, а также предложена методика оценки энергетических параметров адсорбционных центров оксида цинка, основанная на анализе сенсорного отклика и уравнениях модели полностью обедненных зерен газочувствительных слоев (глава 3).

Результаты главы опубликованы в работах [17, 19, 22, 209–215].

4.1 Электропроводность резистивных структур на основе ZnO в кислородсодержащей атмосфере

Исследование влияния давления кислорода и температуры на проводимость ZnO необходимо для установления базовых электрофизических параметров материала (например, концентрации доноров), которые определяют его газочувствительные и фотоэлектрические свойства.

Исследовалось влияние парциального давления кислорода на проводимость ZnO. Образец помещался в вакуумную камеру (глава 2, рис. 2.3), оснащенную датчиком давления (ITR-90, «Leybold», Германия). Светодиод монтировался на охлаждаемом теплоотводе с водяным охлаждением для стабилизации теплового режима при различной мощности излучения. Откачка вакуумной камеры осуществлялась двухступенчатой системой, состоящей из форвакуумного и турбомолекулярного насосов.

Напуск чистого кислорода (99 %) в вакуумную камеру приводил к обратимому изменению проводимости образцов оксида цинка (рис. 4.1). При напуске кислорода проводимость образца снижалась, а при откачке – восстанавливалась до исходного уровня. Напуск кислорода производился при давлении кислородсодержащей среды 10^{-6} mbar.

Характер обратимого изменения проводимости образцов согласуется с общепринятыми представлениями о природе n-типа проводимости исследуемых слоев ZnO. Обратимость процесса подтверждает физическую природу взаимодействия: десорбция кислорода с центров адсорбции уменьшает концентрацию акцепторных центров на поверхности, что снижает количество захваченных электронов и, следовательно, приводит к увеличению проводимости.

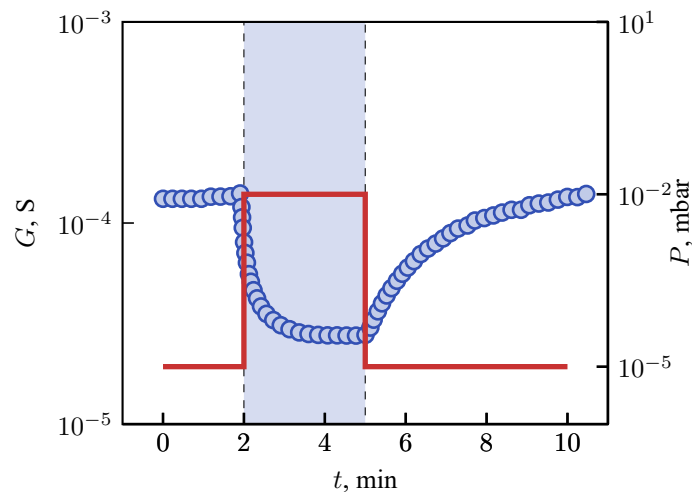


Рисунок 4.1 – Влияние давления кислорода на проводимость слоев ZnO

Для измерений стационарной зависимости проводимости образца от парциального давления кислорода $P_{\text{ок}}$ вакуумная камера откачивалась до заданного давления, после чего клапан камеры перекрывался и образец оставляли до стабилизации уровня проводимости. Это позволило исключить влияние потоков в вакуумной системе на рабочую температуру образца ZnO и установление адсорбционно-десорбционного равновесия, обеспечивая корректность экспериментальных результатов для сравнения фотоотклика в различных условиях.

Для уточнения характера зависимости в промежуточной области режимов работы форвакуумного и турбомолекулярного насосов после достижения минимального давления в систему с помощью регулятора массового расхода напускался чистый кислород с расходом от 10 sccm до 300 sccm.

На рис. 4.2 приведены результаты эксперимента и расчета по модели, предложенной в главе 3. Адекватность модели подтверждается значением коэффициента детерминации $R^2 = 0,96$.

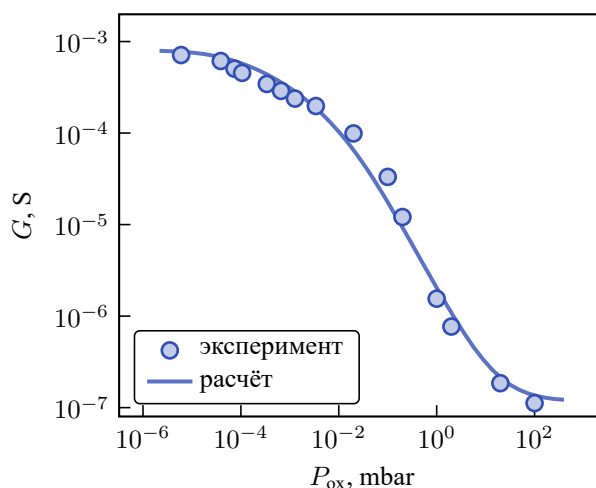


Рисунок 4.2 – Экспериментальная (маркеры) и теоретическая (сплошная линия) зависимость проводимости слоев ZnO от давления кислорода

Результаты показывают, что проводимость изменяется на четыре порядка в диапазоне парциальных давлений кислорода от 10^2 mbar до 10^{-6} mbar.

В кислородсодержащей атмосфере из-за адсорбции кислорода на поверхности оксида цинка образуются центры акцепторного типа, что приводит к локализации на них электронов из объема зерен. С увеличением уровня вакуума содержание кислорода в вакуумной камере уменьшается, и, как следствие, уменьшается степень заполнения кислородом адсорбционных центров. При этом количество локализованных электронов на заполненных кислородом центрах также уменьшается, а проводимость увеличивается. В пределе низких давлений концентрация электронов становится равной концентрации ионизованных доноров в материале зерна слоя ZnO. Из анализа экспериментальной зависимости проводимости ZnO от давления кислорода для слоев с известной геометрией (глава 2) была оценена концентрация доноров в материале слоя $N_D^+ \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Для исследования температурных зависимостей проводимости слоев ZnO в кислородсодержащей среде измерения проводились в диапазоне от 50°C до 400°C с шагом 25°C в потоке сухого воздуха ($100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

На рис. 4.3а представлена стационарная температурная зависимость проводимости образца ZnO (скорость развертки $0,4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). На рис. 4.3б представлены температурные зависимости проводимости образца при скорости развертки $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, измеренные последовательно.

Зависимость имела нелинейный, немонотонный характер с локальным минимумом в области 250°C .

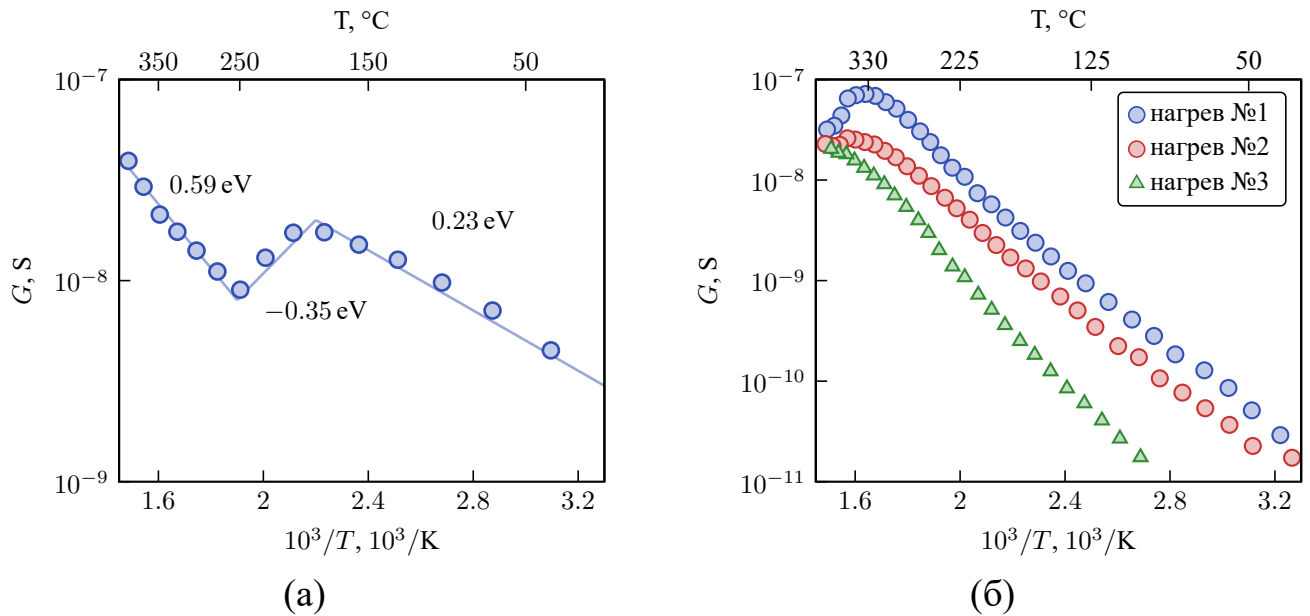


Рисунок 4.3 – Стационарная температурная зависимость образца в сухом воздухе (а) и результаты последовательных измерений динамической температурной зависимости при скорости $1\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (б)

На вид температурных зависимостей влияла предыстория их измерений и скорость развертки. Увеличение скорости развертки приводило к уменьшению области нелинейности и исчезновению локального минимума (рис. 4.4б).

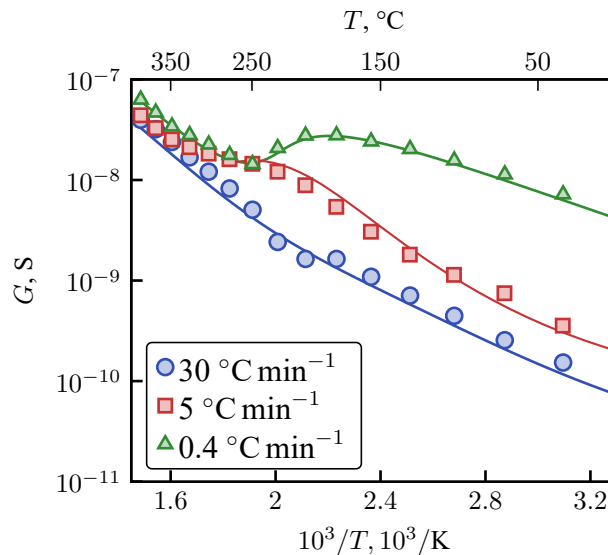


Рисунок 4.4 – Экспериментальные (маркеры) и теоретические (сплошные линии) температурные зависимости проводимости ZnO в сухом воздухе, измеренные с различной скоростью развертки температуры

При увеличении скорости развертки с $0,4 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ до $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ температурная зависимость оставалась нелинейной, однако становилась более монотонной, исчезал участок с отрицательной дифференциальной проводимостью. При измерениях с более высокой скоростью развертки, равной $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, зависимость становилась монотонной как при нагреве, так и при охлаждении.

При высокой скорости развертки время релаксации, необходимое для заполнения поверхности атомарной формой кислорода, значительно превышает продолжительность эксперимента. В результате на поверхности слоев оксида цинка могут возникать «замороженные» состояния атомарной формы кислорода. Это подтверждается также наблюдаемым снижением проводимости при комнатной температуре после «быстрого» охлаждения образцов.

В таблице 4.1 приведены параметры модели, использованные при аппроксимации экспериментальных данных.

Таблица 4.1 – Параметры модели, используемые при аппроксимации экспериментальных данных

Наименование	Значение	Единица измерения
Плотность центров адсорбции N_s	10^{14}	cm^{-2}
Характерный размер зерна 2ℓ	250	nm
Концентрация доноров в объеме N_D	$5 \cdot 10^{16}$	cm^{-3}
Глубина залегания доноров в объеме E_D	0,14	eV
Эффективная масса электрона m_e^*	$0,24m_0$	—
Эффективная масса дырки m_h^*	$0,59m_0$	—
Коэффициент поглощения α	10^4	cm^{-1}
Парциальное давление кислорода $P_{\text{ок}}$	21180	Pa
Эффективное сечение рекомбинации σ_r	0,1	nm^2
Ширина запрещенной зоны E_g	3,4	eV
Диэлектрическая проницаемость ϵ	8,5	—
Температура газа T_{gas}	30	$^{\circ}\text{C}$

Полученные параметры модели (табл. 4.1) используются в следующих разделах для анализа газочувствительных свойств и фотоотклика.

4.2 Электрофизические свойства слоев ZnO в атмосфере донорных газов и паров воды

Для исследования газочувствительных свойств слоев ZnO пробы, содержащие пары органических веществ, напускались в измерительную камеру до достижения стационарного уровня проводимости. Затем камера продувалась чистым сухим воздухом до восстановления проводимости образца до первоначального уровня в атмосфере сухого воздуха.

Напуск паров органических веществ в рабочую камеру приводил к обратимому увеличению проводимости слоя ZnO. После прекращения воздействия газовой пробы и продувки измерительной камеры сухим воздухом проводимость слоев ZnO восстанавливалась до исходного уровня. Динамика изменения отклика при ступенчатом увеличении концентрации паров этанола, изопропанола и ацетона представлена на рис. 4.5 – 4.7. Повышение концентрации анализируемых газов приводило к увеличению отклика образца.

Измерения концентрационных зависимостей отклика образцов из различных серий проводились при рабочей температуре 350 °C в диапазоне концентраций проб от 150 ppm до 10000 ppm. Концентрационные зависимости для всех газовых проб имели нелинейный характер с тенденцией к насыщению в области высоких концентраций.

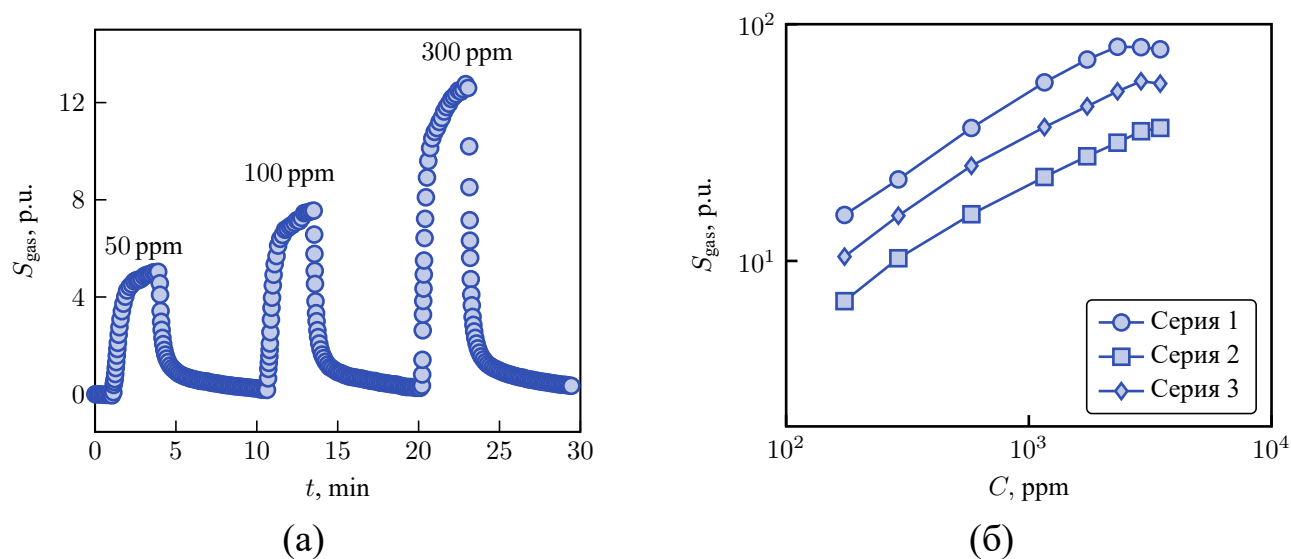
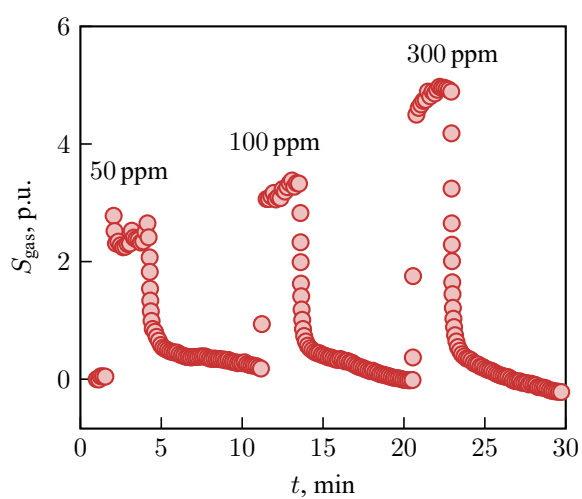
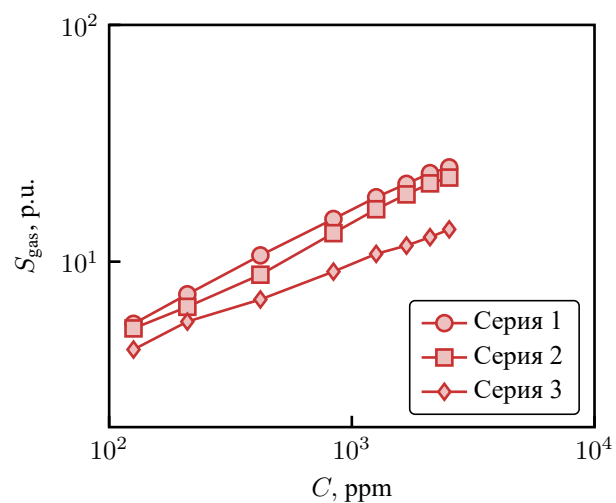


Рисунок 4.5 – Влияние паров этанола на газочувствительные свойства образцов ZnO

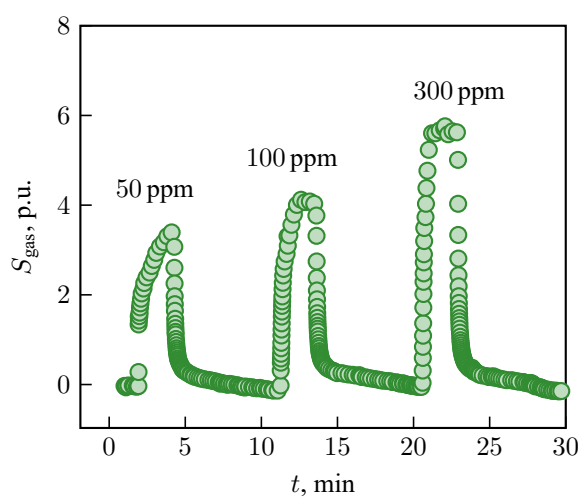


(a)

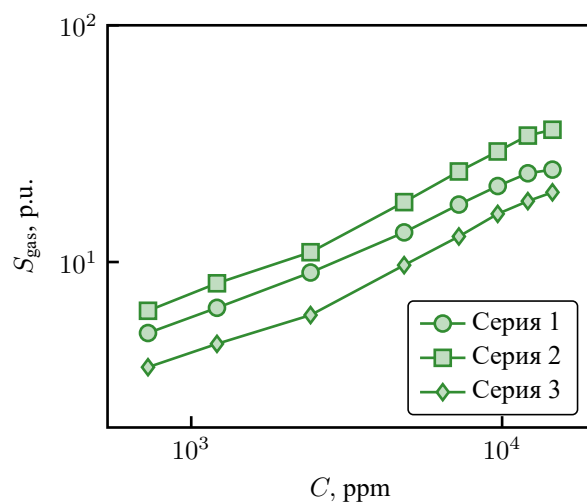


(б)

Рисунок 4.6 – Влияние паров изопропанола на газочувствительные свойства образцов ZnO



(a)



(б)

Рисунок 4.7 – Влияние паров ацетона на газочувствительные свойства образцов ZnO

Сравнительные концентрационные зависимости отклика для одного образца представлены на рис. 4.8.

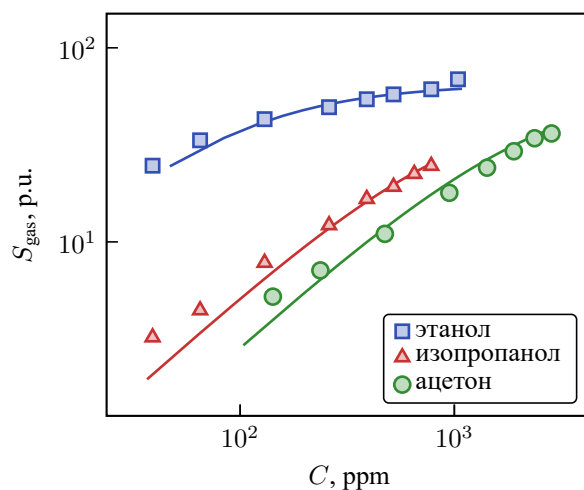


Рисунок 4.8 – Концентрационные зависимости отклика слоев ZnO к парам органических веществ при 350 °С

На рис. 4.9 представлена динамика отклика образца ZnO к парам этанола при различных рабочих температурах. Отклик возрастал при повышении температуры от 150 °С до 350 °С, а затем снижался, что указывает на наличие оптимальной рабочей температуры, при которой достигается максимальный отклик.

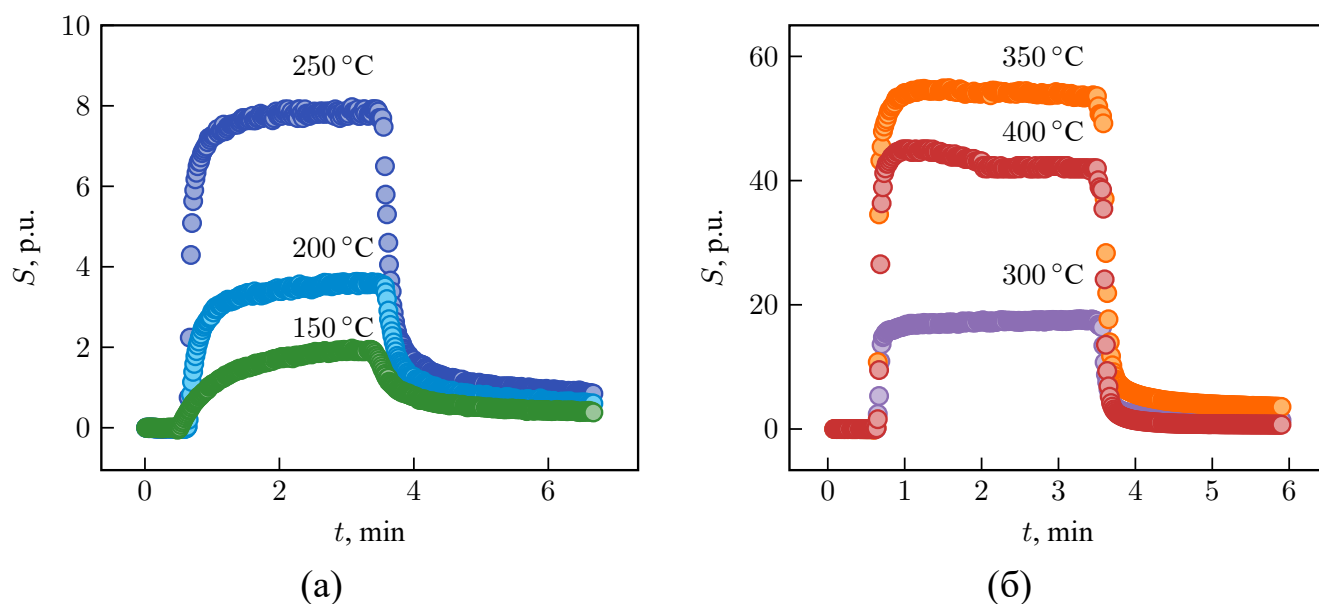


Рисунок 4.9 – Динамика отклика образца при воздействии 1000 ppm этанола при различной рабочей температуре

На рис. 4.10 представлены температурные зависимости отклика образца ZnO на воздействие 1000 ppm этанола, изопропанола и ацетона.

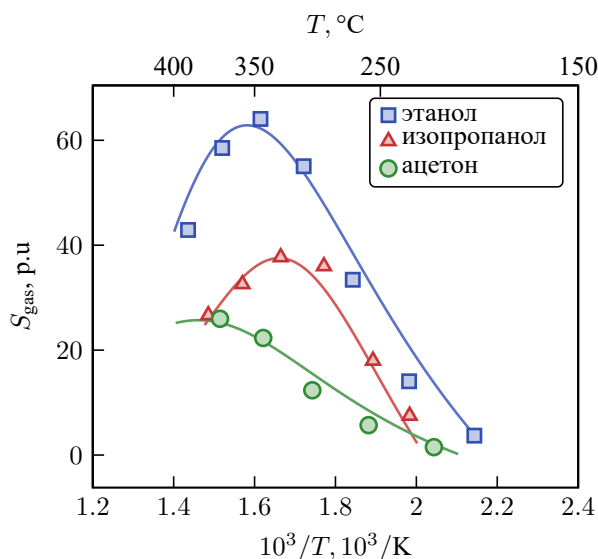


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость отклика образца к 1000 ppm этанола, изопропанола и ацетона

(эксперимент – маркеры, расчет – сплошные линии)

На температурных зависимостях отклика (рис. 4.10) наблюдается выраженный максимум, положение которого зависит от природы газа. Для этанола и изопропанола максимум находится при 350 °С, тогда как для ацетона он смещен в область более высоких температур (≈ 400 °С). Такое различие обусловлено разными значениями теплот десорбции и глубин залегания примесных уровней, индуцированных адсорбированными частицами этих веществ. Наличие максимума подтверждает термоактивационный характер адсорбционно-десорбционных процессов, определяющих отклик сенсора.

На рис. 4.11 представлена динамика проводимости слоев ZnO при ступенчатом воздействии паров этанола, изопропанола и ацетона при температуре 30 °С. Характерное время установления стационарного значения проводимости составляло $\tau_{90} \approx 1$ min.

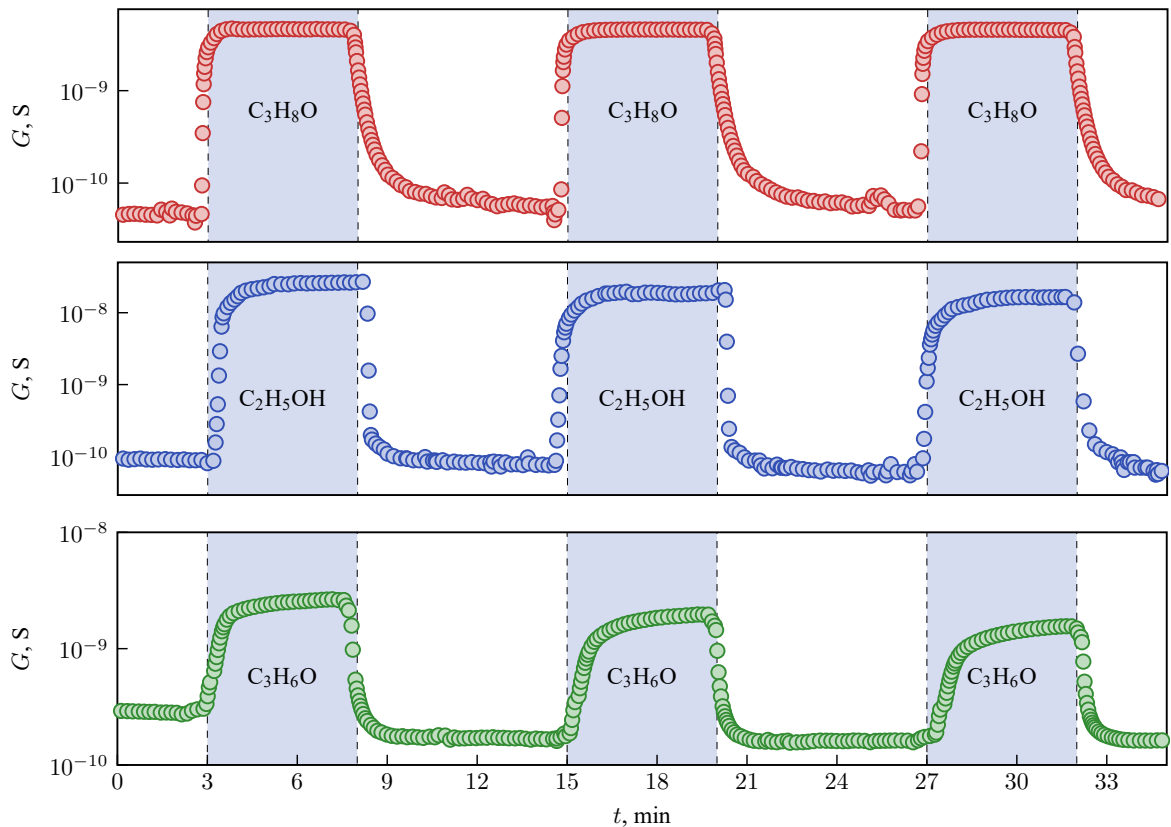


Рисунок 4.11 – Динамика отклика образца ZnO к донорным газам (1000 ppm) при температуре 30 °C

Поскольку в реальных условиях важным фактором является влажность воздуха, были проведены эксперименты по воздействию паров воды на проводимость слоев оксида цинка при температуре 30 °C.

На рис. 4.12 представлена динамика изменения проводимости слоя оксида цинка при последовательных напусках паров воды RH = 50 % с последующей продувкой измерительной камеры сухим воздухом. При напуске паров воды наблюдалось воспроизводимое увеличение проводимости образцов, при этом отклик составлял $\approx 10^2$.

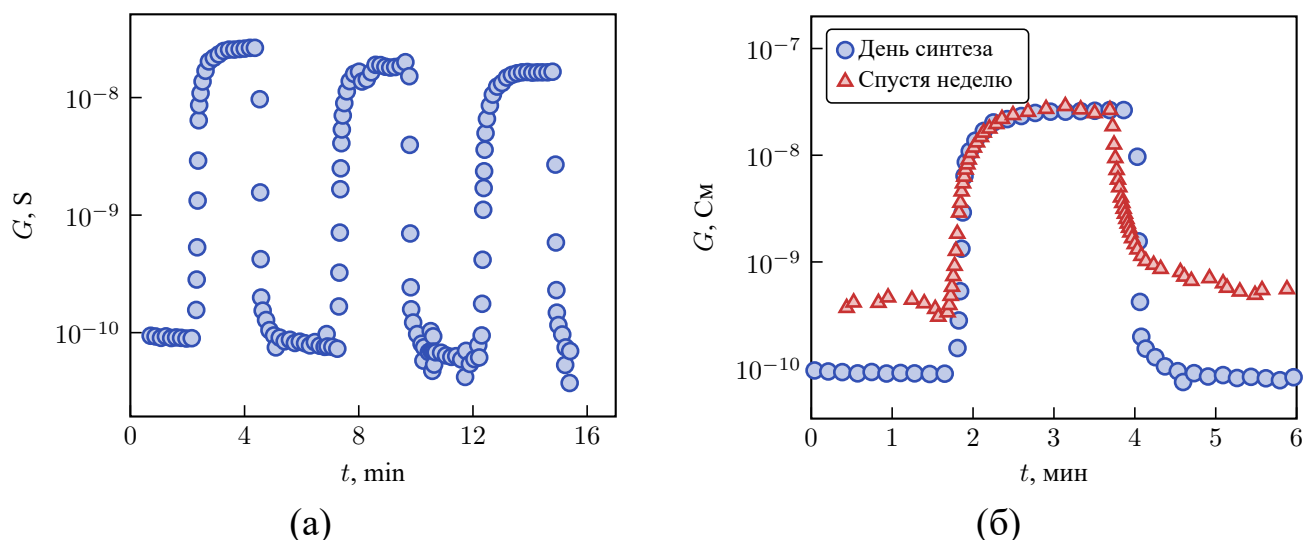


Рисунок 4.12 – Влияние паров воды на проводимость образца ZnO (RH = 50 %):
(а) – в день синтеза; (б) – через неделю после синтеза

Высокая чувствительность к парам воды наблюдалась в нескольких сериях независимых измерений: при повторных измерениях через 7 дней значение проводимости образцов в присутствии паров воды сохранялось и составляло порядка 10^{-8} S. При этом проводимость образца в сухом воздухе увеличивалась с 10^{-10} S до $4 \cdot 10^{-10}$ S (рис. 4.12 б). Это, вероятно, обусловлено образованием ОН-групп, которые, наряду с кислородными вакансиями, действуют как донорные центры [216].

Проводились серии последовательных напусков газовых проб, содержащих пары воды. На рис. 4.13а представлена динамика изменения проводимости образцов при ступенчатом повышении концентрации паров воды. Проводимость слоев изменялась на 3 порядка величины в диапазоне влажности RH от 10 % до 70 %. Последовательные напуски паров (RH = 50 %) с продувкой измерительной камеры сухим воздухом приводили к смещению базовой линии проводимости образцов на воздухе (рис. 4.13б).

Зависимость отклика образцов ZnO от количества напусков N при воздействии влажности RH = 50 % показана на рис. 4.14а. После 6 циклов проводимость в сухом воздухе стабилизируется. Времена отклика (≈ 30 s) и восстановления (≈ 40 s) слабо зависят от номера цикла (рис. 4.14б).

Наблюдается характерная эволюция отклика с увеличением числа циклов. Полученные данные позволяют заключить, что наблюдаемая зависимость отклика от числа циклов может быть связана с конечной сорбционной емкостью пористого слоя.

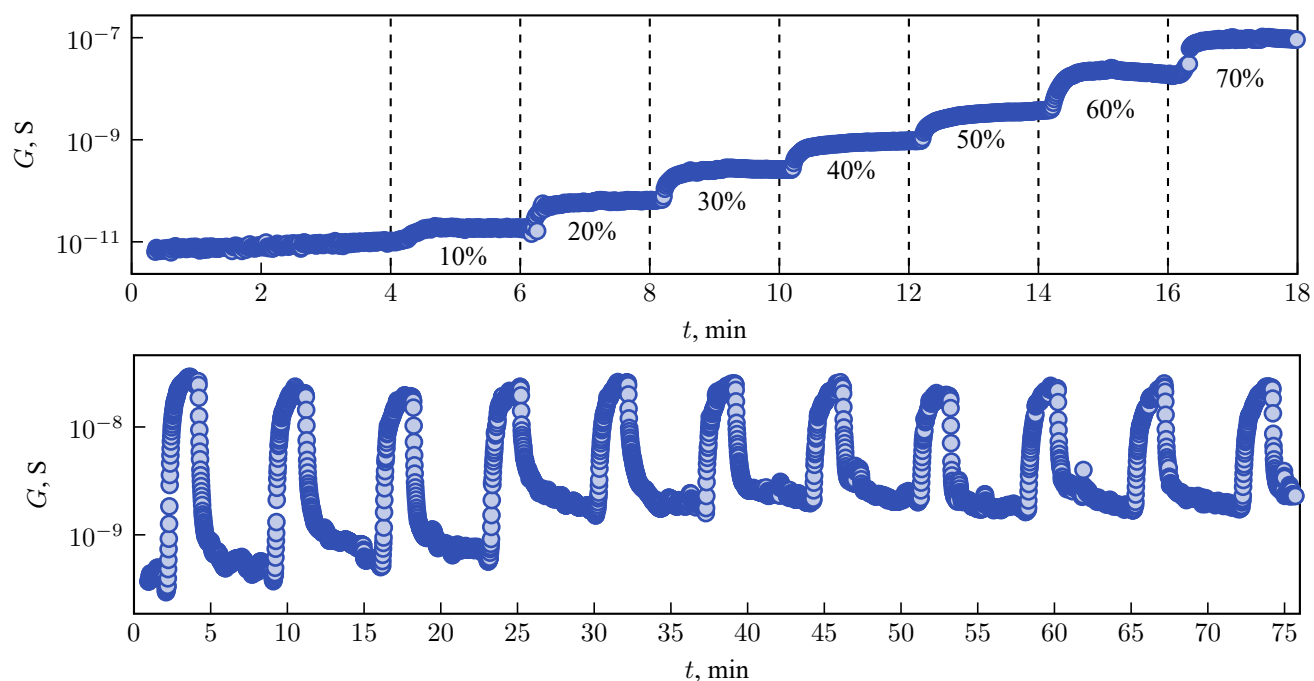


Рисунок 4.13 – Влияние влажности на проводимость слоев ZnO:

(а) – ступенчатое повышение влажности; (б) – ступенчатый напуск RH = 50 % с последующей продувкой сухим воздухом

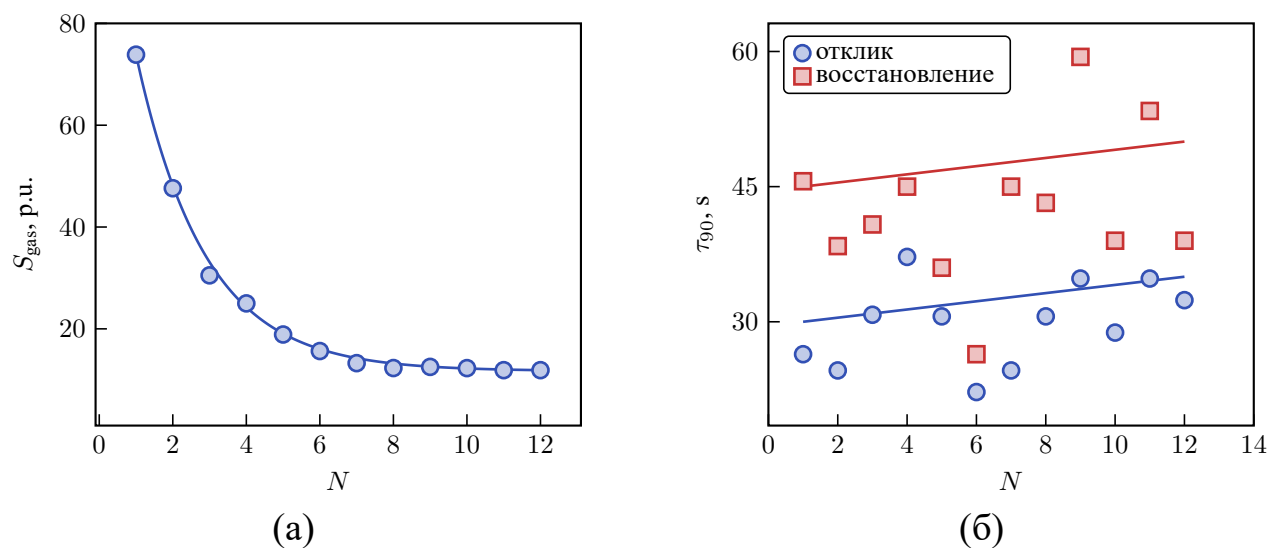


Рисунок 4.14 – Влияние циклического воздействия влажного воздуха RH = 50 % на отклик (а) и время восстановления (б) образцов ZnO

Начальный рост проводимости соответствует этапу заполнения доступных адсорбционных центров и пор, а последующая стабилизация сигнала – выходу системы в режим, при котором количество адсорбируемых и десорбируемых в цикле молекул воды становится постоянным. Это свидетельствует о важной роли не только поверхностной адсорбции, но и конденсации воды в пористой структуре ZnO в формировании сенсорного отклика слоя на влагу.

Концентрационная зависимость отклика, представленная на рис. 4.15, измерялась в серии последовательных экспериментов путем ступенчатого повышения ($RH \uparrow$), а затем снижения ($RH \downarrow$) концентрации паров воды.

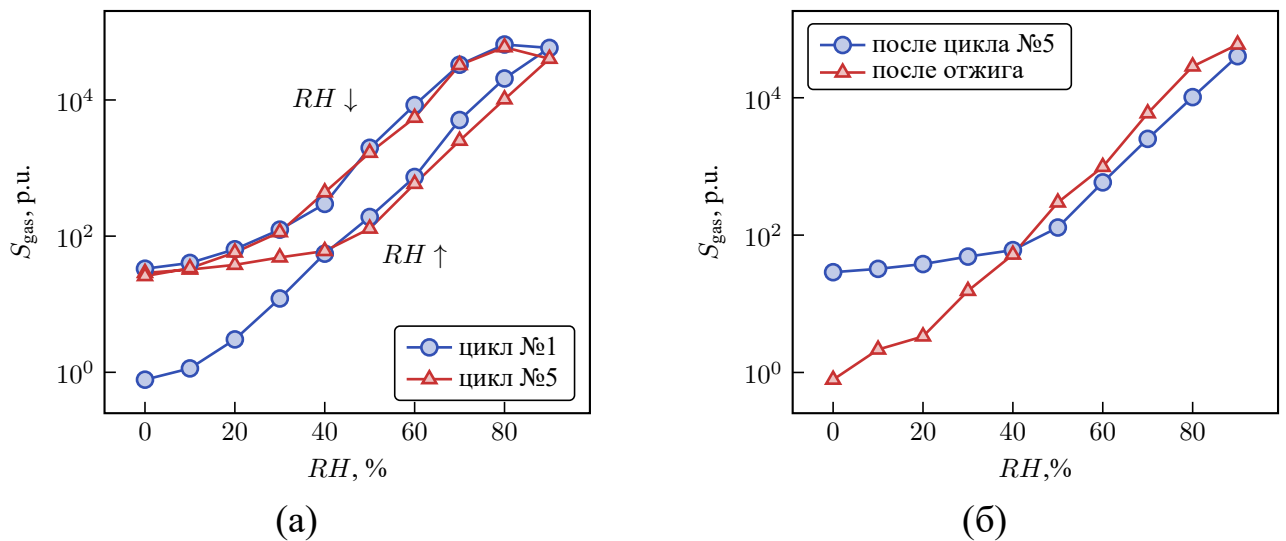


Рисунок 4.15 – Зависимость отклика образца при циклическом изменении влажности (а) и концентрационная зависимость отклика, измеренная до и после 30-минутного отжига при 400 °С (б)

Исходя из предположения о накоплении ОН-групп на поверхности, была проведена термообработка образцов при 400 °С в течение 30 min. В результате этого процесса проводимость пленки при комнатной температуре снизилась до $\approx 10^{-11}$ S. После термообработки концентрационная зависимость отклика материала на пары воды восстанавливалась (рис. 4.15 б).

Тип зависимости, представленный на рис. 4.15, характерен для изотерм адсорбции при капиллярной конденсации и свойственен мелкодисперсным мезопористым материалам [19, 217].

Предполагается, что наблюдаемая петля гистерезиса на рис. 4.15а может быть обусловлена процессом капиллярной конденсации паров воды в межзеренном пространстве поликристаллических слоев оксида цинка.

Для восстановления исходных характеристик сенсора при повторных измерениях был проведен 30-минутный отжиг образца при температуре 400 °С. Согласно экспериментальным данным, предварительный нагрев позволяет полностью восстановить первоначальную концентрационную зависимость отклика (рис. 4.15 б). Вероятно, это связано с дегидроксилированием поверхности зерен оксида цинка и удалением молекул воды, адсорбированных на поверхности и в межкристаллитном пространстве слоя ZnO.

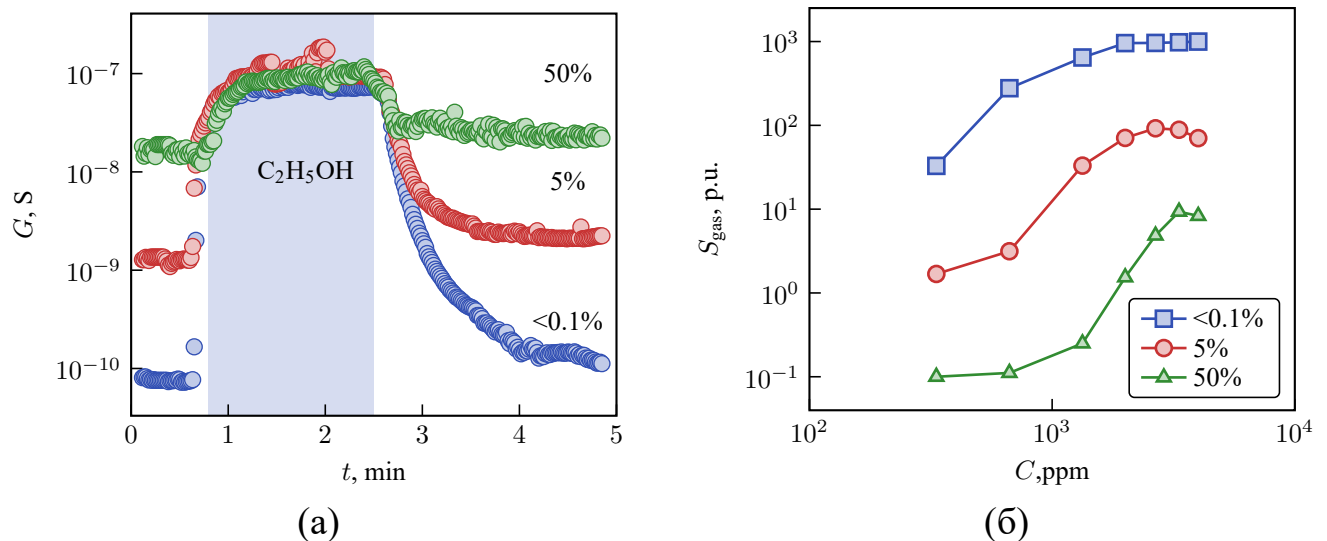
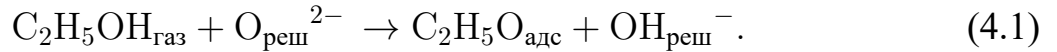


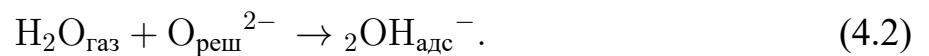
Рисунок 4.16 – Влияние влажности на проводимость слоев ZnO в газовой пробе, содержащей 1000 ppm этанола, (а) и концентрационная зависимость отклика к этанолу при различной влажности (б)

Анализ данных, представленных на рис. 4.16а, показывает, что стационарное значение проводимости образца при воздействии 1000 ppm этанола не изменяется в зависимости от уровня влажности. На рис. 4.16б представлены концентрационные зависимости сенсорного отклика образцов к парам этанола, измеренные в атмосферах сухого и влажного воздуха. Наибольшая чувствительность наблюдается в сухом воздухе: проводимость образцов возрастает примерно на два порядка величины, что соответствует отклику $S_{gas} \approx 10^3$. Присутствие даже небольшого количества водяного пара ($RH = 5\%$) приводит к снижению отклика к этанолу во всем исследованном диапазоне концентраций, что объясняется смещением базового уровня проводимости образца вследствие предварительной адсорбции воды.

Механизм воздействия влажности на отклик к этанолу можно объяснить, рассматривая конкуренцию за общие центры адсорбции на поверхности ZnO [218]. Согласно данным [219], при комнатной температуре этанол диссоциативно адсорбируется на поверхности оксида цинка с участием кислородных вакансий или ионов решетки. Авторы предлагают следующий механизм:



Аналогичным образом вода диссоциативно адсорбируется на тех же анионных центрах, что подтверждено расчетами [149]:



Адсорбция воды приводит к образованию поверхностных OH-групп, что блокирует центры, доступные для адсорбции этанола. Этим объясняется снижение отклика к этанолу во влажной атмосфере, наблюдаемое в настоящей работе (рис. 4.16).

4.3 Методика оценки энергетических параметров адсорбционных центров ZnO на основе анализа отклика сенсоров на газы донорного типа

Выражения, полученные в разделе 3.4, позволяют связать измеряемые в эксперименте величины (отклик, проводимость) с фундаментальными параметрами адсорбционных центров – глубиной залегания примесных уровней и теплотой десорбции.

Оценка параметров акцепторного центра кислорода может быть проведена на основе анализа зависимости отклика сенсора от давления в вакуумной камере (глава 4, рис. 4.2). При субатмосферных давлениях кислорода, в рамках модели полностью обедненных зерен, темновой отклик сенсора к кислороду с учетом соотношений (3.72) и (3.77):

$$S_{\text{oxide}} = \frac{G - G_0}{G_0} = (\theta_0 - 1) + \frac{\theta_0}{\kappa_{\text{ок}} \cdot P}, \quad (4.3)$$

где G и P – проводимость сенсора и парциальное давление кислорода в условиях низкого вакуума, соответственно; G_0 и θ_0 – проводимость сенсора и степень заполнения кислородом центров адсорбции при атмосферном давлении:

$$\theta_0 = \frac{\kappa_{\text{ox}} \cdot P_0}{\kappa_{\text{ox}} \cdot P_0 + 1},$$

P_0 – парциальное давление кислорода в сухом чистом воздухе при атмосферном давлении; κ_{ox} – параметр изотермы Ленгмюра:

$$\kappa_{\text{ox}} = \frac{\sigma_{\text{ad}} \tau_{\hbar\omega}}{\sqrt{2\pi m k_B T_{\text{gas}}}} \cdot \exp\left(\frac{W_{\text{ox}}}{k_B T}\right),$$

Экспериментальная зависимость $S_{\text{oxide}}(P)$ в спрямляющих координатах

$$x^{-1} = P, \quad y = S_{\text{oxide}}$$

аппроксимируется линейной функцией вида $y = a + b \cdot x$ (рис. 4.17).

Использование модели Ленгмюра в данной работе ограничено областью монослойной адсорбции. Концентрации анализируемых газов в экспериментах были ниже концентраций их насыщенных паров.

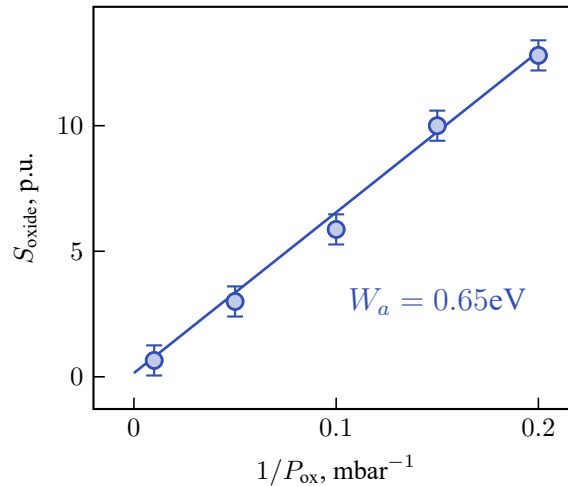


Рисунок 4.17 – Линейная аппроксимация зависимости отклика от обратного давления кислорода

По полученным коэффициентам этого уравнения

$$a = \theta_0 - 1, \quad b = (1 + a) \cdot \kappa_{\text{ox}}^{-1}.$$

рассчитывается теплота адсорбции кислорода:

$$W_{\text{ox}} = k_{\text{B}}T \cdot \ln \left(\frac{1 + a}{b} \cdot \frac{\sqrt{2\pi m k_{\text{B}}T_{\text{gas}}}}{\sigma_{\text{ad}} P_0 \cdot \tau_{\hbar\omega}} \right) \quad (4.4)$$

Температурная зависимость сигнала сенсора $S_{\text{th}}(T)$ в кислородсодержащей атмосфере определяется как тепловыми выбросами электронов с акцепторного уровня кислорода, так и десорбцией адсорбированного кислорода с поверхностных центров:

$$S_{\text{th}} = \frac{G}{G_0} = \exp \left(-\frac{E_c - E_a}{k_{\text{B}}T} + \frac{E_c - E_a}{k_{\text{B}}T_0} \right) \cdot \frac{\theta}{\theta_0}, \quad (4.5)$$

где G и θ – проводимость сенсора и степень заполнения кислородом центров адсорбции при рабочей температуре T ; G_0 и θ_0 – проводимость сенсора и степень заполнения кислородом центров адсорбции при референсной T_0 температуре.

В спрямляющих координатах:

$$x^{-1} = T, \quad y = \ln \left(S_{\text{th}} \cdot \frac{\theta}{\theta_0} \right)$$

температурная зависимость, определяемая выражением (4.5), приводится к линейному виду $y = a + b \cdot x$, с параметрами, характеризующими положение акцепторного уровня кислорода относительно дна зоны проводимости:

$$a = \frac{E_c - E_a}{k_{\text{B}}T_0}, \quad b = -a \cdot T_0. \quad (4.6)$$

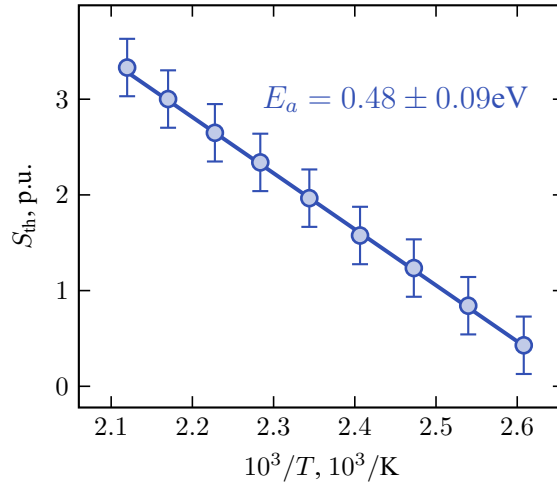


Рисунок 4.18 – Линейная аппроксимация зависимости отклика от обратной температуры (данные из рис. 4.3б)

Степень заполнения поверхности кислородом $\theta(T)$ при различной температуре вычисляется на основе найденной теплоты адсорбции (4.4), а глубина залегания акцепторного уровня кислорода находится из значений параметров аппроксимации температурной зависимости сигнала сенсора:

$$E_c - E_a = a \cdot k_B T_0. \quad (4.7)$$

Анализ концентрационных зависимостей темнового отклика сенсора к однокомпонентным газовым пробам донорного типа позволяет определить энергетические параметры центров, индуцированных адсорбированными частицами. По величине темнового отклика S_{gas} можно оценить концентрацию электронов в объеме зерна:

$$n = n_0 \cdot (S_{gas} + 1) = \frac{n_a}{\theta_a \cdot (\delta - 1)} \cdot (S_{gas} + 1). \quad (4.8)$$

Из системы уравнений (3.76) и (4.8) можно определить параметр газа донорного типа n_d через измеряемые в эксперименте величины: отклик S_{gas} и концентрацию газа в пробе C_{donor} :

$$n_d = \frac{n_a}{\theta_a} \cdot \frac{S_{gas} (S_{gas} + 1)}{\delta^2 + S_{gas}} \cdot \frac{1}{\theta_d}.$$

При высоком давлении кислорода (порядка атмосферного $\theta_a \approx 1$) для образцов с высокой степенью дисперсности ($\delta \gg S_{\text{gas}}$) справедлива оценка:

$$\frac{1}{S_{\text{gas}}(S_{\text{gas}} + 1)} = \frac{n_a}{n_d} \delta^{-2} \cdot \left(1 + \frac{1}{\kappa_d \cdot C_{\text{donor}}}\right), \quad (4.9)$$

где n_d и n_a – концентрации электронов, когда уровень Ферми совпадает с примесным донорным или акцепторным уровнем:

$$n_d = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{k_B T}\right), \quad n_a = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_a}{k_B T}\right),$$

где E_d и E_a – положение донорного уровня газа донорного типа и акцепторного уровня кислорода в запрещенной зоне, соответственно.

Концентрационная зависимость отклика $S(C)$ в координатах:

$$x^{-1} = C_{\text{ppm}}, \quad y^{-1} = S_{\text{gas}} \cdot (S_{\text{gas}} + 1)$$

приводится к линейному виду $y = a + b \cdot x$, параметры которого зависят только от сорта газа, материала активного слоя сенсора и рабочей температуры:

$$a = \delta^{-2} \cdot \exp\left(\frac{E_a - E_d}{k_B T}\right),$$

$$b = a \cdot \beta^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-W_d}{k_B T}\right), \quad \beta = \frac{\sigma_{\text{ad}} P_0}{\sqrt{2\pi m k_B T_{\text{gas}}}} \cdot \tau_{\hbar\omega},$$

где C_{ppm} – концентрация донорного газа (ppm);

$$C_{\text{ppm}} = \frac{C_{\text{donor}}}{C_0} \cdot 10^6, \quad (4.10)$$

P_0 и C_0 – рабочее давление и концентрация молекул в измерительной камере, соответственно.

Концентрационную зависимость темнового отклика $S_{\text{gas}}(C_{\text{ppm}})$ можно получить, например, путем контролируемого разбавления газовой пробы. Затем определяют параметры a и b из экспериментальных зависимостей темнового отклика сенсора от концентрации анализируемого газа, построенных в спрямляющих координатах, и оценивают глубину залегания примесного уровня газа донорного

типа относительно акцепторного уровня, индуцированного кислородом:

$$E_d = E_a - k_B T \cdot \ln(a \cdot \delta^2),$$

$$W_d = -k_B T \cdot \ln\left(\frac{b}{a} \cdot \beta\right).$$

Энергетические параметры E_d и W_d адсорбционных центров устойчивы к изменению рабочей температуры и концентрации анализируемого газа в пробе, поэтому могут быть использованы в качестве признаков распознавания сред, содержащих газы донорного типа.

Для проверки были исследованы концентрационные зависимости темнового отклика на воздействие паров этанола и изопропанола в диапазоне от 150 °C до 400 °C (рис. 4.19). По экспериментальным данным определены энергетические параметры центров: E_d – глубина залегания донорного уровня относительно дна зоны проводимости и теплота десорбции W_d газов (температурные зависимости показаны на рис. 4.20).

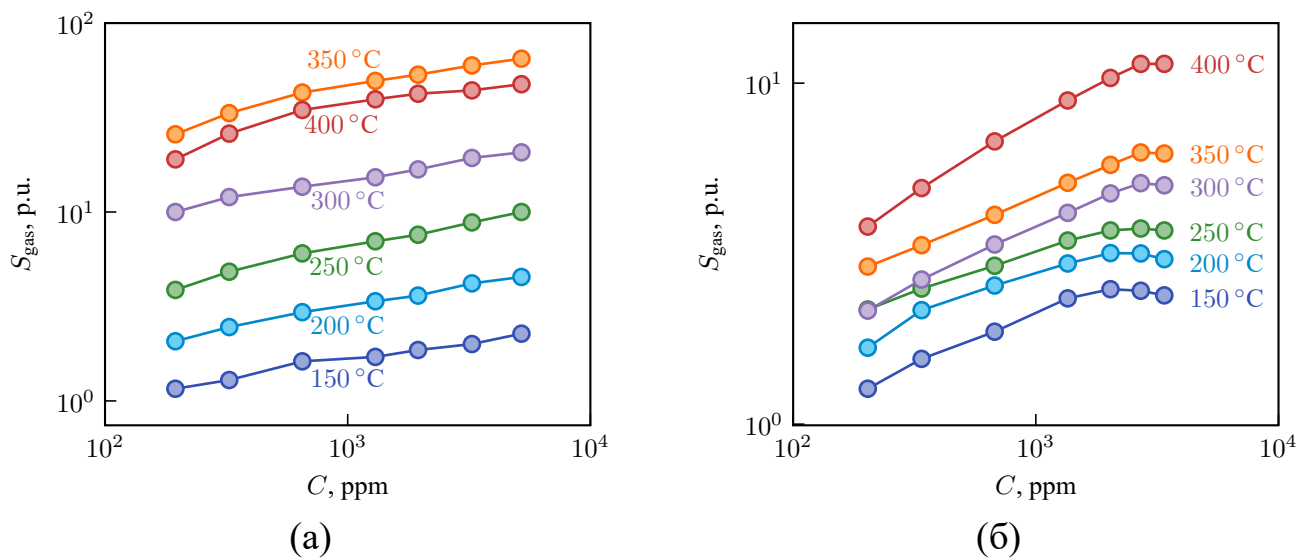


Рисунок 4.19 – Концентрационные зависимости отклика к этанолу (а) и изопропанолу (б) при различной рабочей температуре сенсора

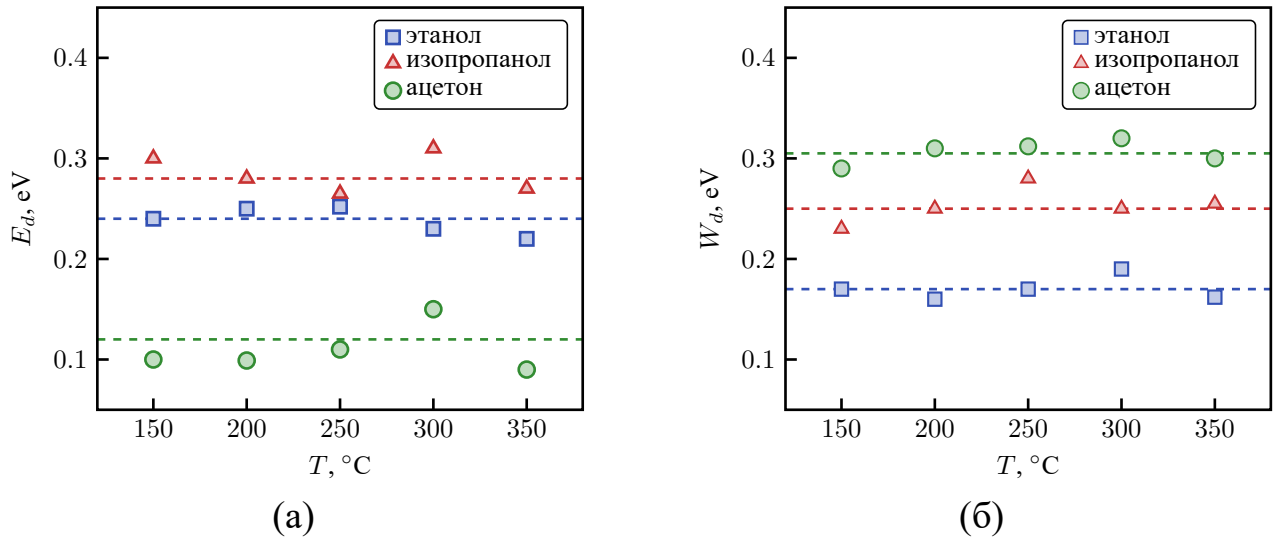


Рисунок 4.20 – Рассчитанные значения глубины залегания адсорбционных центров (а) и энергии десорбции (б) при различной рабочей температуре

Количественный анализ показывает, что вариации E_d и W_d не превышают $k_B T$ во всем температурном диапазоне, что подтверждает температурную стабильность параметров и адекватность модели.

Предложенный подход позволяет распознавать газы по данным одного сенсора, исключая необходимость в мультисенсорных системах. Модель удобна не только для аппроксимации экспериментальных данных, но и для прогнозирования электрических характеристик сенсоров: зная параметры материала (E_g , N_D , ℓ) и определив из эксперимента E_d и W_d , можно рассчитать электрофизические свойства слоев при внешних воздействиях.

На рис. 4.21 показаны концентрационные зависимости отклика образцов разных партий к этанолу, ацетону и изопропанолу и их аппроксимация в рамках модели. Аппроксимация позволила определить энергетические параметры адсорбционных центров для каждого газа (рис. 4.21).

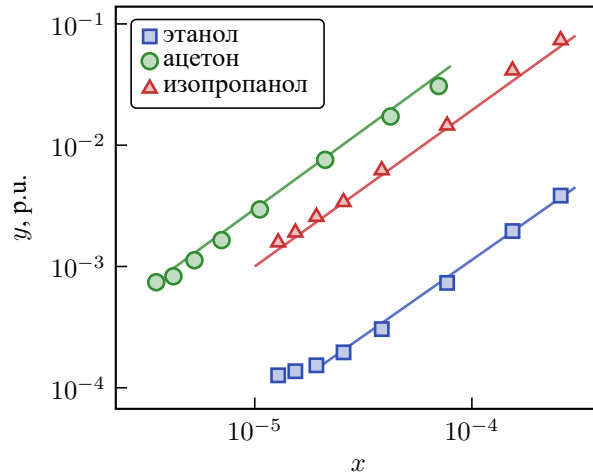


Рисунок 4.21 – Концентрационные зависимости отклика сенсора к различным газам донорного типа в спрямляющих координатах

Экспериментальные данные показывают, что механизм взаимодействия газа с материалом определяется в основном химической природой газа, а морфологические особенности образцов играют второстепенную роль.

Помимо темновых измерений, информацию о параметрах адсорбционных центров можно получить из анализа фотоотклика образцов ZnO в области малой интенсивности освещения (рис.4.22). Освещение образца позволяет определить глубину залегания рекомбинационного уровня кислорода E_a , которая является важным параметром модели.

Предполагается, что освещение ZnO вызывает межзонную генерацию носителей, а их рекомбинация идет через уровень адсорбированного кислорода. Анализируя зависимость фотоотклика образца от интенсивности освещения $S_{\text{photo}}(I_0)$ в кислородсодержащей среде (воздух), можно оценить глубину залегания рекомбинационного центра кислорода относительно дна зоны проводимости, используя полученное соотношение (3.86):

$$E_c - E_a = k_B T \cdot \ln \left(\frac{N_c}{2\delta} \cdot \frac{S_{\text{photo}}}{\eta \cdot (1 - R_{h\nu}) \cdot \alpha I_0 \tau_n} \right). \quad (4.11)$$

На рис. 4.22а показаны экспериментальные зависимости фоточувствительности в сухом воздухе и их модельная аппроксимация. Расчет дает глубину рекомбинационного центра кислорода $E_a \approx 0,45$ eV, что согласуется с работой [220]. Хотя фотоотклик образцов различается, глубина залегания E_a слабо зависит от режима отжига.

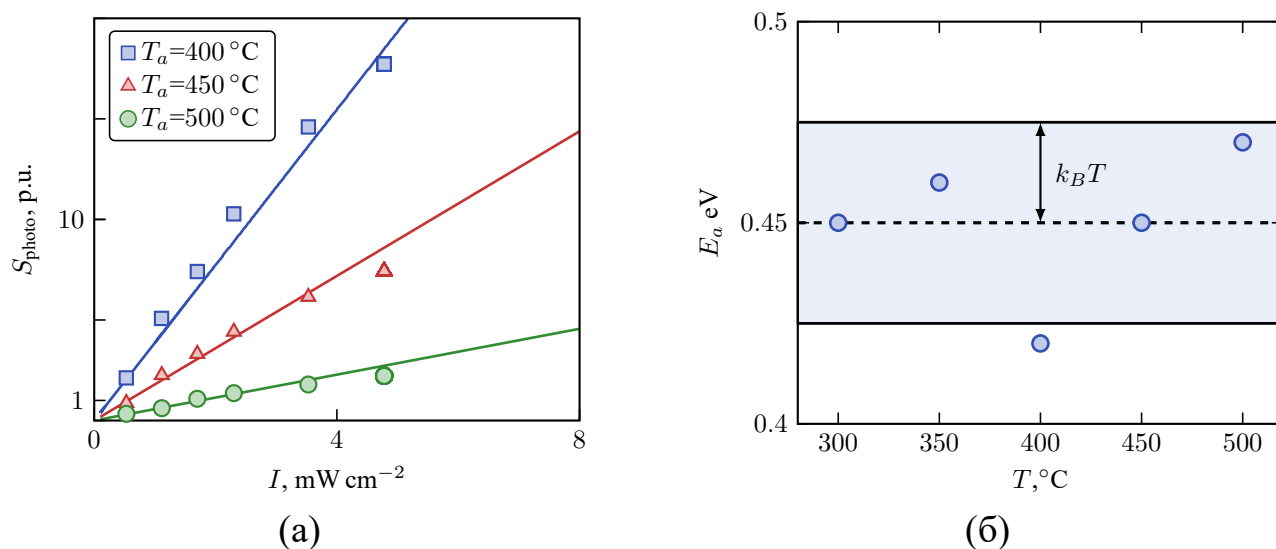


Рисунок 4.22 – Зависимость фотоотклика от интенсивности освещения (а) и глубина залегания уровня кислорода (б) для образцов, отожженных при различных температурах:

маркеры – эксперимент; линии – результаты модельных расчетов

Полученные параметры могут быть использованы для идентификации компонентного состава смесей кислорода и паров донорных газов. Энергетические параметры центров адсорбции, рассчитанные из экспериментальных данных, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Энергетические параметры адсорбционных центров

Вещество	E_t , eV	W , eV	Тип центра
Кислород	0,45	0,65	акцептор
Этанол	0,25	0,18	донор
Изопропанол	0,30	0,23	донор
Ацетон	0,10	0,30	донор

Основные результаты и выводы

1. На основе анализа стационарной зависимости проводимости слоев ZnO от давления кислорода определена концентрация ионизованных доноров в объеме зерна, которая составила $N_D^+ \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Увеличение проводимости при снижении парциального давления обусловлено десорбцией кислорода и уменьшением заряда на поверхности зерен образца.

2. Экспериментально подтверждена применимость полученных пористых слоев ZnO в качестве чувствительных элементов сенсоров парциального давления кислорода, функционирующих в диапазоне от 10^{-6} mbar до 10^2 mbar , для контроля параметров газовых сред в вакуумных установках реактивного распыления и плазмохимического осаждения.

3. Установлено, что при комнатной температуре (30°C) присутствие паров воды в атмосфере приводит к уменьшению отклика образцов ZnO на воздействие паров этанола. Это обусловлено тем, что вода оказывает донорное воздействие и увеличивает фоновую проводимость образцов, снижая тем самым относительное изменение проводимости при воздействии паров этанола.

4. Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчетов позволило определить параметры разработанной модели, включая энергетические характеристики поверхностных состояний и теплоты десорбции, обусловленные адсорбцией паров летучих органических соединений донорного типа. Глубина залегания поверхностных уровней для этанола составляет $0,25 \text{ eV}$, для изопропанола – $0,3 \text{ eV}$, для ацетона – $0,1 \text{ eV}$; а теплота десорбции – $0,18 \text{ eV}$, $0,23 \text{ eV}$ и $0,3 \text{ eV}$ соответственно.

5. Разработан метод распознавания газов донорного типа с использованием одного чувствительного элемента, основанный на измерении концентрационной зависимости отклика сенсора и последующем анализе данных в рамках аналитической физико-математической модели. Достижение высокой вероятности правильной идентификации (более 98 %) обеспечено применением в качестве распознающих признаков глубины залегания примесного уровня и теплоты десорбции, инвариантных к рабочей температуре и концентрации газов. Эффективность метода экспериментально подтверждена при детектировании паров этанола, изопропанола и ацетона.

Глава 5 Газочувствительные характеристики сенсорных структур на основе пористых слоев ZnO в условиях ультрафиолетового освещения

В главе представлены результаты исследований фотопроводимости сенсорных структур на основе слоев ZnO в кислородсодержащей атмосфере, экспериментально установлены физические механизмы повышения распознавательной способности (величины и типа отклика, быстродействия, селективности и специфичности) сенсоров к газам донорного типа под действием ультрафиолетового освещения. Представлен демонстрационный макет сенсорной системы.

Результаты главы опубликованы в работах [11, 17, 126, 221–225].

5.1 Фотопроводимость сенсорных структур на основе ZnO в кислородсодержащей атмосфере

Исследование фотоотклика образцов ZnO проводилось для анализа зависимости их фотопроводимости от интенсивности освещения вблизи края фундаментального поглощения. В качестве источника оптического излучения использовался светодиод СНТРОН (чип TDS_P001LUP01) с номинальной мощностью 3 W и максимумом спектральной плотности излучения на длине волны $\lambda = 365$ nm [226]. Светодиод размещался на расстоянии $l = 0,5$ см от поверхности образца, диаметр апертуры источника составлял $D_0 = 1$ см. Угол расходимости светодиода (полный угол на полувысоте) составляет 120° . Диаметр пятна засветки на поверхности образца определялся геометрическим соотношением:

$$D = D_0 + 2l \cdot \operatorname{tg} \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad (5.1)$$

где θ – угол расходимости.

Интенсивность освещения образца оценивалась по формуле:

$$I = \frac{4\eta P}{\pi D^2}, \quad (5.2)$$

где P – электрическая мощность, потребляемая светодиодом; η – КПД светодиода; D – диаметр пятна засветки на расстоянии l от светодиода.

Электрическая мощность, потребляемая светодиодом, определялась по вольт-амперной характеристике из технической документации. Оптическая мощность оценивалась пропорционально электрической в предположении постоянства КПД в рабочем диапазоне токов.

Для количественной оценки фоточувствительных свойств слоев ZnO использовался отклик сенсора S_{photo} как относительное изменение проводимости при освещении G_{photo} по сравнению с темновой проводимостью G_0 :

$$S_{\text{photo}} = \frac{G_{\text{photo}} - G_0}{G_0}. \quad (5.3)$$

На рис. 5.1 представлены результаты исследования фотоотклика образца при различном давлении кислорода в вакуумной камере.

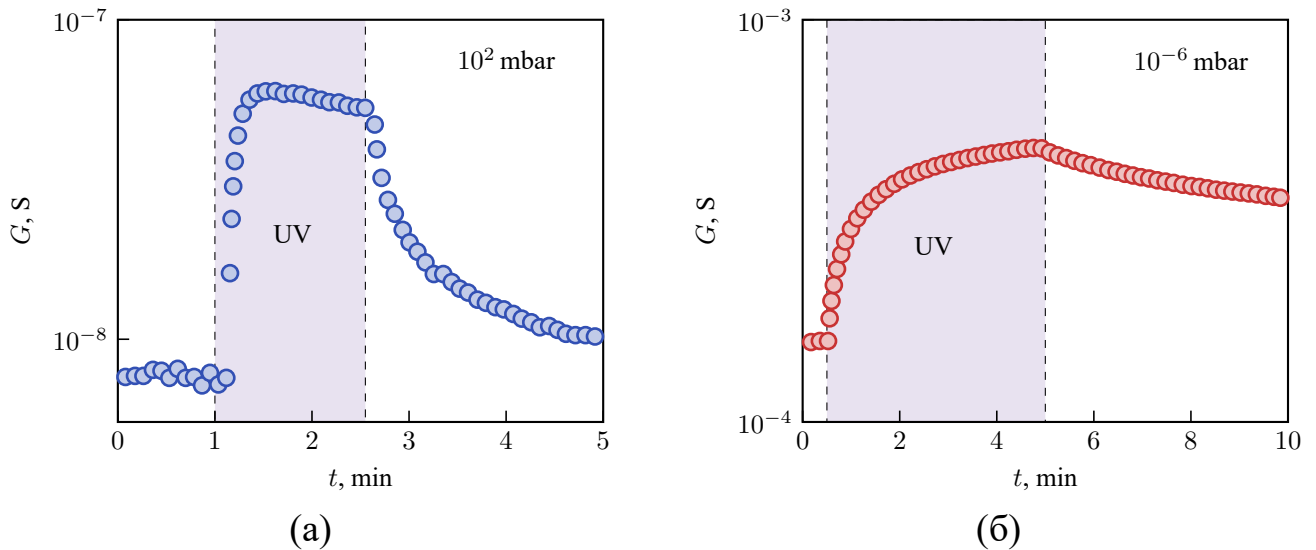


Рисунок 5.1 – Динамика изменения фотопроводимости при различных давлениях кислорода в вакуумной камере: (а) – 10^2 mbar; (б) – 10^{-6} mbar

Освещение образца с интенсивностью $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ приводило к обратимому увеличению его проводимости почти на порядок величины в атмосфере, содержащей кислород (рис. 5.1а). При давлении 10^{-6} mbar также наблюдалось обратимое изменение проводимости, однако времена отклика и восстановления существенно отличались (рис. 5.1б).

Оценка времен отклика и восстановления фотопроводимости (рис. 5.2) проводилась в рамках модели фоторелаксации. При включении освещения участок нарастания проводимости аппроксимировался зависимостью:

$$G(t) = G_0 + \Delta G \cdot \left(1 - e^{-t/\tau_{\text{res}}}\right), \quad (5.4)$$

где G_0 – темновая проводимость; $\Delta G = G_{\text{light}} - G_0$ – прирост проводимости при освещении, τ_{res} – характерное время отклика. Аналогично, спад проводимости после выключения освещения аппроксимировался зависимостью:

$$G(t) = G_{\text{light}} - \Delta G \cdot \left(1 - e^{-t/\tau_{\text{rec}}}\right), \quad (5.5)$$

где τ_{rec} – характерное время восстановления.

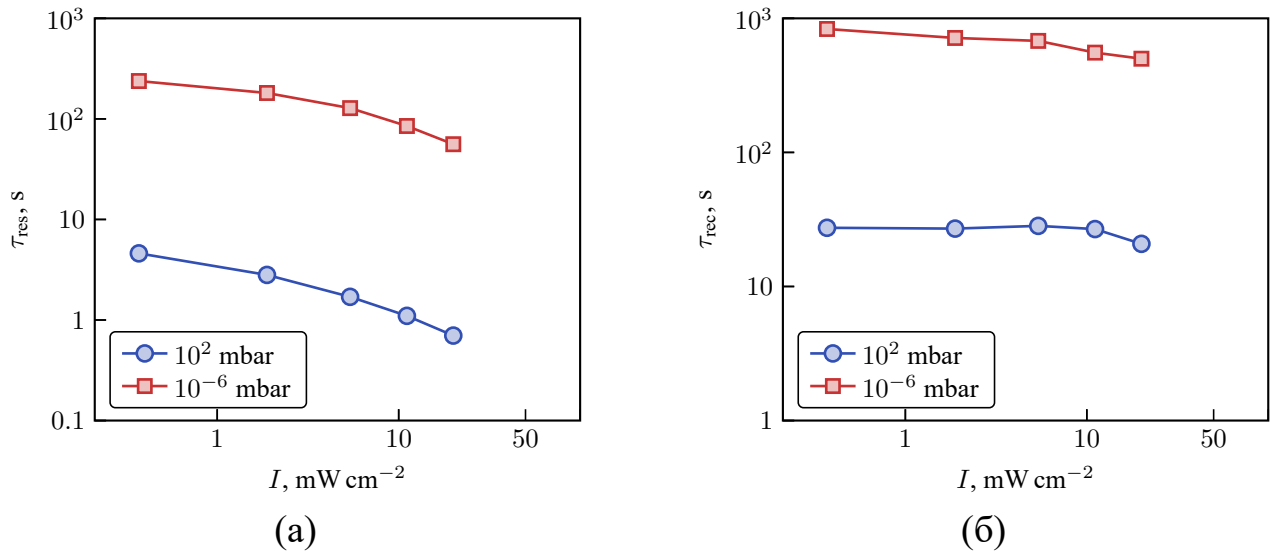


Рисунок 5.2 – Зависимость характерных времен фотоотклика (а) и восстановления (б) слоев ZnO от интенсивности освещения при различных давлениях в вакуумной камере

Замедление фотоотклика в вакууме (рис. 5.2а) обусловлено снижением роли поверхностных акцепторных центров. При атмосферном давлении поверхность ZnO покрыта хемосорбированным кислородом. При освещении фотогенерированные дырки притягиваются к поверхности и нейтрализуют отрицательно заряженные ионы кислорода, вызывая быструю фотодесорбцию. Это приводит к уменьшению изгиба зон и, соответственно, к быстрому (секунды) выходу проводимости на стационарный уровень.

В вакууме исходная концентрация адсорбированного кислорода снижается, скорость нейтрализации поверхностных центров дырками при этом лимитируется не фотодесорбцией, а более медленной рекомбинацией через объем. Поэтому установление равновесной фотопроводимости требует большего времени.

Динамика релаксации проводимости образцов (рис. 5.2б) также существенно зависела от давления кислорода в окружающей атмосфере. Малые времена восстановления проводимости образцов после освещения, которые наблюдались при давлении кислорода 10^2 mbar, могут быть обусловлены быстрой рекомбинацией носителей заряда через поверхностные центры, связанные с адсорбированным кислородом. Напротив, длительные времена восстановления (при давлении кислорода 10^{-6} mbar) связаны с рекомбинацией через объемные центры (рис. 5.3).

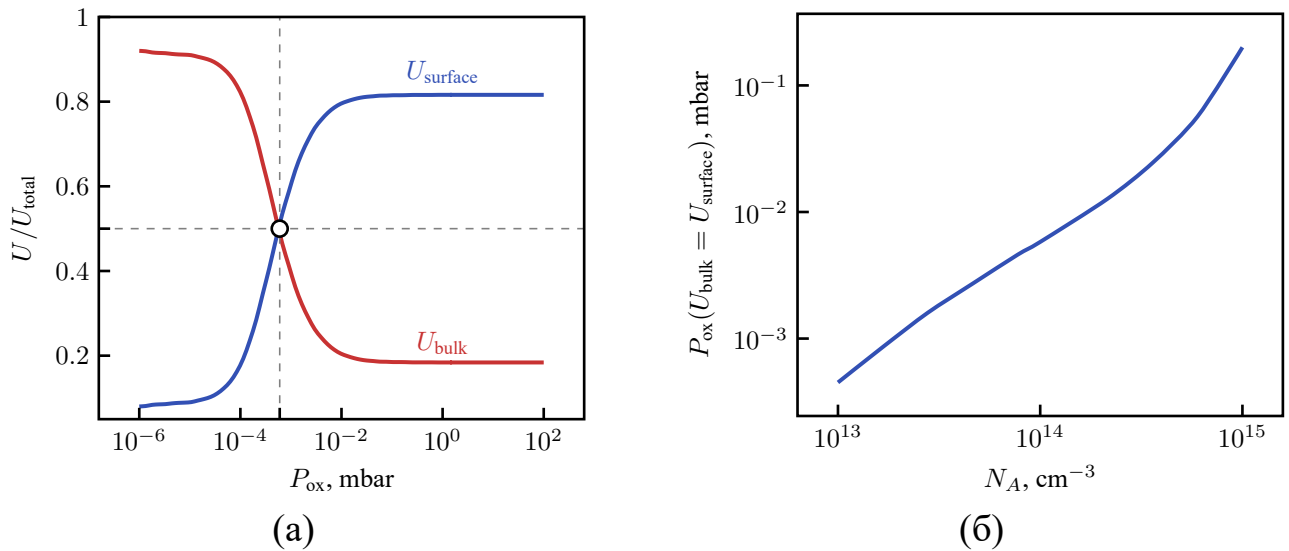


Рисунок 5.3 – Теоретическая зависимость вкладов поверхностной (U_{surface}) и объёмной (U_{bulk}) скоростей рекомбинации от парциального давления кислорода при $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$: (а) – скорости рекомбинации U_{surface} и U_{bulk} ; (б) – точка пересечения $U_{\text{surface}} = U_{\text{bulk}}$ при различных концентрациях объёмных акцепторов N_A .

Теоретически показано, что концентрация объёмных акцепторов N_A влияет на соотношение между объёмным и поверхностным каналом рекомбинации (рис. 5.3б). Увеличение N_A подавляет объёмный канал и сдвигает точку равновесия в сторону больших парциальных давлений кислорода.

На рис. 5.4 показана динамика проводимости образца ZnO в атмосфере сухого воздуха при его освещении. Проводимость увеличивалась обратимо и воспроизводимо.

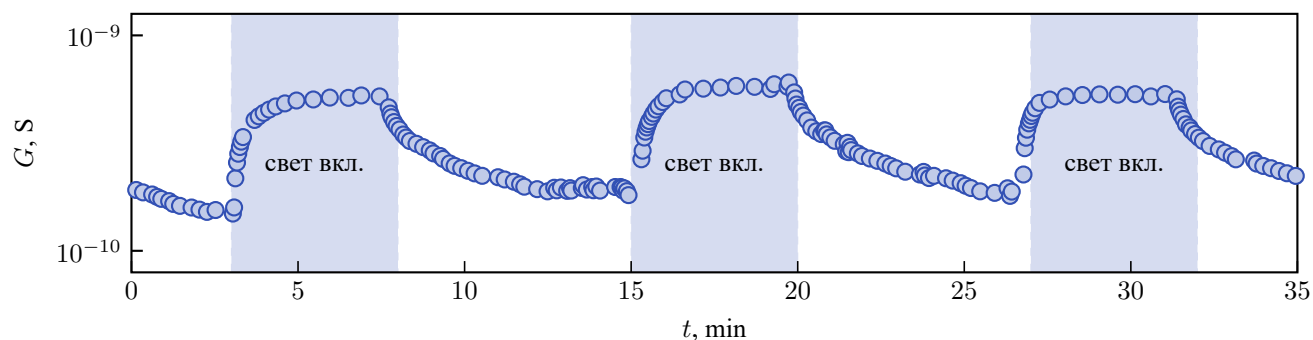


Рисунок 5.4 – Динамика проводимости образца ZnO в атмосфере сухого воздуха при его освещении прямоугольными импульсами с интенсивностью $I = 1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

На рис. 5.5 представлены экспериментальная и теоретическая зависимости фотоотклика от интенсивности освещения при различных давлениях в вакуумной камере.

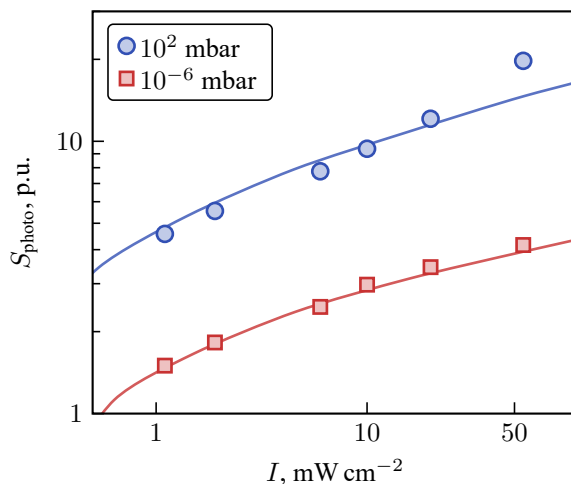


Рисунок 5.5 – Экспериментальная (маркеры) и теоретическая (сплошные линии) зависимости фотоотклика образца при различных давлениях кислорода

Фотоотклик образцов увеличивался с ростом давления кислорода (рис. 5.5), поскольку возрастало число электронов, локализованных на поверхностных акцепторных центрах кислорода, что приводило к уменьшению темновой проводимости образцов.

В диапазоне интенсивностей до $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ наблюдался линейный отклик. При интенсивностях от $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ зависимость становилась сублинейной, что указывает на преобладание бимолекулярной рекомбинации.

Полученная зависимость фотоотклика при различных давлениях кислорода качественно согласуется с результатами работы [227], в которой исследовались наностержни ZnO, выращенные электрохимическим методом. Авторы связывают наблюдаемые изменения фотоотклика с перераспределением баланса между поверхностной фотодесорбцией кислорода и объемной рекомбинацией носителей заряда.

В настоящей работе предложена количественная модель, описывающая наблюдаемую зависимость в рамках переключения доминирующего механизма рекомбинации с объемных центров на поверхностные, индуцированные адсорбированным кислородом.

5.2 Повышение отклика и быстродействия сенсорных структур на основе ZnO при воздействии газов донорного типа

В условиях освещения при 230°C отклик на воздействие донорных газов увеличивался с повышением интенсивности освещения (рис. 5.6 и 5.7).

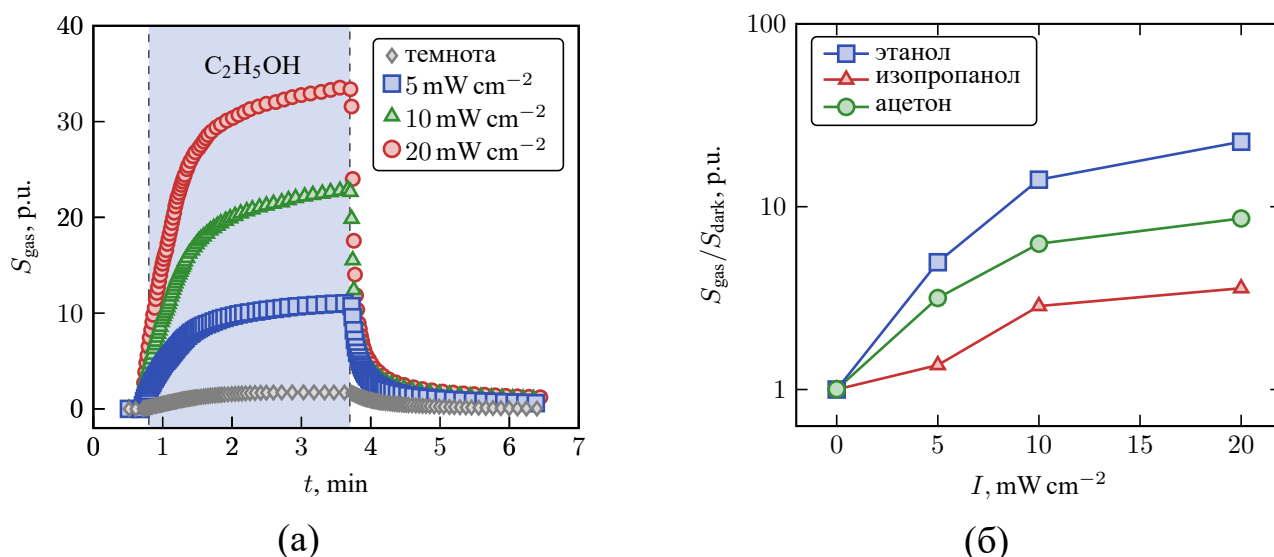


Рисунок 5.6 – Кинетика отклика к парам этанола (а) и зависимость усиления отклика (б) от интенсивности освещения ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

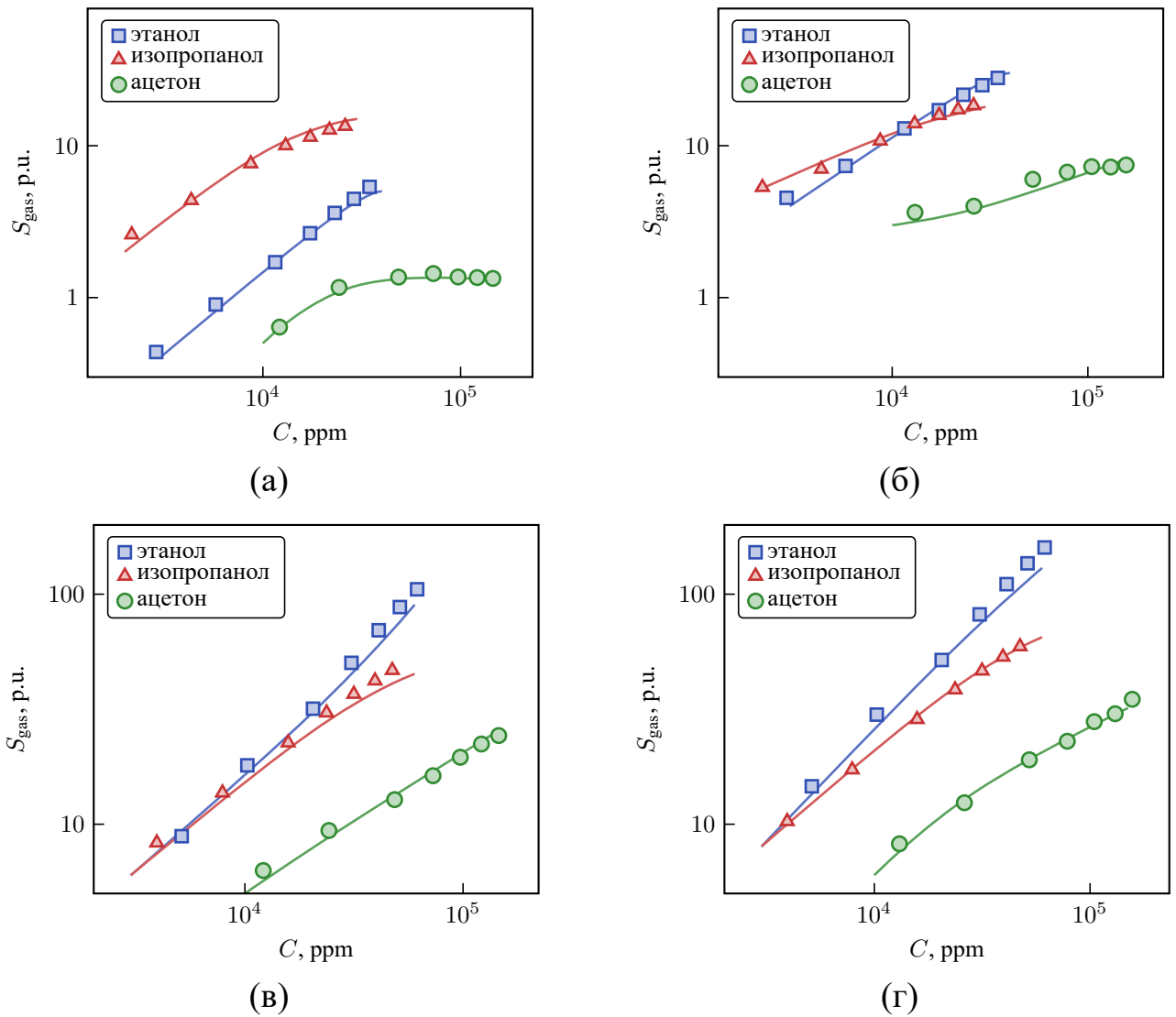


Рисунок 5.7 – Влияние интенсивности освещения с длиной волны 365 nm на концентрационные зависимости отклика слоев на основе ZnO при 230 °C: (а) темнота, (б) $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, (в) $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, (г) $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Для количественной оценки быстродействия сенсора проводился анализ кинетических зависимостей проводимости при напуске газа с концентрацией 5000 ppm и восстановлении после его воздействия при различной интенсивности освещения (рис. 5.8).

Нормированная проводимость рассчитывалась как:

$$G_{\text{norm}}(t) = \frac{G(t) - G_0}{G_{\text{gas}} - G_0}. \quad (5.6)$$

Обобщенные зависимости постоянных времени отклика τ_{res} и восстановления τ_{rec} от интенсивности освещения представлены на рис. 5.9.

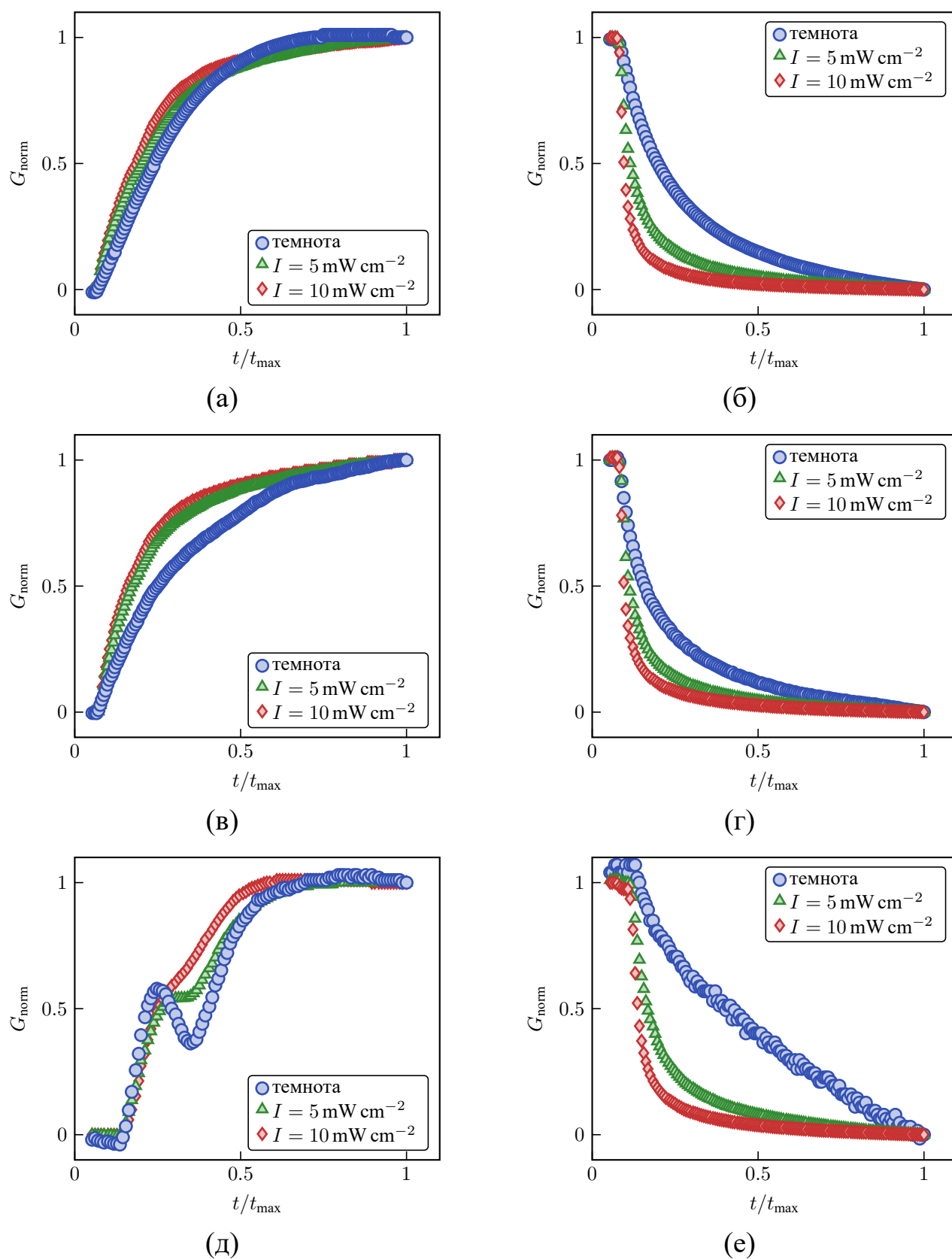


Рисунок 5.8 – Кинетические зависимости отклика и восстановления сенсора при воздействии паров этанола (а,б), изопропанола (в,г) и ацетона (д,е) в нормированных координатах

Данный эффект обусловлен уменьшением поверхностного изгиба зон, которое снижает эффективность пространственного разделения неравновесных носителей заряда встроенным электрическим полем области пространственного заряда. Следствием этого является увеличение скорости рекомбинации носителей и уменьшение времени релаксации фотоотклика структуры после выключения освещения.

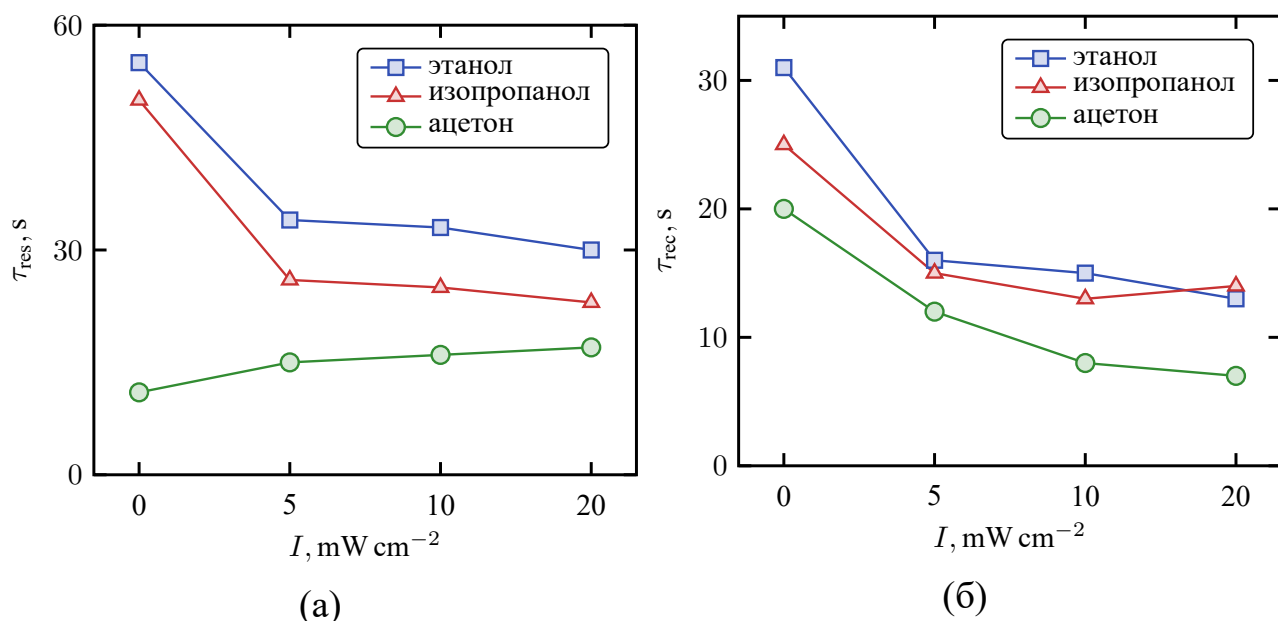


Рисунок 5.9 – Зависимость постоянной времени отклика (а) и восстановления (б) от интенсивности освещения для исследованных газов.

Установлено, что увеличение интенсивности УФ-освещения приводит к монотонному уменьшению постоянной времени отклика τ_{res} для этанола и изопропанола, тогда как для ацетона наблюдается незначительный рост τ_{res} . В то же время постоянная времени восстановления τ_{rec} монотонно снижается с ростом интенсивности для всех исследованных газов. Увеличение интенсивности освещения от 0 до $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ приводит к сокращению постоянных времени восстановления в среднем в 1,5–2 раза для всех исследованных газов, что свидетельствует об ускорении рекомбинационных и десорбционных процессов.

Для разделения вкладов фотогенерации носителей и газовой адсорбции были проведены исследования кинетики фотопроводимости в атмосфере сухого воздуха и в присутствии паров аналитов. Соответствующие зависимости представлены на рис. 5.10 и 5.11.

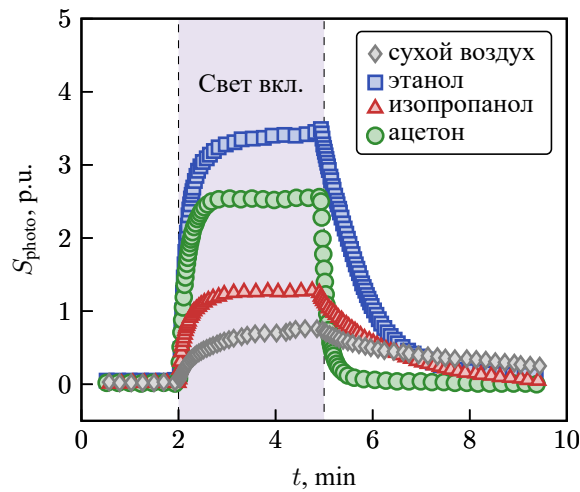


Рисунок 5.10 – Кинетика фотопроводимости в атмосфере сухого воздуха и газовых средах, содержащих пары этанола, изопропанола и ацетона ($\lambda = 365 \text{ nm}$, интенсивность $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

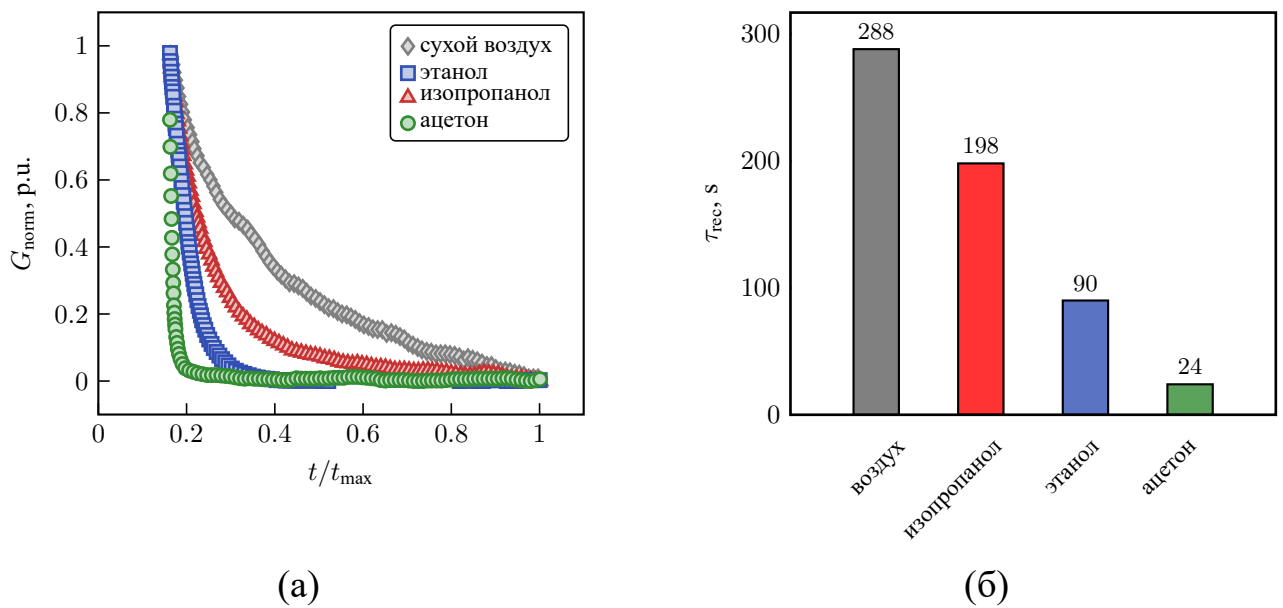


Рисунок 5.11 – Параметры фотоотклика слоев ZnO при воздействии излучения ($\lambda = 365 \text{ nm}$, интенсивность $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) в атмосфере сухого воздуха и газовых средах, содержащих пары этанола, изопропанола и ацетона: (а) кинетика фоторелаксации; (б) времена релаксации

Наблюдаемое уменьшение времени релаксации обусловлено уменьшением поверхностного изгиба зон в присутствии донорных газов, снижающего эффективность пространственного разделения неравновесных носителей заряда встроенным электрическим полем области пространственного заряда. Это приводит к

увеличению скорости рекомбинации неравновесных носителей заряда и обеспечивает быстрое восстановление темнового сопротивления структуры после прекращения оптического возбуждения.

О наличии процесса фотоионизации глубоких примесных центров свидетельствуют спектральные зависимости фотоотклика (рис. 5.12). Фотоотклик слоев ZnO в спектральной области от 400 nm до 600 nm, т. е. за длинноволновой границей фундаментального поглощения, обусловлен ионизацией глубоких примесных центров, связанных с собственными дефектами структуры (например, V_O или Zn_i) и адсорбированными частицами из газовой среды.

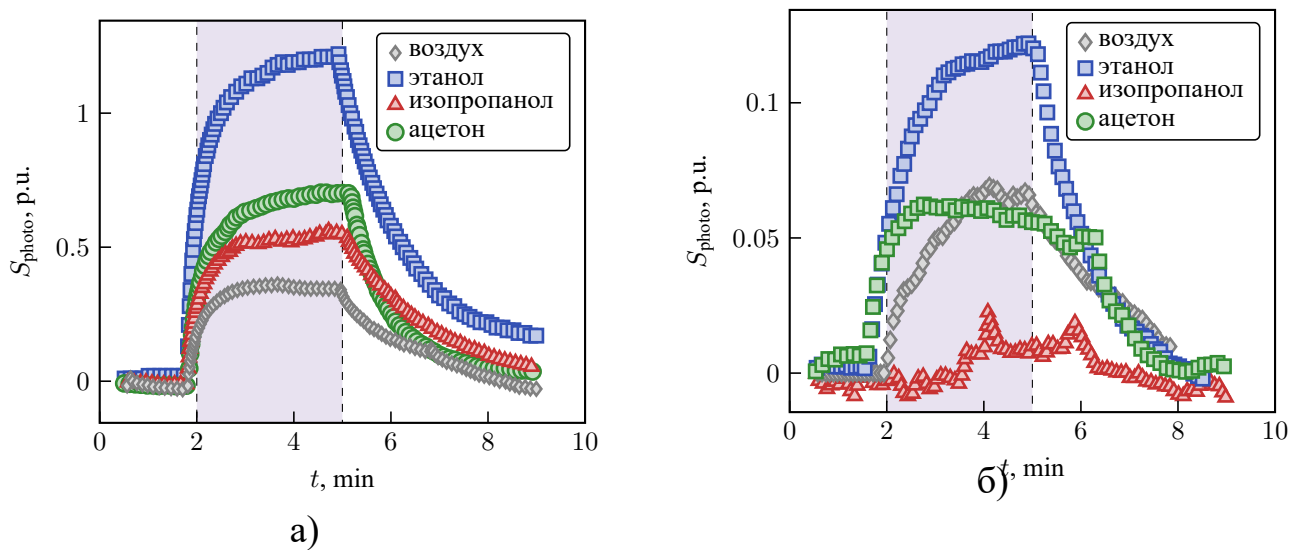


Рисунок 5.12 – Фотоотклик сенсора на основе слоев ZnO на воздействие излучения в кислородсодержащей атмосфере и в газовых средах, содержащих пары этанола, изопропанола и ацетона: а) 400 nm; б) 525 nm

Наблюдаемый спад фотоотклика с ростом длины волны обусловлен уменьшением коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ слоев ZnO, что снижает скорость фотоионизации глубоких примесных центров как на поверхности, так и в объеме материала. При облучении видимым светом (525 nm) фотоотклик на пары изопропанола полностью исчезает, тогда как на этанол сохраняется. Это различие указывает на то, что различные газы индуцируют примесные уровни с разной глубиной залегания в запрещенной зоне. Таким образом, анализ фотоотклика в видимой области позволяет не только подтвердить фотоионизационный механизм, но и селективно детектировать компоненты газовой смеси на основе различия в энергетическом положении индуцированных уровней.

5.3 Фотостимулированная инверсия типа отклика сенсорных структур на основе ZnO в газовых средах донорного типа

Проведены эксперименты по исследованию влияния освещения на газочувствительные свойства слоев ZnO при температуре 30 °С. Экспериментально установлено, что освещение образца ZnO с длиной волны из области собственного поглощения (365 nm) определяло величину и тип изменения (увеличение или уменьшение) проводимости образцов при воздействии газов донорного типа (этанола и ацетона).

Освещение слоев оксида цинка с интенсивностью менее $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ снижало отклик датчика к этанолу, а с большей интенсивностью приводило к инверсии отклика: проводимость образца уменьшалась при воздействии паров этанола (рис. 5.13). При освещении с интенсивностью $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ знак отклика образца оксида цинка на воздействие разных газов (этанола и ацетона) одинаковой концентрации различался. В парах этанола проводимость образца возрастала, тогда как в парах ацетона – снижалась (рис. 5.14).

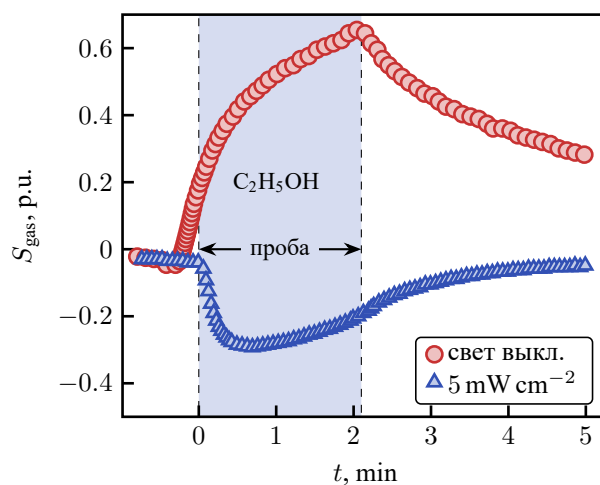
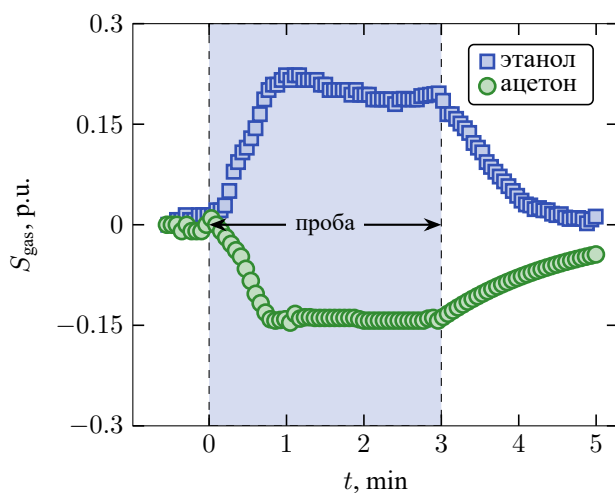
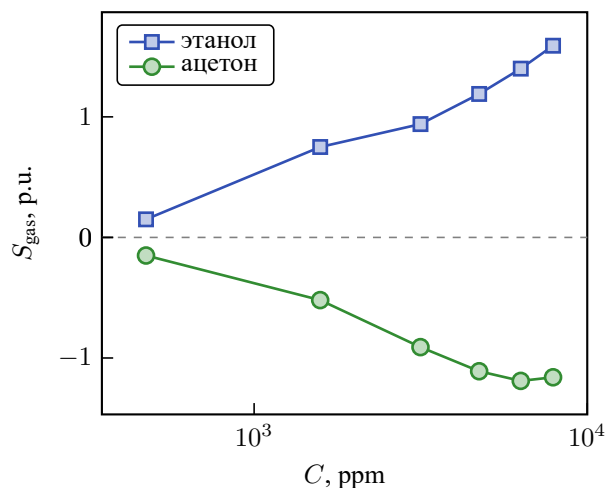


Рисунок 5.13 – Влияние интенсивности освещения на фотопроводимость ZnO в атмосфере, содержащей 500 ppm паров этанола



(а)



(б)

Рисунок 5.14 – Влияние освещения $I = 2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ на отклик к парам этанола и ацетона: (а) – динамика изменения проводимости при воздействии газов (500 ppm); (б) – концентрационные зависимости отклика

Концентрационные зависимости отклика (рис. 5.14б) показывают, что различие в знаке отклика сохраняется в широком диапазоне концентраций, причем для этанола отклик остается положительным, а для ацетона – отрицательным. Это позволяет идентифицировать газовые среды, содержащие пары этанола или ацетона, как по величине, так и по знаку отклика датчика.

Поскольку знак отклика определяется положением квазиуровня Ферми относительно примесного уровня адсорбата, изменение интенсивности освещения может приводить к изменению типа отклика. Так, при повышении интенсивности освещения до $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ наблюдалось воспроизводимое уменьшение проводимости образцов ZnO в средах, содержащих пары этанола, ацетона и аммиака (рис. 5.15).

Инверсия типа отклика наблюдалась только при пониженной температуре вплоть до 90°C . При повышении рабочей температуры адсорбционно-индуцированные центры рекомбинации термически ионизируются, и рекомбинационный канал подавляется, поэтому при 230°C отклик остается положительным во всем диапазоне интенсивностей (рис. 5.7).

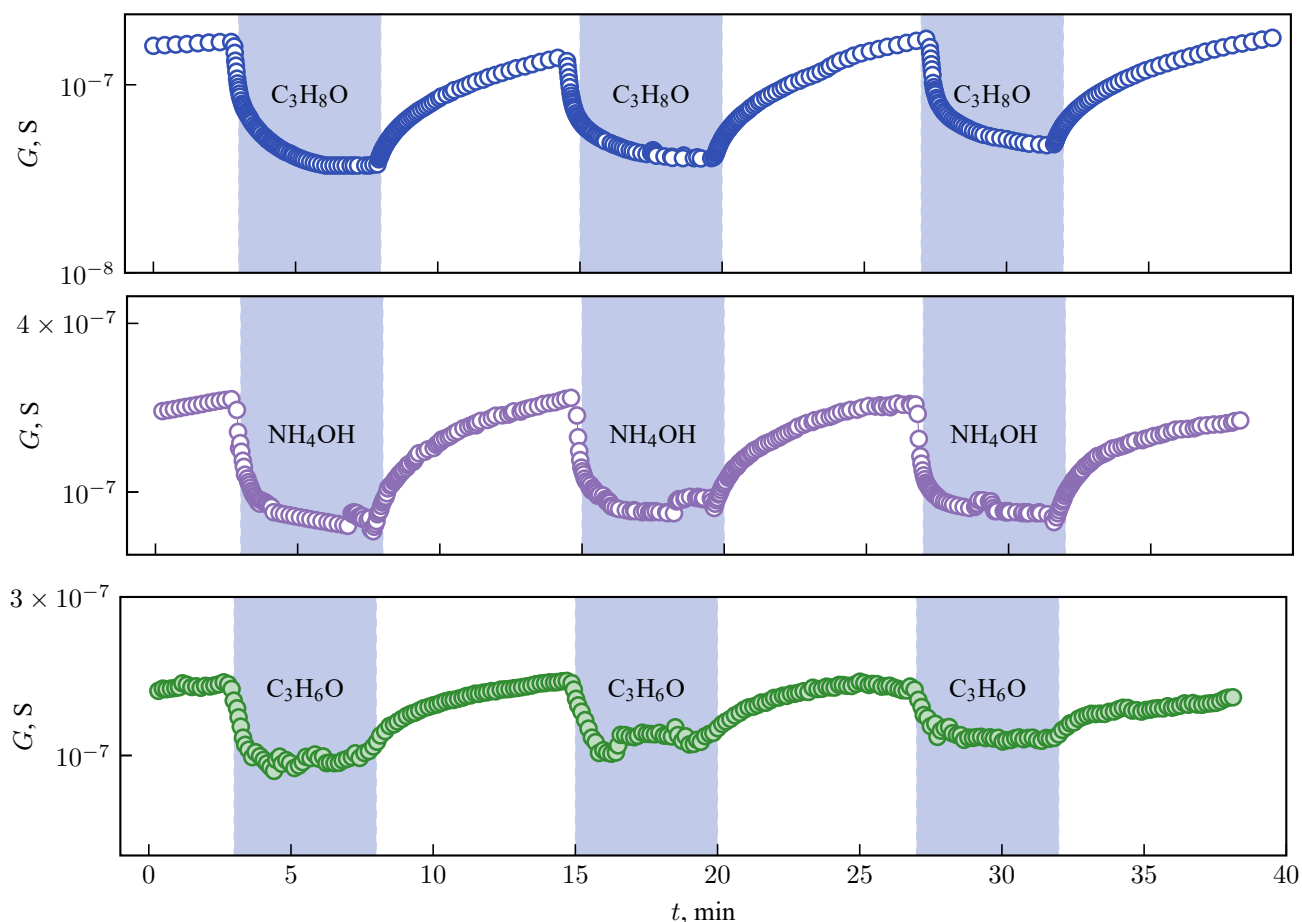


Рисунок 5.15 – Влияние на фотопроводимость образца ZnO газовых сред, содержащих донорные газы с концентрацией 1000 ppm, при интенсивности освещения $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

На рис. 5.16 представлена зависимость отклика сенсора на основе слоев ZnO от интенсивности освещения для паров этанола, ацетона и аммиака. В сухом воздухе проводимость образца монотонно возрастает с увеличением интенсивности освещения во всем исследуемом диапазоне. В присутствии донорных газов наблюдается более сложное поведение: при малых интенсивностях освещения проводимость в газовой среде превышает проводимость на воздухе, однако при превышении некоторой пороговой интенсивности I_{inv} знак отклика меняется на противоположный – проводимость образца в газовой среде становится ниже, чем в сухом воздухе.

Инверсия типа отклика наблюдалась в диапазоне интенсивностей освещения от $1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, причем пороговая интенсивность I_{inv} зависела от природы донорного газа. Наименьшее значение I_{inv} зафиксировано для ацетона ($\sim 1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), наибольшее – для аммиака ($\sim 10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Значение для этанола занимает промежуточное положение с $I_{\text{inv}} = 3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Различия в пороговых интенсивностях могут быть обусловлены разной глубиной залегания примесных уровней, индуцированных адсорбцией молекул этих газов на поверхности ZnO.

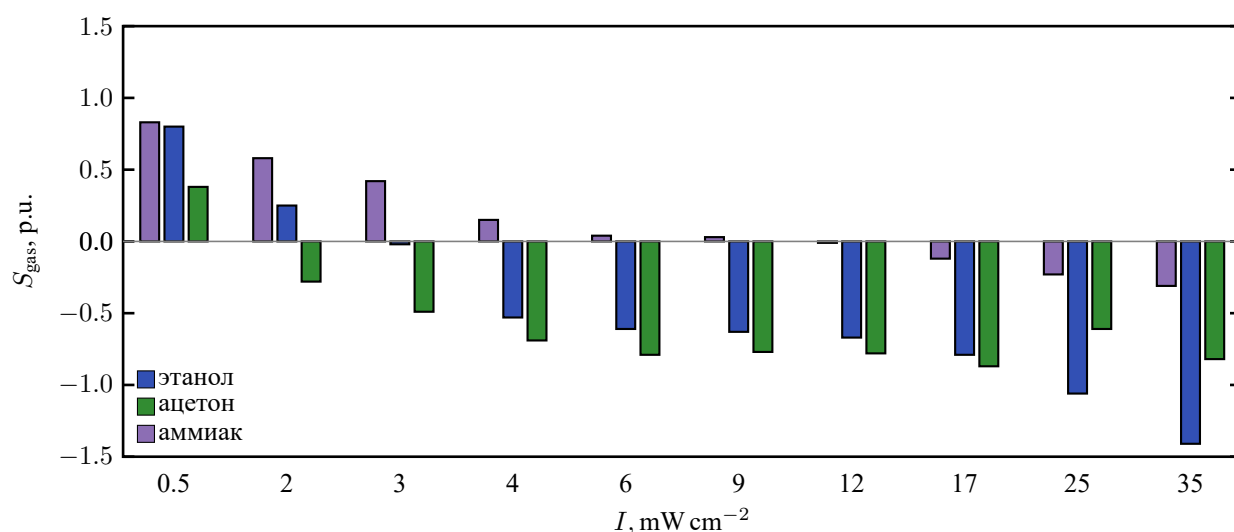


Рисунок 5.16 – Зависимость отклика слоев ZnO от интенсивности освещения к этанолу, ацетону и аммиаку в сухом воздухе при 30 °C

Пороговые интенсивности освещения I_{inv} для различных донорных газов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Пороговые интенсивности освещения I_{inv} для различных газов

Газ	$I_{\text{inv}}, \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$
Этанол	3
Ацетон	1,5
Аммиак	10

Изменение проводимости слоев ZnO при освещении позволяет с помощью интенсивности света задавать начальный уровень проводимости сенсора, аналогичный эффекту присутствия донорного газа определенной концентрации, а затем регистрировать его изменение при напуске газовой пробы как дифференциальный сигнал относительно этого уровня (рис. 5.17).

На рис. 5.18 продемонстрировано, как путем подбора интенсивности освещения можно селективно подавлять отклик на один из газов, сохраняя при этом чувствительность к другому.

Образец освещался с интенсивностью $3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ для обеспечения чувствительности к аммиаку при подавлении отклика на этанол, а затем освещался с интенсивностью $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ и проявлял селективность к этанолу.

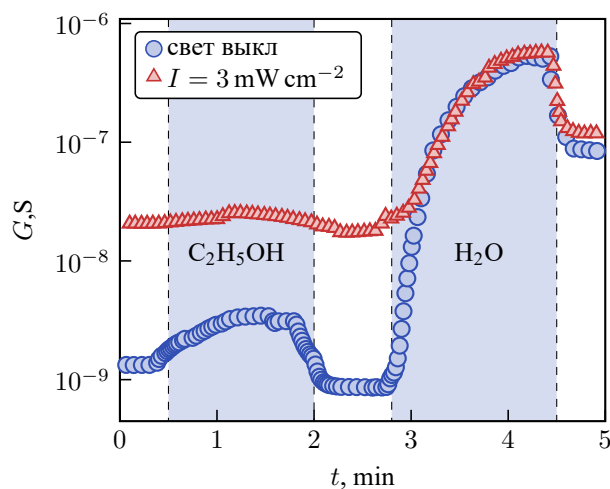


Рисунок 5.17 – Изменение отклика образца ZnO при воздействии паров этанола и воды (500 ppm) в темноте и при интенсивности освещения $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

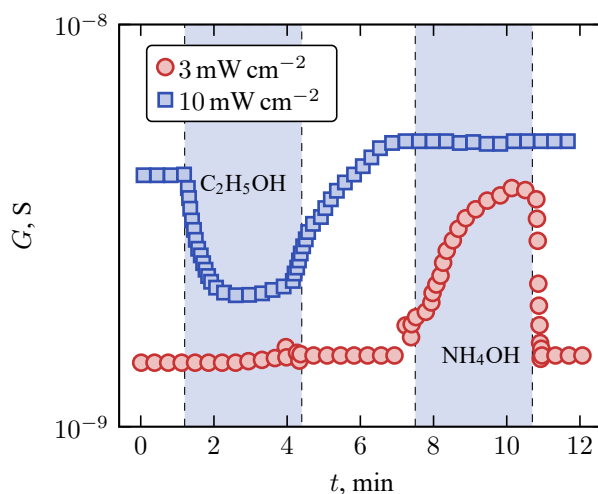


Рисунок 5.18 – Изменение проводимости образца ZnO при воздействии паров этанола (500 ppm) и аммиака (500 ppm) при различной интенсивности освещения

Варьирование интенсивности освещения позволяет селективно управлять откликом на целевой газ при комнатной температуре, что открывает возможности для идентификации компонентов газовых сред.

5.4 Повышение селективности сенсорных структур на основе пористого ZnO к газам донорного типа

Для оценки распознавательной способности сенсоров на основе данных рис. 5.7 были рассчитаны коэффициенты селективности (*sel*) и специфичности (*spec*) при фиксированной концентрации аналитов (рис. 5.19, 5.20):

$$sel = \frac{S_0}{S_i}, \quad spec = \frac{S_0}{\sum_{i=0...2} S_i} \quad (5.7)$$

где S_0 – отклик к парам этанола; S_i – отклик сенсора на воздействие мешающих примесей (пары изопропанола и ацетона).

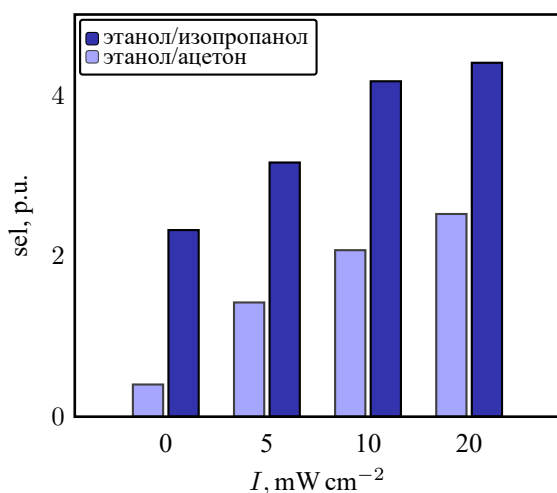


Рисунок 5.19 – Фотоиндуцированное управление селективностью газочувствительных структур на основе слоев ZnO к парам этанола

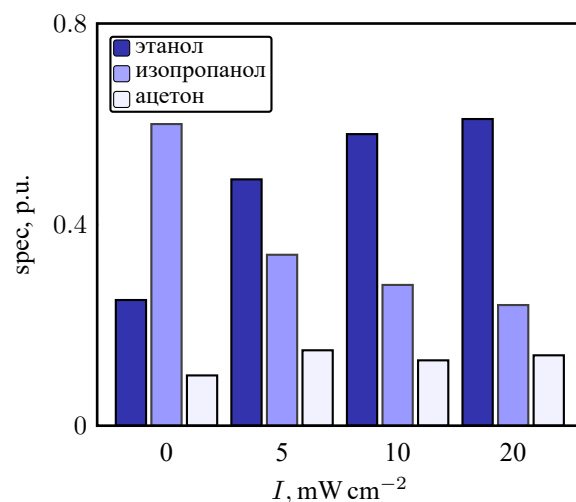


Рисунок 5.20 – Специфичность отклика газочувствительных структур на основе слоев ZnO к парам аналитов при различной интенсивности освещения

Установлено, что увеличение интенсивности излучения приводит к монотонному росту селективности и специфичности отклика газочувствительных структур к парам этанола. В условиях оптического возбуждения изменяется положение электронного квазиуровня Ферми, что обеспечивает селективную ионизацию поверхностных донорных состояний.

Поскольку различные донорные газы индуцируют примесные центры с разной глубиной залегания в запрещенной зоне ZnO, контролируемая модуляция их зарядового состояния определяет газочувствительный отклик к компонентам газовых смесей (рис. 5.7).

Матрицы коэффициентов селективности, рассчитанные по формуле (5.7) на основе экспериментальных данных (рис. 5.7), представлены на рис. 5.21.

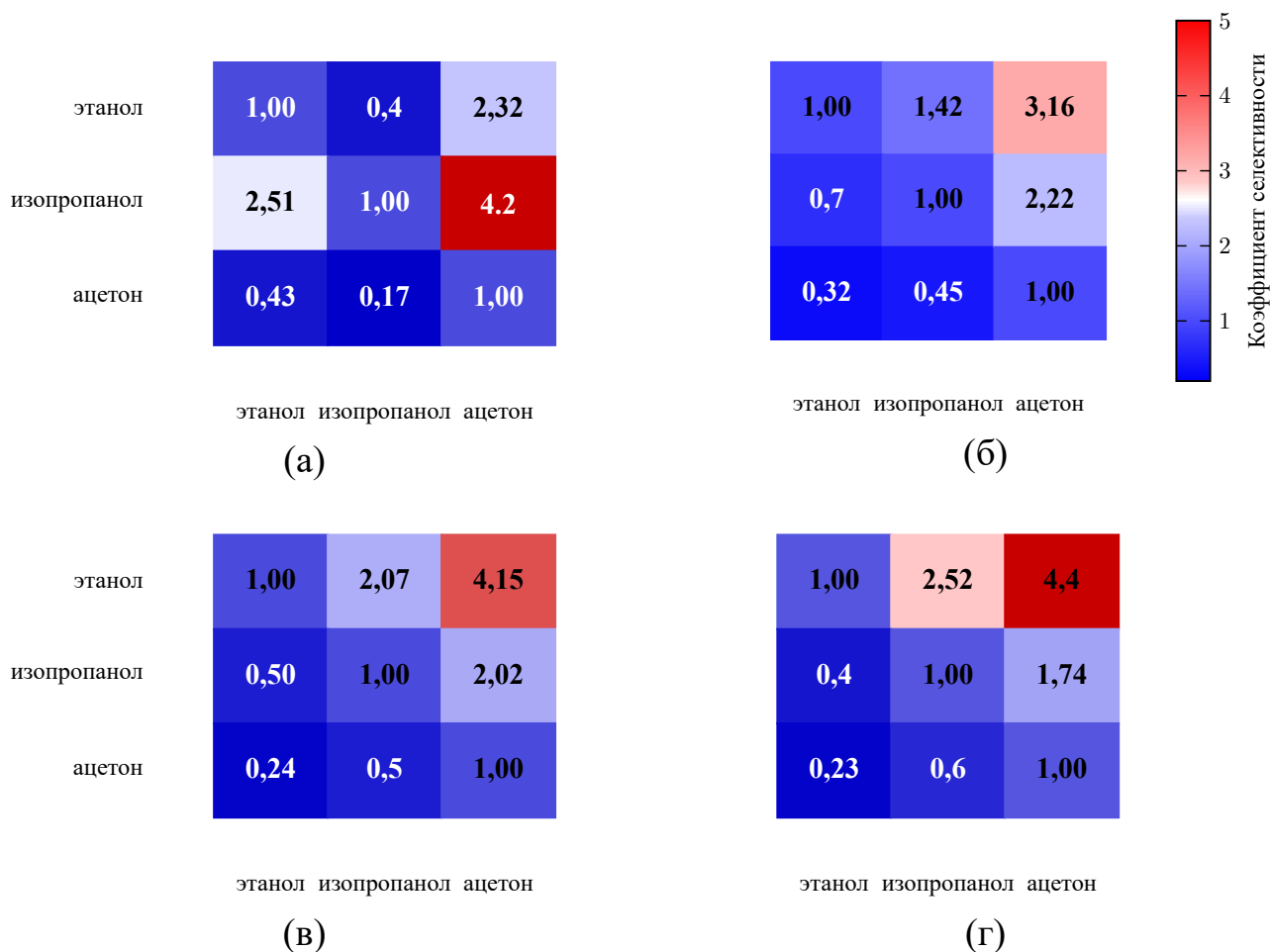


Рисунок 5.21 – Матрицы коэффициентов селективности при различных режимах освещения сенсора: (а) темнота, (б) $I = 5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, (в) $I = 10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, (г) $I = 20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Анализ экспериментальных данных показал, что увеличение интенсивности освещения приводит к монотонному росту селективности сенсора к этанолу. Максимальное значение коэффициента селективности достигается для пары этанол/ацетон и составляет 4,4. Для пары этанол/изопропанол коэффициент возрастает с 0,81 до 2,39 при увеличении интенсивности освещения. При этом селективность для пары изопропанол/ацетон снижается.

В темновых условиях наблюдается наибольшая специфичность сенсора к изопропанолу. С ростом интенсивности освещения специфичность к изопропанолу снижается с 0,6 до 0,25, тогда как к этанолу возрастает с 0,25 до 0,63. Практически это означает, что переключение между режимами детектирования этанола и изопропанола с помощью одного сенсора может осуществляться варьированием интенсивности освещения.

Для обработки экспериментальных данных применялся метод главных компонент (МГК). Оценка качества построенных МГК-моделей осуществлялась методом кросс-валидации по схеме 6-кратного разбиения с использованием алгоритма k ближайших соседей (k -NN).

В качестве входных параметров многомерного анализа использовались: концентрационные зависимости отклика одного сенсора в диапазоне температур от 150 °C до 400 °C (рис. 4.10); концентрационные зависимости отклика сенсоров из различных серий образцов; концентрационные зависимости отклика при интенсивностях освещения от 0 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ до 20 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (рис. 5.7); а также параметры адсорбционных центров E_d и W_d . Результаты классификации газовых сред при использовании различных признаков представлены на рис. 5.22.

Сравнительный анализ устойчивости модели распознавания методом перекрестной проверки показал, что варьирование интенсивности освещения обеспечивает более высокую классифицируемость газов по сравнению с температурной модуляцией. При переходе от температурного сканирования в диапазоне от 150 °C до 400 °C к оптической модуляции в диапазоне интенсивностей от 5 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ до 20 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ точность классификации этанола возросла с 67% до 87%, для изопропанола – с 75% до 80%, для ацетона – с 50% до 100%. Максимальная классифицируемость наблюдалась в пространстве энергетических параметров адсорбционных центров, на тестовой выборке все три analyта были классифицированы безошибочно.

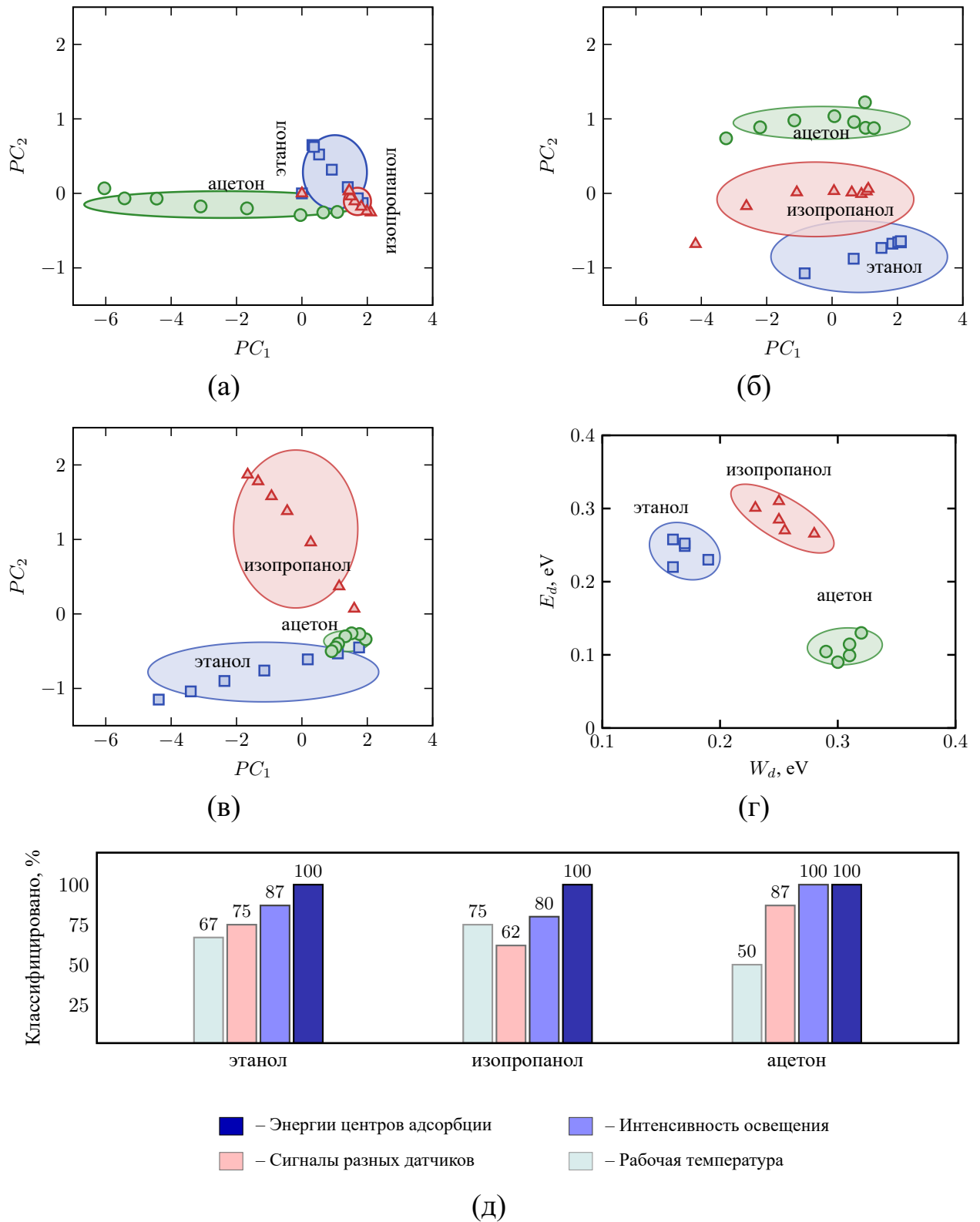


Рисунок 5.22 – Идентификация газовых сред в пространстве откликов сенсоров: (а) – при различной рабочей температуре; (б) – при использовании различных сенсоров; (в) – при различной интенсивности освещения; (г) – пространство параметров энергетических центров адсорбции; (д) – сравнение результатов перекрестной проверки ($k_{NN} = 5$)

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработан демонстрационный макет сенсорной системы для детектирования и распознавания паров органических веществ (рис. 5.23, 5.24). Макет демонстрирует возможность практической реализации предложенных в работе методов.

Для разработки принципиальной схемы и топологии печатной платы использовался пакет Proteus. Принципиальная схема устройства с основными компонентами представлена на рис. 5.25.

Устройство реализовано на базе модуля ESP32 DevKit V3.0 со встроенным Wi-Fi модулем. Питание модуля от сети осуществляется через понижающий DC/DC-преобразователь LM2596S, настроенный на выходное напряжение 12 V. Для калибровки и настройки измерительной цепи реализован магазин сопротивлений с джампером.

Измерение падения напряжения на нагрузочном резисторе производится с помощью 16-разрядного аналого-цифрового преобразователя ADS1115, подключенного по шине I2C. На входе АЦП установлен фильтр нижних частот для подавления высокочастотных помех. В качестве источника опорного напряжения используется микросхема TL431.

Принцип работы макета основан на изменении проводимости чувствительного слоя ZnO, изготовленного по технологии, описанной в главе 2. Устройство состоит из управляющего блока, рабочей камеры и держателя образца. Для упрощения взаимодействия с устройством разработан веб-интерфейс, позволяющий подключаться к макету по Wi-Fi и отслеживать изменение сопротивления в реальном времени (рис. 5.24б). Измеренные значения напряжения сглаживаются с помощью кольцевого буфера и медианной фильтрации со скользящим окном.

В отсутствие целевого донорного газа на поверхности слоя устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие, что соответствует определенному базовому уровню сопротивления на воздухе. При напуске паров донорных газов сопротивление образца уменьшается. Устройство позволяет сохранять и записывать результаты экспериментов, управлять пороговым значением срабатывания, а также автоматически включать вентиляцию при снижении сопротивления ниже заданного порога.

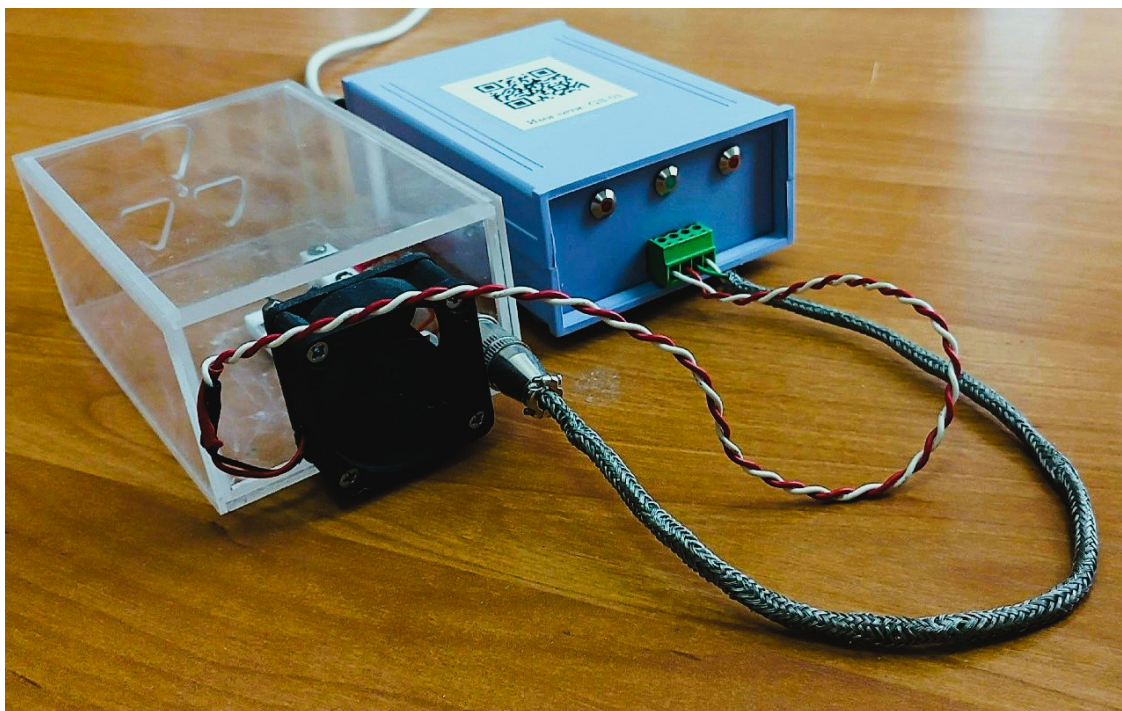
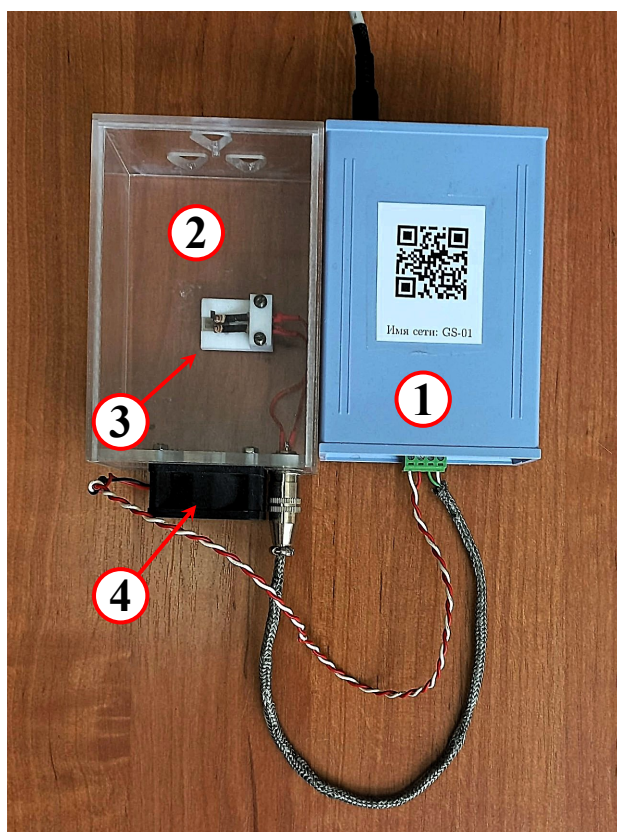
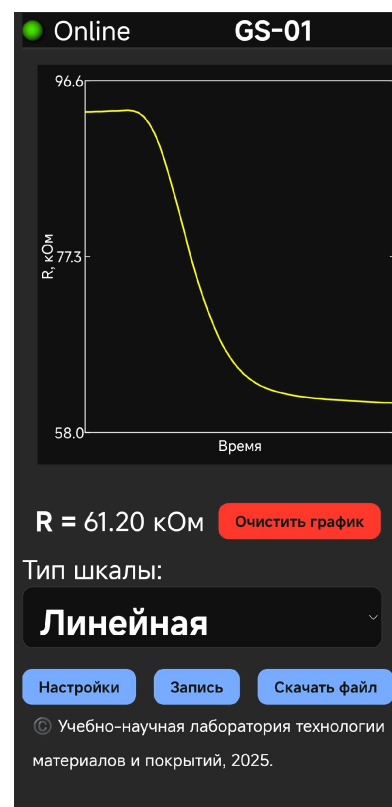


Рисунок 5.23 – Внешний вид демонстрационного макета



(а)



(б)

Рисунок 5.24 – Внешний вид макета: (а) – вид сверху, где 1 – управляющее устройство, 2 – рабочая камера, 3 – образец в держателе с прижимными электродами, 4 – кулер; (б) – вид интерфейса на мобильном устройстве

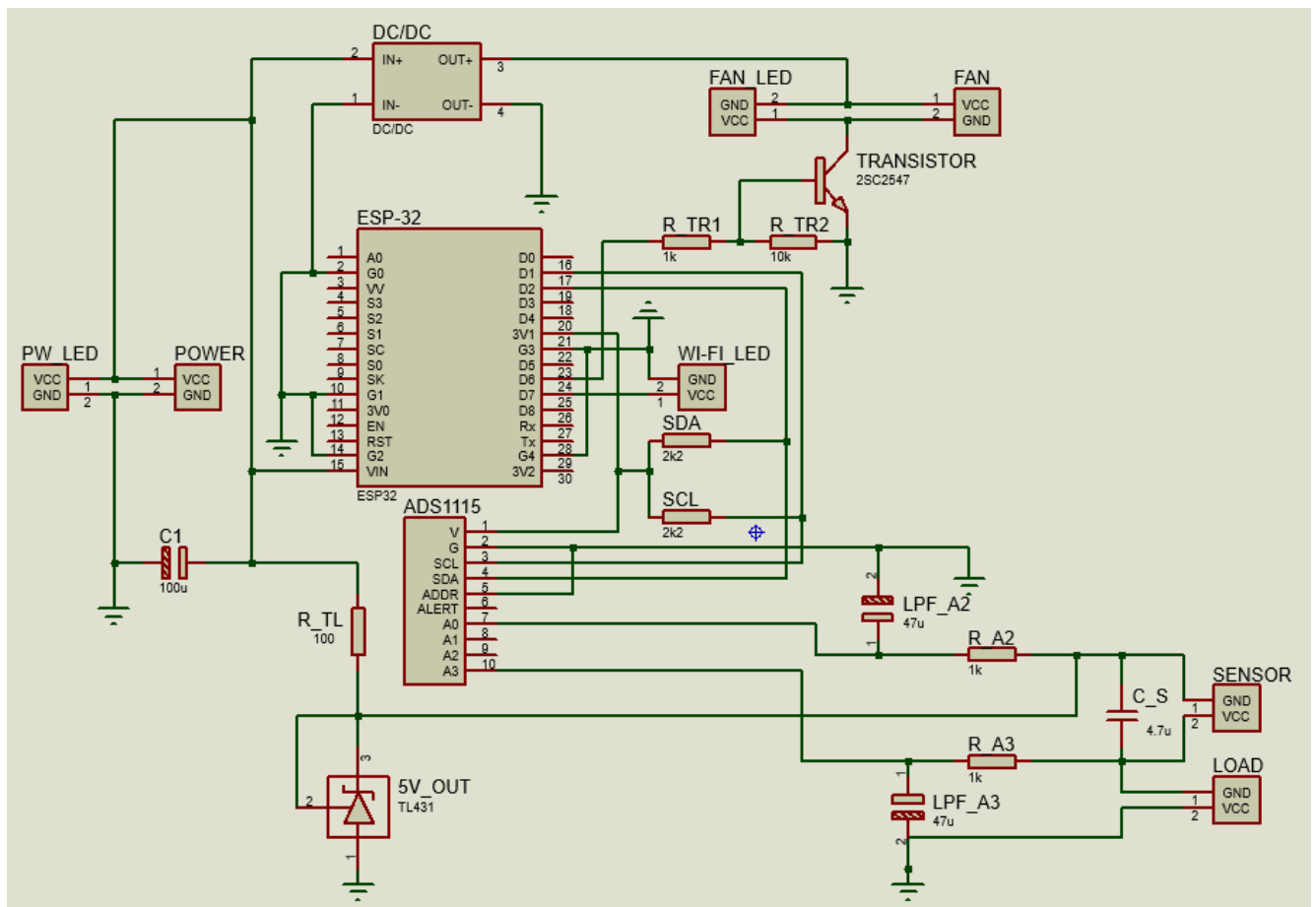


Рисунок 5.25 – Принципиальная схема демонстрационного макета

Время срабатывания (от напуска пробы до вентиляции) при детектировании с помощью макета составляет ≈ 5 s, а время восстановления после запуска кулера не превышает ≈ 10 s при комнатной температуре. При УФ-освещении время отклика сокращается до единиц секунд. Время вентиляции рабочей камеры не превышает 5 s, что не лимитирует общее быстродействие системы.

Разработанный макет подтверждает принципиальную возможность создания на основе предложенных решений компактных сенсорных систем для анализа газовых сред и используется в учебном процессе кафедры материаловедения, технологии и управления качеством для демонстрации принципов работы полупроводниковых сенсоров и выполнения курсовых работ.

Основные результаты и выводы

1. Экспериментально установлено, что время восстановления проводимости пористых слоев $n\text{-ZnO}$ после воздействия оптического возбуждения с длиной волны $\lambda = 365 \text{ nm}$ при температуре 350°C монотонно уменьшается с ростом парциального давления кислорода в диапазоне от 10^{-6} mbar до 10^2 mbar . Данный эффект обусловлен перераспределением вкладов объемного и поверхностного каналов рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда, приводящим к преобладанию рекомбинационного потока через поверхностные состояния, обусловленные адсорбцией кислорода.

2. Экспериментально обнаружен зависящий от интенсивности оптического возбуждения с длиной волны $\lambda = 365 \text{ nm}$ эффект фотостимулированной инверсии знака изменения проводимости пористых слоев $n\text{-ZnO}$ при воздействии паров летучих органических соединений донорного типа (этанола, изопропанола, ацетона) в низкотемпературном диапазоне от 20°C до 90°C . Установленная закономерность позволяет реализовать способ идентификации детектируемых газов с использованием зависимости знака отклика чувствительного элемента от интенсивности оптического возбуждения в качестве аналитического критерия.

3. Экспериментально установлено, что оптическое возбуждение пористых слоев $n\text{-ZnO}$ с длиной волны $\lambda = 365 \text{ nm}$ и интенсивностью от $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ в температурном диапазоне от 200°C до 350°C вызывает увеличение величины отклика сенсора к парам летучих органических соединений донорного типа (этанола, изопропанола и ацетона) до 10 раз, а также повышение быстродействия и селективности детектирования этанола не менее чем в 2 раза.

4. Сравнительный анализ методов управления селективностью показал, что варьирование интенсивности УФ-освещения обеспечивает более высокую точность классификации газов по сравнению с температурной модуляцией. При переходе от температурного сканирования к оптической модуляции точность классификации этанола возросла с 67% до 87%, изопропанола – с 75% до 80%, ацетона – с 50% до 100%. При использовании энергетических параметров адсорбционных центров в качестве классификационных признаков распознавание на тестовой выборке произведено безошибочно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Разработан технологический метод формирования пористых поликристаллических слоев ZnO путем химического осаждения с последующей термообработкой в кислородсодержащей среде при температурах от 300 °С до 500 °С. Установлена зависимость аспектного отношения гексагональных зерен от температуры отжига, обеспечивающая возможность управляемого изменения этого параметра в диапазоне от 5 до 50. Экспериментально определена оптимальная температура отжига (400 °С), при которой достигается максимум отклика (около 600) на воздействие паров этанола с концентрацией 5000 ppm.

2. Разработана физико-технологическая модель влияния условий термообработки на проводимость поликристаллических слоев оксида цинка. Модель описывает механизмы укрупнения зерен за счет кристаллизации аморфной фазы на их границах и термогенерации дефектов в кристаллической фазе материала в диапазоне температур от 300 °С до 500 °С. На основе модельных расчетов установлены оптимальные параметры термообработки (длительность 5 часов, температура 400 °С), позволяющие снизить скорость дрейфа проводимости слоев ZnO до величины менее $0,5 \% \cdot \text{h}^{-1}$ при рабочей температуре 350 °С.

3. Экспериментально установлено, что время восстановления проводимости пористых слоев n-ZnO после воздействия оптического возбуждения с длиной волны $\lambda = 365 \text{ nm}$ при температуре 350 °С монотонно уменьшается с ростом парциального давления кислорода в диапазоне от 10^{-6} mbar до 10^2 mbar . Данный эффект обусловлен перераспределением вкладов объемного и поверхностного каналов рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда, приводящим к преобладанию рекомбинационного потока через поверхностные состояния, обусловленные адсорбцией кислорода.

4. Экспериментально подтверждена применимость полученных пористых слоев ZnO в качестве чувствительных элементов сенсоров парциального давления кислорода, функционирующих в диапазоне от 10^{-6} mbar до 10^2 mbar , для контроля параметров газовых сред в вакуумных установках реактивного распыления и плазмохимического осаждения.

5. Разработана стационарная физико-математическая модель электронных

и адсорбционных процессов в поликристаллических слоях широкозонных полупроводников. В рамках одномерного приближения описана взаимосвязь размера зерен, уровня легирования материала, интенсивности оптического возбуждения и параметров рекомбинации носителей заряда через объемные и поверхностные центры, определяемая изменением плотности поверхностных состояний в различных газовых средах. Модель обеспечивает расчет концентрационных зависимостей отклика сенсора в темновом режиме и при воздействии излучения из области собственного поглощения полупроводника в диапазоне температур от 20 °С до 350 °С с погрешностью не более 5 %.

6. Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчетов позволило определить параметры разработанной модели, включая энергетические характеристики поверхностных состояний и теплоты десорбции, обусловленные адсорбцией паров летучих органических соединений донорного типа. Глубина залегания поверхностных уровней для этанола составляет 0,25 eV, для изопропанола – 0,3 eV, для ацетона – 0,1 eV; а теплота десорбции – 0,18 eV, 0,23 eV и 0,3 eV соответственно.

7. Разработан метод распознавания газов донорного типа с использованием одного чувствительного элемента, основанный на измерении концентрационной зависимости отклика сенсора и последующем анализе данных в рамках аналитической физико-математической модели. Достижение высокой вероятности правильной идентификации (более 98 %) обеспечено применением в качестве распознающих признаков глубины залегания примесного уровня и теплоты десорбции, инвариантных к рабочей температуре и концентрации газов. Эффективность метода экспериментально подтверждена при детектировании паров этанола, изопропанола и ацетона.

8. Экспериментально обнаружен зависящий от интенсивности оптического возбуждения с длиной волны $\lambda = 365$ nm эффект фотостимулированной инверсии знака изменения проводимости пористых слоев n-ZnO при воздействии паров летучих органических соединений донорного типа (этанола, изопропанола, ацетона) в низкотемпературном диапазоне от 20 °С до 90 °С. Установленная закономерность позволяет реализовать способ идентификации детектируемых газов с использованием зависимости знака отклика чувствительного элемента от интенсивности оптического возбуждения в качестве аналитического критерия.

9. Экспериментально установлено, что оптическое возбуждение пористых

слоев n-ZnO с длиной волны $\lambda = 365 \text{ nm}$ и интенсивностью от $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ в температурном диапазоне от 200°C до 350°C вызывает увеличение величины отклика сенсора к парам летучих органических соединений донорного типа (этанола, изопропанола и ацетона) до 10 раз, а также повышение быстродействия и селективности детектирования этанола не менее чем в 2 раза.

Выражаю глубокую признательность своему научному руководителю, доктору технических наук Вячеславу Владимировичу Симакову за постоянное научное руководство, ценные советы по постановке и интерпретации экспериментов, а также всестороннюю помощь в разработке теоретической модели и подготовке публикаций. Особая благодарность – за плодотворные дискуссии и методические рекомендации по структурированию диссертационного исследования.

Считаю своим долгом поблагодарить профессора Владимира Владимировича Кисина, под влиянием которого сформировано концептуальное направление работы, связанное с установлением закономерностей фотостимулированного отклика наноструктурированных полупроводниковых структур.

Искренне признателен Илье Владимировичу Синёву за квалифицированную помощь в проведении экспериментальной части работы, включая обеспечение функционирования измерительного оборудования и технологическое сопровождение.

Особую благодарность выражаю заведующему лабораторией Александру Ивановичу Гребенникову за внимание к работе, помощь в подборе научной литературы и активное участие в обсуждении результатов. Конструктивная критика, высказанная в ходе совместных дискуссий, способствовала более глубокому осмыслению полученных данных и укреплению научной строгости проводимого исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Nikolic, M.V., Milovanovic, V., Vasiljevic, Z.Z., Stamenkovic, Z. Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application // *Sensors*. — 2020. — Vol. 20, No. 22. — Art. 6694. — DOI: 10.3390/s20226694.
- 2 Khan, M.A.H., Thomson, B., Yu, J., Debnath, R. [et al.]. Scalable metal oxide functionalized GaN nanowire for precise SO₂ detection // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2020. — Vol. 318. — Art. 128223. — DOI: 10.1016/j.snb.2020.128223.
- 3 Rahman, M.M. Efficient formaldehyde sensor development based on Cu-codoped ZnO nanomaterial by an electrochemical approach // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2020. — Vol. 305. — Art. 127541. — DOI: 10.1016/j.snb.2019.127541.
- 4 Кисин, В.В., Симаков, В.В., Ворошилов, А.С. [и др.]. Градуировка тонкопленочного сенсора газа // *Приборы и техника эксперимента*. — 2009. — № 1. — С. 158-160.
- 5 Симаков, В.В., Синёв, И.В., Смирнов, А.В., Гребенников, А.И. Влияние температуры на скорость роста нитевидных нанокристаллов диоксида олова, сформированных методом физического осаждения из парогазовой фазы // *Журнал технической физики*. — 2016. — Т. 86, № 4. — С. 96-100. — DOI: 10.1134/S1063784216040216.
- 6 Румянцева, М.Н., Макеева, Е.А., Гаськов, А.М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности // *Российский химический журнал*. — 2008. — Т. 52, № 2. — С. 122-129.
- 7 Симаков, В.В., Никитина, Л.В., Синев, И.В. Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем // *Башкирский химический журнал*. — 2010. — Т. 17, № 5. — С. 125-127.
- 8 Simakov, V., Voroshilov, A., Grebennikov, A., Kucherenko, N., Yakusheva, O., Kisin, V. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2009. — Vol. 137, No. 2. — P. 456-461. — DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
- 9 Ma, D., Gao, J., Zhang, Z., Zhao, H. Gas recognition method based on the deep learning model of sensor array response map // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2021. — Vol. 330. — Art. 129349. — DOI: 10.1016/j.snb.2020.129349.
- 10 Смирнов, А.В., Гребенников, А.И., Грибов, А.Н., Симаков, В.В., Синев,

И.В., Кисин, В.В. Отклик газочувствительной микросистемы на запах перегретой изоляции электрического кабеля // Нано- и микросистемная техника. — 2014. — № 2. — С. 53-56.

11 Синев, И.В., Клычков, Н.А., Тимошенко, Д.А., Симаков, В.В. Влияние освещения на распознавательную способность мультисенсорных микросистем на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2020. — № 12. — С. 713-721. — DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713.

12 Fine, G.F., Cavanagh, L.M., Afonja, A., Binions, R. Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring // Sensors. — 2010. — Vol. 10, No. 6. — P. 5469-5502. — DOI: 10.3390/s100605469.

13 Tiemann, M. Porous metal oxides as gas sensors // Chemistry — A European Journal. — 2007. — Vol. 13, No. 30. — P. 8376-8388. — DOI: 10.1002/chem.200700927.

14 Comini, E. Metal oxide nano-crystals for gas sensing // Analytica Chimica Acta. — 2006. — Vol. 568, No. 1-2. — P. 28-40. — DOI: 10.1016/j.aca.2005.10.069.

15 Liu, J., et al. Size effect and comprehensive mathematical model for gas-sensing mechanism of SnO₂ thin film gas sensors // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — Vol. 898. — P. 162875. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162875.

16 Yamazoe, N., Shimanoe, K. Receptor function and response of semiconductor gas sensor // Journal of Sensors. — 2009. — Vol. 2009. — Art. 875704. — DOI: 10.1155/2009/875704.

17 Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Ефанова, В.В., Синев, И.В. Перекрестное влияние паров изопропанола и этанола на отклик полупроводникового сенсора газа // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2023. — № 15. — С. 746-753. — DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.746.

18 Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синев, И.В., Шикун, Д.А. Влияние добавок оксидов меди и цинка на электрические и газочувствительные свойства композитных слоёв диоксида олова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2022. — № 14. — С. 632-638. — DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.632.

19 Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синев, И.В., Тимошенко, Д.А. Динамика отклика сенсора на основе наноструктурированного слоя диоксида олова при воздействии паров изопропанола // Физико-химические аспекты изучения класте-

ров, наноструктур и наноматериалов. — 2021. — № 13. — С. 708-716. — DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.708.

20 Клычков, Н.А., Курмашева, Д.В., Симаков, В.В., Синев, И.В. Математическое моделирование проводимости поликристаллических слоёв широкозонных полупроводников при адсорбции на их поверхности газов — восстановителей в присутствии кислорода // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2023. — № 15. — С. 424-431. — DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424.

21 Korotchenkov, G., Brynzari, V., Dmitriev, S. Electrical behavior of SnO_2 thin films in humid atmosphere // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1999. — Vol. 54, No. 3. — P. 197-201. — DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00016-7.

22 Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синев, И.В. Температурная зависимость проводимости пленки Cu:SnO_2 на воздухе // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2023. — № 15. — С. 119-126. — DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.119.

23 Patil, P.S., Kavar, R.K., Seth, T., et al. Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO_2) thin films // Ceramics International. — 2003. — Vol. 29, No. 7. — P. 725-734. — DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00224-9.

24 Gupta, S.K., Joshi, A., Kaur, M. Development of gas sensors using ZnO nanostructures // Journal of Chemical Sciences. — 2010. — Vol. 122. — P. 57-62. — DOI: 10.1007/s12039-010-0006-y.

25 Fan, S.W., Srivastava, A.K., Dravid, V.P. Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2010. — Vol. 144, No. 1. — P. 159-163. — DOI: 10.1016/j.snb.2009.10.054.

26 Espid, E., Taghipour, F. UV-LED photo-activated chemical gas sensors: A review // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. — 2017. — Vol. 42, No. 5. — P. 416-432. — DOI: 10.1080/10408436.2016.1226161.

27 Wang, Y., Li, X., Wang, N., et al. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities // Separation and Purification Technology. — 2008. — Vol. 62, No. 3. — P. 727-732. — DOI: 10.1016/j.seppur.2008.03.035.

28 Singh, G., Singh, R.C. Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO_2 nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol

// Sensors and Actuators B: Chemical. — 2019. — Vol. 282. — P. 373-383. — DOI: 10.1016/j.snb.2018.11.086.

29 Staerz, A., Weimar, U., Barsan, N. Current state of knowledge on the metal oxide-based gas sensing mechanism // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2022. — Vol. 358. — P. 131531. — DOI: 10.1016/j.snb.2022.131531.

30 Dong, Z.M., Xia, Q., Ren, H., Shang, X., Lu, X., Joo, S.W., Huang, J. Preparation of hollow SnO₂/ZnO cubes for the high-performance detection of VOCs // Ceramics International. — 2023. — Vol. 49, No. 3. — P. 4650-4658. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.352.

31 Li, G., Zhang, H., Meng, L., Sun, Z., Chen, Z., Huang, X., Qin, Y. Adjustment of oxygen vacancy states in ZnO and its application in ppb-level NO₂ gas sensor // Science Bulletin. — 2020. — Vol. 65, No. 19. — P. 1650-1658. — DOI: 10.1016/j.scib.2020.05.027.

32 Ambardekar, V., Bhowmick, T., Bandyopadhyay, P.P. Understanding on the hydrogen detection of plasma sprayed tin oxide/tungsten oxide (SnO₂/WO₃) sensor // International Journal of Hydrogen Energy. — 2022. — Vol. 47, No. 33. — P. 15120-15131. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.005.

33 Gan, L., Wu, C., Tan, Y., Chi, B., Pu, J., Jian, L. Oxygen sensing performance of Nb-doped TiO₂ thin film with porous structure // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 585. — P. 729-733. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.161.

34 Cho, S.Y., et al. High-resolution p-type metal oxide semiconductor nanowire array as an ultrasensitive sensor for volatile organic compounds // Nano Letters. — 2016. — Vol. 16, No. 7. — P. 4508-4515. — DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01713.

35 Kim, H., Lee, J. Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using p-type Oxide Semiconductors: Overview // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2014. — Vol. 192. — P. 607-627. — DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.005.

36 Comini, E., et al. Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2000. — Vol. 65, No. 1-3. — P. 260-263. — DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00350-0.

37 Camagni, P., et al. Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1996. — Vol. 31, No. 1-2. — P. 99-103. — DOI: 10.1016/0925-4005(96)80023-2.

38 Shukla, S., et al. Effect of ultraviolet radiation exposure on room-temperature hydrogen sensitivity of nanocrystalline doped tin oxide sensor incorporated into

microelectromechanical systems device // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 97, No. 5. — Art. 054307. — DOI: 10.1063/1.1851597.

39 Гаман, В.И. Физические основы работы полупроводниковых сенсоров водорода // *Известия вузов. Физика*. — 2008. — № 4. — С. 84-98.

40 Rantala, T.T., Wastberg, B., Rosen, N. Potential energy curves for diatomic molecules calculated with numerical basis functions // *The Journal of Chemical Physics*. — 1986. — No. 109. — P. 261-268. — DOI: 10.1016/0301-0104(86)87056-2.

41 Ihokura, K., Watson, J. The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications. — Boca Raton: CRC Press, 2017. — DOI: 10.1201/9780203735893.

42 Göpel, W., Schierbaum, K.D. SnO₂ sensors: current status and future prospects // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 1995. — Vol. 26, No. 1-3. — P. 1-12. — DOI: 10.1016/0925-4005(94)01546-t.

43 Williams, D.E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 1999. — Vol. 57, No. 1-3. — P. 1-16. — DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00133-1.

44 Tiwana, P., et al. Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells // *ACS Nano*. — 2011. — Vol. 5, No. 6. — P. 5158-5166. — DOI: 10.1021/nn201243y.

45 Fonstad, C.G., Rediker, R.H. Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals // *Journal of Applied Physics*. — 1971. — Vol. 42. — P. 2911-2918. — DOI: 10.1063/1.1660648.

46 Kirkwood, N., Singh, B., Mulvaney, P. Enhancing quantum dot LED efficiency by tuning electron mobility in the ZnO electron transport layer // *Advanced Materials Interfaces*. — 2016. — Vol. 3, No. 22. — Art. 1600868. — DOI: 10.1002/admi.201600868.

47 Xu, P.S., Sun, Y.M., Shi, C.S., Xu, F.Q., Pan, H.B. Electronic structure of ZnO and its native point defects // *Science in China Series A: Mathematics*. — 2001. — Vol. 44, No. 9. — P. 1174-1181. — DOI: 10.1007/BF02877436.

48 Hoffman, D.M., Pfisterer, D., Sann, J., et al. Properties of the oxygen vacancy in ZnO // *Applied Physics A*. — 2007. — Vol. 88. — P. 147-151. — DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.

49 Liu, L., Mei, Z., Tang, A. Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93, No. 23. — Art. 235305. — DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235305.

50 Ait hssi, A., Soussi, A., Labchir, N., Taoufiq, M., Najih, H., Elfanaoui, A., Ihlal, A., Boubaid, K. A DFT theoretical and experimental study of the effect of indium doping within electrochemical deposited ZnO // Vacuum. — 2023. — Vol. 212. — Art. 112503. — DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112503.

51 Gulyaeva, I.A., et al. Investigation of electrophysical, photo- and gas-sensitive properties of ZnO-SnO₂ sol-gel films // Journal of Advanced Dielectrics. — 2023. — P. 2245002. — DOI: 10.1142/S2010135X22450023.

52 Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., Gao, R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors // Sensors. — 2010. — Vol. 10, No. 3. — P. 2088-2106. — DOI: 10.3390/s100302088.

53 Kissine, V.V., Voroshilov, S.A., Sysoev, V.V. A comparative study of SnO₂ and SnO₂:Cu thin films for gas sensor applications // Thin Solid Films. — 1999. — Vol. 348, No. 1-2. — P. 304-311. — DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00057-7.

54 Na, H.B., Zhang, X.F., Zhang, M., Deng, Z.P., et al. A fast response/recovery ppb-level H₂S gas sensor based on porous CuO/ZnO heterostructural tubule via confined effect of absorbent cotton // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2019. — Vol. 297. — P. 126816. — DOI: 10.1016/j.snb.2019.126816.

55 Исмаилов, Д.В. Наноструктурированные слои и тонкие пленки на основе оксида цинка: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. — Саратов, 2018.

56 Saura, J. Gas-sensing properties of SnO₂ pyrolytic films subjected to ultraviolet radiation // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1994. — Vol. 17, No. 3. — P. 211-214. — DOI: 10.1016/0925-4005(93)00874-x.

57 Moore, J.C., Thompson, C.V. A phenomenological model for the photocurrent transient relaxation observed in ZnO-based photodetector devices // Sensors. — 2013. — Vol. 13, No. 8. — P. 9921-9940. — DOI: 10.3390/s130809921.

58 Бару, В.Г., Волькенштейн, Ф.Ф. Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. — М.: Наука, 1978.

59 Zhu, Q., Xie, C., Li, H., Zeng, D. A method for modeling and deciphering the persistent photoconductance and long-term charge storage of ZnO nanorod arrays // Nano Research. — 2016. — Vol. 9, No. 10. — P. 2972-3002. — DOI: 10.1007/s12274-016-1182-y.

60 Zhang, H., Babichev, A.V., Jacopin, G., Lavenus, P., Julien, F.H., Egorov, A.Yu., Zhang, J., Pauporté, T., Tchernycheva, M. Characterization and modeling of a ZnO nanowire ultraviolet photodetector with graphene transparent contact //

Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 114, No. 23. — Art. 234505. — DOI: 10.1063/1.4854455.

61 Bansal, S., Kumar, S., Jain, A., Rohilla, V., Prakash, K., Gupta, A., Ali, T., Alenezi, A.M., Islam, M.S., Soliman, M.S., Islam, M.T. Design and TCAD analysis of few-layer graphene/ZnO nanowires heterojunction-based photodetector in UV spectral region // Scientific Reports. — 2025. — Vol. 15. — Art. 7762. — DOI: 10.1038/s41598-025-92596-3.

62 Горшков, А.П., Тихов, С.В. Физика поверхности полупроводников. — Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2013. — 101 с.

63 Brattain, W.H., Bardeen, J. Surface properties of germanium // Bell System Technical Journal. — 1953. — Vol. 32. — P. 1.

64 Morrison, S.J. Changes of surface conductivity of germanium with ambient // Journal of Physical Chemistry. — 1953. — Vol. 57. — P. 860-863.

65 Wang, X., Yee, S.S., Carey, W.P. Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1995. — Vol. 25, No. 1-3. — P. 454-457. — DOI: 10.1016/0925-4005(94)01395-0.

66 Othmen, W.B.H., et al. Study of charge transport in Fe-doped SnO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method // Materials Science in Semiconductor Processing. — 2016. — Vol. 52. — P. 46-54. — DOI: 10.1016/j.mssp.2016.05.010.

67 Гаман, В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. — Томск: Изд-во НТЛ, 2012. — 112 с.

68 Marion, E.F., Tobias, J.K., Simon, U. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? // Small. — 2006. — Vol. 2, No. 1. — P. 36-50. — DOI: 10.1002/smll.200500261.

69 Watson, J. A note on the electrical characterisation of solid-state gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1992. — Vol. 8. — P. 173-177. — DOI: 10.1016/0925-4005(92)80176-X.

70 Sensato, F.R., et al. Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced SnO₂ (110) surfaces and the interaction with O₂ // Surface Science. — 2002. — Vol. 511, No. 1-3. — P. 408-420. — DOI: 10.1016/S0039-6028(02)01542-X.

71 Oviedo, J., Gillan, M.J. First-principles study of the interaction of oxygen with the SnO₂ (110) surface // Surface Science. — 2001. — Vol. 490, No. 3. — P. 221-236.

— DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01372-3.

72 Korotcenkov, G., et al. Grain size effects in sensor response of nanostructured SnO₂- and In₂O₃-based conductometric thin film gas sensor // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 2009. — Vol. 34, No. 1-2. — P. 1-17. — DOI: 10.1080/10408430902815725.

73 Jumana Kareem Buraihi Mahdi, Hikmat Adnan Banimuslem. Temperature dependence conductivity and optical energy gap of ZnO modified CNTs prepared by sol-gel method // *AIP Conference Proceedings*. — 2023. — Vol. 2591. — P. 040029. — DOI: 10.1063/5.0120451.

74 Yan, Y., Al-Jassim, M.M., Wei, S.H. Oxygen-vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72, No. 16. — Art. 161307. — DOI: 10.1103/PhysRevB.72.161307.

75 Pavelko, R.G., et al. Comparative study of nanocrystalline SnO₂ materials for gas sensor application: Thermal stability and catalytic activity // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2009. — Vol. 137, No. 2. — P. 637-643. — DOI: 10.1016/j.snb.2008.12.025.

76 Yamazoe, N., Shimano, K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2008. — Vol. 128. — P. 566-573. — DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.036.

77 Korotcenkov, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // *Materials Science and Engineering: B*. — 2007. — Vol. 139. — P. 1-23. — DOI: 10.1016/j.mseb.2007.01.044.

78 Gurlo, A., Riedel, R. In situ and operando spectroscopy for assessing mechanisms of gas sensing // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2007. — Vol. 46. — P. 3826-3848. — DOI: 10.1002/anie.200602597.

79 Maier, J. *Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids*. — Chichester: Wiley, 2004.

80 Ahlers, S., Müller, G., Doll, T. A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2005. — Vol. 107, No. 2. — P. 587-599. — DOI: 10.1016/j.snb.2004.11.020.

81 Barsan, N., Tomescu, A. The temperature dependence of the response of SnO₂-based gas sensing layers to O₂, CH₄ and CO // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 1995. — Vol. 26, No. 1-3. — P. 45-48. — DOI: 10.1016/0925-4005(94)01553-T.

82 Волькенштейн, Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1973.

83 Rothschild, A., Komem, Y. The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors // Journal of Applied Physics. — 2004. — Vol. 95, No. 11. — P. 6374-6380. — DOI: 10.1063/1.1728314.

84 Malagù, C., et al. Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors // Journal of Applied Physics. — 2002. — Vol. 91, No. 2. — P. 808-814. — DOI: 10.1063/1.1425434.

85 Ashik, U.P.M., Kudo, S., Hayashi, J. An overview of metal oxide nanostructures // Synthesis of Inorganic Nanomaterials / Ed. by S. Mohan Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas. — 2018. — P. 19-57. — DOI: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00002-6.

86 Salehi, A. A highly sensitive self-heated SnO₂ carbon monoxide sensor // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2003. — Vol. 96. — P. 88-93. — DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00490-8.

87 Yu, K.N., et al. Microstructural change of nano-SnO₂ grain assemblages with the annealing temperature // Physical Review B. — 1997. — Vol. 55, No. 4. — P. 2666. — DOI: 10.1103/PhysRevB.55.2666.

88 Sberveglieri, G. Classical and novel techniques for the preparation of SnO₂ thin-film gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1992. — Vol. 6, No. 1-3. — P. 239-247. — DOI: 10.1016/0925-4005(92)80062-3.

89 Atanasova, G., et al. Metal-oxide nanostructures produced by PLD in open air for gas sensor applications // Applied Surface Science. — 2019. — Vol. 470. — P. 861-869. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.178.

90 Han, N., et al. Photoluminescence investigation on the gas sensing property of ZnO nanorods prepared by plasma-enhanced CVD method // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2010. — Vol. 145, No. 1. — P. 114-119. — DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.042.

91 Leng, D., et al. Preparation and properties of SnO₂ film deposited by magnetron sputtering // International Journal of Photoenergy. — 2012. — Vol. 2012. — Art. 235971. — DOI: 10.1155/2012/235971.

92 Gubbins, M.A., Casey, V., Newcomb, S.B. Nanostructural characterisation of SnO₂ thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering of tin // Thin Solid Films. — 2002. — Vol. 405, No. 1-2. — P. 270-275. — DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01728-

X.

93 Симаков, В.В., и др. Формирование пленок диоксида олова с вертикально ориентированными нанопорами // Нанотехника. — 2011. — № 3. — С. 45.

94 Agarwal, S., et al. Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2019. — Vol. 292. — P. 24-31. — DOI: 10.1016/j.snb.2019.04.083.

95 Tischner, A., et al. Ultrathin SnO₂ gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2008. — Vol. 134, No. 2. — P. 796-802. — DOI: 10.1016/j.snb.2008.06.032.

96 Korotcenkov, G., Cho, B.K. Synthesis and deposition of sensor materials // Chemical Sensors. — 2010. — Vol. 1. — P. 214-303.

97 Ammar, A.H., et al. Effect of gas type, pressure and temperature on the electrical characteristics of Al-doped SnO₂ thin films deposited by RGTO method for gas sensor application // Vacuum. — 2013. — Vol. 94. — P. 30-40. — DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.01.013.

98 Kaur, M., et al. H₂S sensors based on SnO₂ films: RGTO versus RF sputtering // Materials Chemistry and Physics. — 2014. — Vol. 147, No. 3. — P. 707-714. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.010.

99 Wilson, A., et al. Sol-gel materials for gas-sensing applications // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1994. — Vol. 19, No. 1-3. — P. 506-510. — DOI: 10.1016/0925-4005(93)01060-H.

100 Hamrouni, A., et al. Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO-SnO₂ nanocomposites // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. — 2014. — Vol. 390. — P. 133-141. — DOI: 10.1016/j.molcata.2014.03.018.

101 Kim, K.W., et al. The selective detection of C₂H₅OH using SnO₂-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2007. — Vol. 123, No. 1. — P. 318-324. — DOI: 10.1016/j.snb.2006.08.028.

102 Zakrzewska, K. Mixed oxides as gas sensors // Thin Solid Films. — 2001. — Vol. 391, No. 2. — P. 229-238. — DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00987-7.

103 Аверин, И.А., и др. Чувствительные элементы датчиков вакуума на основе пористых наноструктурированных пленок SiO₂-SnO₂, полученных золь-гель методом // Журнал технической физики. — 2015. — Т. 85, № 6. — С. 143-147. —

DOI: 10.1134/S106378421506002X.

104 Мошников, В.А. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов / под ред. О.А. Шиловой. — СПб.: Лань, 2013. — 304 с.

105 Логинов, В.А., и др. Влияние лазерной обработки на газовую чувствительность пленок диоксида олова // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24, № 7. — С. 57-60.

106 Al Jarrah, R.M., Kadhém, E.M., Alkhayatt, A.H.O. Annealing and operating temperatures effect on spray-deposited nanocrystalline ZnO thin-film gas sensor // Applied Physics A. — 2022. — Vol. 128, No. 6. — Art. 527. — DOI: 10.1007/s00339-022-05659-x.

107 Mwathe, P.M., et al. Surface passivation effect on CO₂ sensitivity of spray pyrolysis deposited Pd-F:SnO₂ thin film gas sensor // Advanced Materials. — 2014. — Vol. 3, No. 5. — P. 38-44. — DOI: 10.11648/j.am.20140305.12.

108 Mehraj, S., et al. Annealing dependent oxygen vacancies in SnO₂ nanoparticles: structural, electrical and their ferromagnetic behavior // Materials Chemistry and Physics. — 2016. — Vol. 171. — P. 109-118. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.12.006.

109 Cox, D.F., Fryberg, T.B., Semancik, S. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂ (110) surface // Physical Review B. — 1988. — Vol. 38. — P. 2072-2083. — DOI: 10.1103/PhysRevB.38.2072.

110 Bouhssira, N., et al. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation // Applied Surface Science. — 2006. — Vol. 252, No. 15. — P. 5594-5597. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.12.134.

111 Diequer, A., Romano-Rodriquez, A., Morante, J.R., et al. Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1996. — Vol. 31. — P. 1-8. — DOI: 10.1016/0925-4005(96)80007-4.

112 Chen, Y., et al. Photoresponse of SnO₂ nanobelts grown in situ on interdigital electrodes // Nanotechnology. — 2007. — Vol. 18, No. 28. — Art. 285502. — DOI: 10.1088/0957-4484/18/28/285502.

113 Korotcenkov, G. Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2007. — Vol. 121, No. 2. — P. 664-678. — DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.092.

114 Potje-Kamloth, K. Semiconductor junction gas sensors // Chemical Reviews. — 2008. — Vol. 108, No. 2. — P. 367-399. — DOI: 10.1021/cr0681086.

- 115 Божков, В.Г., и др. Контакты металл-полупроводник: физика и модели. — Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2016.
- 116 Милнс, А., Фойхт, Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. — М.: Мир, 1975.
- 117 Bueno, P.R., et al. Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO₂ systems displaying nonohmic behavior // Journal of Applied Physics. — 2000. — Vol. 88, No. 11. — P. 6545-6548. — DOI: 10.1063/1.1320012.
- 118 Rantala, T.S., Pirttiaho, L., Lantto, V. Simulation studies of non-ohmic conductance behaviour in SnO₂ thick-film gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1993. — Vol. 16, No. 1-3. — P. 323-327. — DOI: 10.1016/0925-4005(93)85203-M.
- 119 Shin, W., et al. Low-frequency noise in gas sensors: A review // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2023. — Vol. 383. — P. 133551. — DOI: 10.1016/j.snb.2023.133551.
- 120 Lee, S.P. Electrodes for semiconductor gas sensors // Sensors. — 2017. — Vol. 17, No. 4. — P. 683. — DOI: 10.3390/s17040683.
- 121 Saukko, S., Lantto, V. Influence of electrode material on properties of SnO₂-based gas sensor // Thin Solid Films. — 2003. — Vol. 436, No. 1. — P. 137-140. — DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00509-1.
- 122 Gourari, H., et al. Electrode nature effects on stannic oxide type layers prepared by electrostatic spray deposition // Sensors and Actuators B: Chemical. — 1999. — Vol. 58, No. 1-3. — P. 365-369. — DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00150-1.
- 123 Meng, X., Bi, M., Xiao, Q., Gao, W. Ultra-fast response and highly selectivity hydrogen gas sensor based on Pd/SnO₂ nanoparticles // International Journal of Hydrogen Energy. — 2022. — Vol. 47, No. 5. — P. 3157-3169. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.201.
- 124 Sharma, B., Sharma, A., Joshi, M., Myung, J.H. Sputtered SnO₂/ZnO heterostructures for improved NO₂ gas sensing properties // Chemosensors. — 2020. — Vol. 8, No. 3. — Art. 67. — DOI: 10.3390/chemosensors8030067.
- 125 Zhou, Q., Zeng, W., Chen, W., Xu, L. High sensitive and low-concentration sulfur dioxide (SO₂) gas sensor application of heterostructure NiO-ZnO nanodisks // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2019. — Vol. 298. — P. 126870. — DOI: 10.1016/j.snb.2019.126870.
- 126 Тимошенко, Д.А., Синев, И.В., Симаков, В.В., Клычков, Н.А. Распозна-

вание газоздушных смесей с помощью одиночного сенсора газа на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2021. — № 13. — С. 796-801. — DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.796.

127 Aziz, M., Abbas, S.S., Baharom, W.R.W. Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method // Materials Letters. — 2013. — Vol. 91. — P. 31-34. — DOI: 10.1016/j.matlet.2012.09.079.

128 Kumar, A., Shringi, A.K., Kumar, M. RF sputtered CuO anchored SnO₂ for H₂S gas sensor // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2022. — Vol. 370. — P. 132417. — DOI: 10.1016/j.snb.2022.132417.

129 Sun, P., Cai, Y., Du, S., Xu, X., You, L., et al. Hierarchical α -Fe₂O₃/SnO₂ semiconductor composites: Hydrothermal synthesis and gas sensing properties // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2013. — Vol. 182. — P. 336-343. — DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.019.

130 Khan, A.F., et al. Effect of annealing on electrical resistivity of RF-magnetron sputtered nanostructured SnO₂ thin films // Applied Surface Science. — 2009. — Vol. 255, No. 20. — P. 8562-8565. — DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.06.020.

131 Rembeza, E.S., Richard, O., Van Landuyt, J. Influence of laser and isothermal treatments on microstructural properties of SnO₂ films // Materials Research Bulletin. — 1999. — Vol. 34, No. 10-11. — P. 1527-1533. — DOI: 10.1016/S0025-5408(99)00188-9.

132 Park, S., et al. Enhanced H₂S gas sensing performance of networked CuO-ZnO composite nanoparticle sensor // Materials Research Bulletin. — 2016. — Vol. 82. — P. 130-135. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.02.011.

133 Xue, D., et al. Improving methane gas sensing performance of flower-like SnO₂ decorated by WO₃ nanoplates // Talanta. — 2019. — Vol. 199. — P. 603-611. — DOI: 10.1016/j.talanta.2019.03.014.

134 Kugishima, M., Shimanoe, K., Yamazoe, N. C₂H₄O sensing properties for thick film sensor using La₂O₃-modified SnO₂ // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2006. — Vol. 118, No. 1-2. — P. 171-176. — DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.053.

135 Jinkawa, T., et al. Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. — 2000. — Vol. 155, No. 1-2. — P. 193-200. — DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00334-9.

136 Dodd, A., et al. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ photocatalysts // *Nanotechnology*. — 2006. — Vol. 17, No. 3. — P. 692. — DOI: 10.1088/0957-4484/17/3/013.

137 Deng, Q., et al. Temperature & light modulation to enhance the selectivity of Pt-modified zinc oxide gas sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2017. — Vol. 247. — P. 903-915. — DOI: 10.1016/j.snb.2017.03.107.

138 Chen, T.Y., et al. ZnO-nanorod-based ammonia gas sensors with underlying Pt/Cr interdigitated electrodes // *IEEE Electron Device Letters*. — 2012. — Vol. 33, No. 10. — P. 1486-1488. — DOI: 10.1109/LED.2012.2208729.

139 Geng, Q., He, Z., Chen, X., Dai, W., Wang, X. Gas sensing property of ZnO under visible light irradiation at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2013. — Vol. 188. — P. 293-297. — DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.001.

140 Costello, B.P.J. de Lacy, Ewen, R.J., Ratcliffe, N.M., Richards, M. Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2008. — Vol. 134. — P. 945-952. — DOI: 10.1016/j.snb.2008.06.055.

141 Trawka, M., et al. Fluctuation enhanced gas sensing with WO_3 -based nanoparticle gas sensors modulated by UV light at selected wavelengths // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2016. — Vol. 234. — P. 453-461. — DOI: 10.1016/j.snb.2016.05.032.

142 Zhang, D.H., Brodie, D.E. Effects of annealing ZnO films prepared by ion-beam-assisted reactive deposition // *Thin Solid Films*. — 1994. — Vol. 238, No. 1. — P. 95-100. — DOI: 10.1016/0040-6090(94)90655-6.

143 Li, M., et al. Discriminating gas molecules at room temperature by UV light modulation (ULM) of nonselective metal oxide sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2023. — Vol. 378. — P. 133115. — DOI: 10.1016/j.snb.2022.133115.

144 Haridas, D., et al. Enhanced room temperature response of SnO_2 thin film sensor loaded with Pt catalyst clusters under UV radiation for LPG // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2011. — Vol. 153, No. 1. — P. 152-157. — DOI: 10.1016/j.snb.2010.10.024.

145 Haridas, D., Gupta, V. Study of collective efforts of catalytic activity and photoactivation to enhance room temperature response of SnO_2 thin film sensor for methane // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2013. — Vol. 182. — P. 741-746. — DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.100.

146 Saboor, F.H., et al. Enhanced NO₂ gas sensing performance of bare and Pd-loaded SnO₂ thick film sensors under UV-light irradiation at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2016. — Vol. 223. — P. 429-439. — DOI: 10.1016/j.snb.2015.09.075.

147 Petrera, M., Trifiro, F., Benedek, G. Photostimulated adsorption and desorption of oxygen on SnO₂ and TiO₂: some new experimental data and a phenomenological model // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1974. — Vol. 13, No. S2. — P. 315. — DOI: 10.7567/JJAPS.2S2.315.

148 Fan, S.W., Srivastava, A.K., Dravid, V.P. UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 95, No. 14. — Art. 142106. — DOI: 10.1063/1.3243458.

149 Meyer, B., Rabaa, H., Marx, D. Water adsorption on ZnO (10 $\bar{1}$ 0): from single molecules to partially dissociated monolayers // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 8, No. 13. — P. 1513-1520. — DOI: 10.1039/B515604A.

150 Raymand, D., van Duin, A.C.T., Spångberg, D., et al. Water adsorption on stepped ZnO surfaces from MD simulation // *Surface Science*. — 2010. — Vol. 604, No. 9-10. — P. 741-752. — DOI: 10.1016/j.susc.2009.12.012.

151 Calzolari, A., Catellani, A. Water adsorption on nonpolar ZnO (1011) surface: A microscopic understanding // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Vol. 113, No. 7. — P. 2896-2902. — DOI: 10.1021/jp808704d.

152 Korotcenkov, G., Brinzari, V., Golovanov, V., Blinov, Y. Kinetics of gas response to reducing gases of SnO₂ films, deposited by spray pyrolysis // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2004. — Vol. 98, No. 1. — P. 41-45. — DOI: 10.1016/j.snb.2003.08.022.

153 Dulub, O., Meyer, B., Diebold, U. Observation of the dynamical change in a water monolayer adsorbed on a ZnO surface // *Physical Review Letters*. — 2005. — Vol. 95, No. 13. — Art. 136101. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.136101.

154 Yu, S., Zhang, H., Zhang, J., Li, Z. Effects of pH on high-performance ZnO resistive humidity sensors using one-step synthesis // *Sensors*. — 2019. — Vol. 19, No. 23. — Art. 5267. — DOI: 10.3390/s19235267.

155 Kannan, P.K., Saraswathi, R., Rayappan, J.B.B. A highly sensitive humidity sensor based on DC reactive magnetron sputtered zinc oxide thin film // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2010. — Vol. 164, No. 1-2. — P. 8-14. — DOI: 10.1016/j.sna.2010.09.006.

156 Herrán, J., et al. The role of water vapour in ZnO nanostructures for humidity sensing at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2014. — Vol. 198. — P. 239-242. — DOI: 10.1016/j.snb.2014.03.043.

157 Wang, C., Chu, X., Wu, M. Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2006. — Vol. 113, No. 1. — P. 320-323. — DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.011.

158 Qin, Y., et al. Remarkable improvement of W₁₈O₄₉/TiO₂ heteronanowires in ambient temperature-responsive NO₂-sensing abilities and its unexpected np transition phenomenon // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2017. — Vol. 240. — P. 477-486. — DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.005.

159 Shao, S.F., Wu, H.Y., Jiang, F., Wang, S.M., Wu, T., Lei, Y.T., Koehn, R., Rao, W.F. Regulable switching from p- to n-type behavior of ordered nanoporous Pt-SnO₂ thin films with enhanced room temperature toluene sensing performance // *RSC Advances*. — 2016. — Vol. 6, No. 23. — P. 19856-19870. — DOI: 10.1039/c5ra24736e.

160 Zhang, C., et al. Sensing properties of atmospheric plasma-sprayed WO₃ coating for sub-ppm NO₂ detection // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2010. — Vol. 144, No. 1. — P. 280-288. — DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.006.

161 Gurlo, A., et al. An n-to p-type conductivity transition induced by oxygen adsorption on α -Fe₂O₃ // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 85, No. 12. — P. 2280-2282. — DOI: 10.1063/1.1794853.

162 Vorobyeva, N., Rumyantseva, M., Konstantinova, E., Grishina, D., Gaskov, A. Inversion of NH₃ sensor signal and paramagnetic centers of nanocrystalline ZnO(Ga) // *Procedia Engineering*. — 2011. — Vol. 25. — P. 296-299. — DOI: 10.1016/j.proeng.2011.12.073.

163 Wang, J.X., et al. N–P transition sensing behaviors of ZnO nanotubes exposed to NO₂ gas // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20, No. 46. — Art. 465501. — DOI: 10.1088/0957-4484/20/46/465501.

164 Pati, S., et al. Temperature dependent donor–acceptor transition of ZnO thin film gas sensor during butane detection // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2013. — Vol. 183. — P. 172-178. — DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.120.

165 Liu, Y., Zhang, H., Zhang, Z., Xie, Y., Xie, E. Conversion of p-type to n-type conductivity in undoped ZnO films by increasing operating temperature // *Applied Surface Science*. — 2010. — Vol. 257, No. 4. — P. 1236-1238. — DOI:

10.1016/j.apsusc.2010.08.030.

166 Pati, S., Banerji, P., Majumder, S.B. n- to p-type carrier reversal in nanocrystalline indium doped ZnO thin film gas sensors // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2014. — Vol. 39, No. 27. — P. 15134-15141. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.075.

167 Li, D., et al. Reversible switching from P- to N-Type NO₂ sensing in ZnO Rods/rGO by changing the NO₂ concentration, temperature, and doping ratio // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2022. — Vol. 126, No. 34. — P. 14470-14478. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03616.

168 Calestani, D., Villani, M., Mosca, R., Lazzarini, L., Coppedè, N., Dhanabalan, S.C., Zappettini, A. Selective response inversion to NO₂ and acetic acid in ZnO and CdS nanocomposite gas sensor // *Nanotechnology*. — 2014. — Vol. 25, No. 36. — Art. 365502. — DOI: 10.1088/0957-4484/25/36/365502.

169 Bagheri, F., Haratizadeh, H., Ahmadi, M. Improving CO₂ sensing and pn conductivity transition under UV light by chemo-resistive sensor based on ZnO nanoparticles // *Ceramics International*. — 2024. — Vol. 50, No. 1. — P. 1497-1504. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.10.240.

170 Zheng, Z.Q., Wang, B., Yao, J.D., Yang, G.W. Light-controlled C₂H₂ gas sensing based on Au-ZnO nanowires with plasmon-enhanced sensitivity at room temperature // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2015. — Vol. 3, No. 42. — P. 11074-11081. — DOI: 10.1039/C5TC01024A.

171 Xu, C.H., Lui, H.F., Surya, C. Optical and sensor properties of ZnO nanostructure grown by thermal oxidation in dry or wet nitrogen // *Journal of Electroceramics*. — 2012. — Vol. 28, No. 1. — P. 27-33. — DOI: 10.1007/s10832-011-9674-3.

172 Rahmani, M.B., Keshmiri, S.H., Shafiei, M., Latham, K., Wlodarski, W., du Plessis, J., Kalantar-Zadeh, K. Transition from n- to p-type of spray pyrolysis deposited Cu doped ZnO thin films for NO₂ sensing // *Sensor Letters*. — 2009. — Vol. 7, No. 4. — P. 621-628. — DOI: 10.1166/sl.2009.1121.

173 Ghosh, A., Bannerjee, R., Basu Majumder, S. Selective hydrogen sensing by cobalt doped ZnO thin films: A study on carrier reversal conductivity // 2015 IEEE SENSORS. — Busan, South Korea, 2015. — P. 1-4. — DOI: 10.1109/ICSENS.2015.7370358.

174 Que, M., Lin, C., Sun, J., Chen, L., Sun, X., Sun, Y. Progress in ZnO

nanosensors // *Sensors*. — 2021. — Vol. 21, No. 16. — Art. 5502. — DOI: 10.3390/s21165502.

175 Sysoev, V.V., et al. A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO₂ nanowire sensing elements // *Nano Letters*. — 2007. — Vol. 7, No. 10. — P. 3182-3188. — DOI: 10.1021/nl071815+.

176 Takada, T. A new method for gas identification using a single semiconductor sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 1998. — Vol. 52, No. 1-2. — P. 45-52. — DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00404-9.

177 van den Broek, J., Abegg, S., Pratsinis, S.E., Güntner, A.T. Highly selective detection of methanol over ethanol by a handheld gas sensor // *Nature Communications*. — 2019. — Vol. 10. — Art. 4220. — DOI: 10.1038/s41467-019-12223-4.

178 Mirzaei, A., Leonardi, S.G., Neri, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review // *Ceramics International*. — 2016. — Vol. 42, No. 14. — P. 15119-15141. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.145.

179 Khan, M.A.H., et al. Nanowire-based sensor array for detection of cross-sensitive gases using PCA and machine learning algorithms // *IEEE Sensors Journal*. — 2020. — Vol. 20, No. 11. — P. 6020-6028. — DOI: 10.1109/JSEN.2020.2972542.

180 Paul, L.C., Suman, A.A., Sultan, N. Methodological analysis of principal component analysis (PCA) method // *International Journal of Computational Engineering & Management*. — 2013. — Vol. 16, No. 2. — P. 32-38.

181 Осипова, Т.В., Баранов, А.М., Иванов, И.И. Метод главных компонент как альтернативный алгоритм обработки данных термokatалитических сенсоров // *Научное приборостроение*. — 2022. — Т. 32, № 1. — С. 77-92.

182 Ziyatdinov, A., et al. Drift compensation of gas sensor array data by common principal component analysis // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2010. — Vol. 146, No. 2. — P. 460-465. — DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.034.

183 Padilla, M., et al. Drift compensation of gas sensor array data by orthogonal signal correction // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. — 2010. — Vol. 100, No. 1. — P. 28-35. — DOI: 10.1016/j.chemolab.2009.10.002.

184 Padilla, M., et al. Fault detection, identification, and reconstruction of faulty chemical gas sensors under drift conditions, using Principal Component Analysis and Multiscale-PCA // *The 2010 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)*. — IEEE, 2010. — P. 1-7. — DOI: 10.1109/IJCNN.2010.5596638.

185 Kaiser, H. Zur Definition von Selektivität, Spezifität und Empfindlichkeit von Analysenverfahren // Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie. — 1972. — Bd. 260, № 3. — S. 252-260.

186 Danzer, K. Selectivity and specificity in analytical chemistry. General considerations and attempt of a definition and quantification // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. — 2001. — Vol. 369, No. 5. — P. 397-402. — DOI: 10.1007/s002160000684.

187 Deng, C., Yan, J., Lv, K., Yang, B., Yu, S., Huang, Z. Enhancing the discrimination ability of a gas sensor array based on a novel feature selection and fusion framework // Sensors. — 2018. — Vol. 18, No. 6. — Art. 1909. — DOI: 10.3390/s18061909.

188 Hannon, A., Lu, Y., Li, J., Meyyappan, M. A sensor array for the detection and discrimination of methane and other environmental gases // Sensors. — 2016. — Vol. 16, No. 8. — Art. 1163. — DOI: 10.3390/s16081163.

189 Tang, W., Chen, Z., Song, Z., Wang, C., Wan, Z., Chan, C.L.J., Chen, Z., Ye, W., Fan, Z. Microheater integrated nanotube array gas sensor for parts-per-trillion level gas detection and single sensor-based gas discrimination // ACS Nano. — 2022. — Vol. 16, No. 7. — P. 10968-10978. — DOI: 10.1021/acsnano.2c03372.

190 Сысоев, В.В., Зюрюкин, Ю.А. Мультисенсорные системы распознавания газов типа «электронный нос»: краткий обзор литературы // Нано- и микро-системная техника. — 2007. — № 1. — С. 2-11.

191 Yang, J., Sun, Z., Chen, Y. Fault detection using the clustering-kNN rule for gas sensor arrays // Sensors. — 2016. — Vol. 16, No. 12. — P. 2069. — DOI: 10.3390/s16122069.

192 Шикун, Д.А., Клычков, Н.А., Тимошенко, Д.А. Газочувствительные композиты на основе плёнок диоксида олова, сформированные золь-гель методом // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: сборник статей девятой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. Ал.В. Скрипаля. — Саратов: Саратовский источник, 2022. — С. 122-126.

193 Мочалов, А.А., Клычков, Н.А., Ефанова, В.В. Исследование влияния температуры отжига на газочувствительные свойства пленок оксида цинка // Наука и образование: достижения и перспективы: материалы X Международной научно-практической конференции. — Самара-Саратов: Амирит, 2025. — С. 215-

219.

194 Клычков, Н.А., Мочалов, А.А., Ефанова, В.В. Полупроводниковый сенсор газа на основе массива наностержней ZnO, функционирующий при комнатной температуре // Наука и образование: достижения и перспективы: материалы X Международной научно-практической конференции. — Самара-Саратов: Амрит, 2025. — С. 207-211.

195 Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синёв, И.В., Захаревич, А.М., Ефанова, В.В. Управление морфологией и проводимостью гексагональных наностержней ZnO с помощью термообработки для приложений газовой сенсорики // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2025. — № 17. — С. 649-657. — DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.649.

196 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024617270. Программный комплекс для регистрации технологических параметров процесса физического осаждения покрытий в вакуумной установке / Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синев, И.В. — Заявл. 31.03.2024; опубл. 31.03.2024.

197 Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023687537. Программный комплекс для расчета электрических свойств полупроводниковых сенсоров газа на основе поликристаллических пленок в газовых средах различного состава / Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синев, И.В. — Заявл. 17.12.2023; опубл. 17.12.2023.

198 Симаков, В.В., Суханов, В.А. Вольтамперные характеристики газочувствительных структур на основе поликристаллических пленок диоксида олова // Нано- и биомедицинские технологии. Управление качеством. Проблемы. — 2018. — С. 118.

199 Симаков, В.В., и др. Вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур на основе оксида олова // Письма в ЖТФ. — 2005. — Т. 31, № 8. — С. 52.

200 Donegan, S.P., Tucker, J.C., Rollett, A.D., Barmak, K., Groeber, M. Extreme value analysis of tail departure from log-normality in experimental and simulated grain size distributions // Acta Materialia. — 2013. — Vol. 61, No. 15. — P. 5595-5604. — DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.037.

201 Клычков, Н.А., Курмашева, Д.В. Влияние донорной примеси на газочувствительность пленок SnO₂ // Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика: сборник трудов XVIII Всероссийской конференции молодых ученых. — Са-

ратов: Техно-декор, 2023. — С. 82-83.

202 Клычков, Н.А., Ефанова, В.В., Курмашева, Д.В. Математическая модель газочувствительности сенсора на основе диоксида олова к парам органических веществ // Наука и образование: достижения и перспективы. — Самара-Саратов: Амирит, 2023. — С. 141-145.

203 Клычков, Н.А. Модель газовой чувствительности поликристаллических полупроводниковых плёнок // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами / под ред. Ал.В. Скрипаля. — Саратов: Саратовский источник, 2023. — С. 178-185.

204 Schleife, A., Fuchs, F., Rödl, C., Furthmüller, J., Bechstedt, F. Band-structure and optical-transition parameters of wurtzite MgO, ZnO, and CdO from quasiparticle calculations // *Physica Status Solidi B*. — 2009. — Vol. 246, No. 9. — P. 2150-2154. — DOI: 10.1002/pssb.200945212.

205 Soci, C., Zhang, A., Xiang, B., Dayeh, S.A., Aplin, D.P.R., Park, J., Bao, X.Y., Lo, Y.H., Wang, D. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain // *Nano Letters*. — 2007. — Vol. 7, No. 4. — P. 1003-1009. — DOI: 10.1021/nl070111x.

206 Fonoberov, V.A., Alim, K.A., Balandin, A.A., Xiu, F., Liu, J. Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73, No. 16. — Art. 165317. — DOI: 10.1103/PhysRevB.73.165317.

207 McCluskey, M.D., Jokela, S.J. Defects in ZnO // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 106, No. 7. — P. 071101. — DOI: 10.1063/1.3216464.

208 Ancona, M.G., et al. On ohmic boundary conditions for density-gradient theory // *Journal of Computational Electronics*. — 2002. — Vol. 1. — P. 103-107. — DOI: 10.1023/A:1020728130470.

209 Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синев, И.В., и др. Влияние паров воды на проводимость и отклик к парам этанола газочувствительных наноструктурированных слоёв ZnO при комнатной температуре // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2024. — № 16. — С. 891-905. — DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.891.

210 Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синёв, И.В. Влияние глубоких поверхностных акцепторных состояний на температурную зависимость проводимости слоёв оксида цинка // Физико-химические аспекты изучения кластеров,

наноструктур и наноматериалов. — 2024. — № 16. — С. 906-921. — DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.906.

211 Клычков, Н.А., Тимошенко, Д.А., Синёв, И.В., Симаков, В.В. Температурная зависимость чувствительности тонких полупроводниковых наноструктурированных пленок диоксида олова к парам органических веществ // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами. — Саратов, 2021.

212 Клычков, Н.А., Шикунов, Д.А., Тимошенко, Д.А. Влияние УФ-освещения на газочувствительность слоёв диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами. — Саратов, 2022.

213 Клычков, Н.А., Курмашева, Д.В., Ефанова, В.В. Термостимулированный отклик полупроводникового сенсора газа на основе диоксида олова к парам 2-пропанола // Наука и образование: достижения и перспективы. — Саратов: Амирит, 2022. — С. 106-110.

214 Клычков, Н.А., Мочалов, А.А., Ефанова, В.В. Влияние освещения на отклик пленок на основе ZnO и SnO₂-ZnO к парам воды при комнатной температуре // Наука и образование: достижения и перспективы. — Самара-Саратов: Амирит, 2023. — С. 233-236.

215 Клычков, Н.А., Мочалов, А.А., Ефанова, В.В. Влияние уровня влажности на проводимость тонкопленочных структур на основе ZnO при комнатной температуре // Наука и образование: достижения и перспективы. — Самара-Саратов: Амирит, 2023. — С. 200-204.

216 Bai, Z., Xie, C., Hu, M., et al. Effect of humidity on the gas sensing property of the tetrapod-shaped ZnO nanopowder sensor // Materials Science and Engineering: B. — 2008. — Vol. 149, No. 1. — P. 12-17. — DOI: 10.1016/j.mseb.2007.11.020.

217 Erol, A., Okur, S., Comba, B., et al. Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2010. — Vol. 145, No. 1. — P. 174-180. — DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.051.

218 Rahman, M.M., Davidson, S.D., Sun, J., Wang, Y. Effect of water on ethanol conversion over ZnO // Topics in Catalysis. — 2016. — Vol. 59, No. 1. — P. 37-45. — DOI: 10.1007/s11244-015-0503-9.

219 Kwak, G., Yong, K. Adsorption and reaction of ethanol on ZnO nanowires // The Journal of Physical Chemistry C. — 2008. — Vol. 112, No. 8. — P. 3036-3041. — DOI: 10.1021/jp7103819.

220 Morrison, S.R. Measurement of surface state energy levels of one-equivalent absorbates on ZnO // Surface Science. — 1971. — Vol. 27, No. 3. — P. 586-604. — DOI: 10.1016/0039-6028(71)90190-7.

221 Корабель, М.Д., Синев, И.В., Шикун, Д.А., и др. Принципы создания виртуальной мультисенсорной системы для распознавания газовых смесей // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2020. — № 12. — С. 827-835. — DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.827.

222 Тимошенко, Д.А., Синёв, И.В., Симаков, В.В., Клычков, Н.А. Определение параметров поверхностных состояний, индуцированных адсорбированными частицами кислорода и пропанол-2, на поверхности нановискеров диоксида олова // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами. — Саратов, 2021. — С. 46-50.

223 Клычков, Н.А. Обработка сигналов системы хеморезистивных сенсоров газа на основе SnO_2 как средство неинвазивной медицинской диагностики // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине. — Саратов, 2022.

224 Клычков, Н.А. Параметры адсорбционных центров плёнок диоксида олова, полученных с помощью технологии магнетронного распыления и золь-гель метода // Фундаментальные, поисковые, прикладные исследования и инновационные проекты / под ред. С.У. Увайсова. — М.: МИРЭА, 2022. — С. 232-235.

225 Клычков, Н.А., Симаков, В.В., Синев, И.В., Тимошенко, Д.А. Мультипараметрическое распознавание паров органических веществ с помощью сенсора газа на основе наноструктурированной пленки диоксида олова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2021. — № 13. — С. 852-859. — DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.852.

226 TDS-P001LUP01: High power LED — specification for approval [Электронный ресурс]. — URL: <https://static.chipdip.ru/lib2/a/175/DOC066175220.pdf> (дата обращения: 04.06.2026).

227 Zong, X.L., Zhu, R. Effects of surface adsorbed oxygen, applied voltage, and temperature on UV photoresponse of ZnO nanorods // Chinese Physics B. — 2015. — Vol. 24, No. 10. — Art. 107703. — DOI: 10.1088/1674-1056/24/10/107703.