

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 621.382+621.793+621.376.234

ЗАРАПИН ВИТАЛИЙ ГЕОРГИЕВИЧ

**ФАЗО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO_x , ПОЛУЧЕННЫХ
ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ОЛОВА**

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микроэлектроника и наноэлектроника,
приборы на квантовых эффектах

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Минск 2002

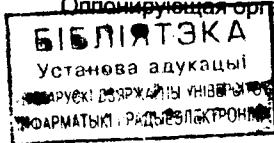
Работа выполнена в Учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель к.х.н., профессор Жарский И.М.
Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», ректор.

Официальные оппоненты: д.х.н., профессор Боднарь И.В.
Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», заведующий кафедрой химии.

д.т.н., профессор Григоришин И.Л.
«Институт электроники» НАН Беларуси, главный научный сотрудник.

Оппонирующая организация: УП «Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов»



Защита состоится "25" июня 2002 г. в 14⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при Учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (220027, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, БГУИР, ауд. 232, 1 уч. корп., тел. 239-89-89).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Автореферат разослан 25 мая 2002 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Актуальность настоящей работы определяется тем, что она направлена на выяснение роли структурных и химических особенностей в характере их влияния на электрофизические и газочувствительные свойства оксидных пленочных полупроводников. Кроме того, работа направлена на выявление полезных в практическом плане свойств металлооксидных полупроводников для применения их в сенсорных устройствах.

Одной из важнейших научных и практических задач, стоящих перед исследователями в области химических сенсоров, является выявление путей регулирования чувствительности и селективности датчиков к отдельным газам и создание приемов распознавания сложных газовых смесей. Решение этой задачи углубит существующие представления о механизмах адсорбционного взаимодействия и расширит области применения сенсорных газоанализаторов.

В большинстве случаев селективности добиваются эмпирическим подбором типа и структуры полупроводникового адсорбента, катализатора, температуры детектирования и измеряемого электрофизического параметра адсорбента. Универсальных критериев выбора параметров материалов чувствительных элементов сенсоров для достижения требуемых эффектов – повышения чувствительности, стабильности, воспроизводимости сигнала и обеспечения селективности - не существует.

Связь работы с крупными научными программами, темами

Часть работ, представленных в диссертации, выполнялась в научно-исследовательских лабораториях кафедры ХитЭХПиМЭТ БГТУ в соответствии с планом научно-исследовательской работы «Физико-химические основы получения и функционирования сенсорных структур на базе органических и металлооксидных материалов» (№ г.р. 1994816; 1994-1996 гг.) и в лабораториях кафедры физико-химических методов сертификации продукции в соответствии с планом программы фундаментальных исследований «Экспериментально исследовать механизмы изменения термoeлектрических свойств тонких полупроводниковых пленок при адсорбционном взаимодействии с газами» (ФФ98-040; 1998-1999 гг.).

Цель и задачи исследования

Цель работы – установить физико-химические закономерности процессов, происходящих при получении тонких полупроводниковых пленок SnO_x термическим окислением пленок олова, исследовать их структуру и

электрофизические свойства и разработать полупроводниковые сенсоры на их основе для качественного и количественного анализа газовых сред.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- определить оптимальный режим окисления пленок SnO_x со стабильными физико-химическими свойствами;
- изучить фазовые, структурные и химические особенности пленок SnO_x , полученных термическим окислением;
- изучить особенности электрофизических свойств пленок SnO_x ;
- изучить особенности адсорбционно-чувствительных свойств пленок SnO_x ;
- оценить эффективность анализа кинетических параметров сенсоров на основе пленок SnO_x для селективного детектирования газов;
- оценить эффективность использования сенсоров на основе пленок SnO_x для контроля качества продукции.

Объект и предмет исследования

Объект исследования – тонкие полупроводниковые пленки SnO_x , полученные термическим окислением.

Предметом исследования являются: выбор оптимальных условий синтеза тонких пленок SnO_x , изучение закономерностей формирования их микроструктуры, фазового и химического состава; изучение их электрофизических и адсорбционно-чувствительных свойств; изготовление пленочных сенсоров и исследование возможностей их применения для контроля качества продукции.

Гипотеза

Термическое окисление металлических пленок для получения оксидов, в отличие от традиционно используемых методов химического или вакуумного осаждения оксидов, методов золь-гель, позволяет разнообразить структурно-фазовое состояние полупроводника за счет изменения условий синтеза и придать ему ряд специфических особенностей. Указанные особенности структуры и химического состава сказываются на электрофизических и адсорбционно-чувствительных свойствах получаемых пленок, что может быть перспективным для применения их в чувствительных элементах сенсоров.

Газы различной природы обладают различными кинетическими и равновесными адсорбционными свойствами к конкретному адсорбенту. Выявление этих особенностей и их анализ позволят осуществить селективное детектирование различных газов с использованием одного типа адсорбента.

Поскольку ряд товаров, в частности продукты питания, выделяют в окружающую атмосферу газы, выделяющие газы, детектирование этих газов с помощью сенсоров может быть использовано для оперативной диагностики качества таких товаров.

Методология и методы проведенного исследования

Экспериментальное исследование пленок SnO_x , результаты которого представлены в данной работе, включает: синтез пленок SnO_x методом термического окисления; термоэлектротометрию; просвечивающую электронную микроскопию; электронную дифракцию; вторичную ионную масс-спектрономию; оже-электронную спектроскопию; рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию; растровую электронную микроскопию; атомно-силовую микроскопию; измерения температурных зависимостей проводимости и термо-ЭДС; измерение кинетических газодсорбционных свойств и равновесных изотерм адсорбции пленок SnO_x по отношению к триметиламину, этанолу, сероводороду и аммиаку; тестирование показателей качества продуктов питания с использованием пленочных сенсоров.

Научная новизна и значимость полученных результатов

Установлено, что характер структурно-фазовых превращений, протекающих при окислении в нестационарном тепловом режиме пленок $\beta\text{-Sn}$ толщиной 30-40 нм, осажденных методом магнетронного распыления, состоит в следующем: до 400°C образуются высокоомные пленки из фазы SnO , разрушающейся при дальнейшем увеличении температуры с образованием фаз SnO_2 и Sn_2O_3 , что приводит к снижению сопротивления пленок, а при 500°C структурно-фазовые превращения завершаются с образованием полупроводниковых пленок из фазы SnO_2 с примесью SnO и размером зерна 14 нм.

Обнаружено, что тонкие пленки SnO_x , полученные окислением, имеют следующее элементное строение: приповерхностные слои толщиной 5 нм содержат избыточное по отношению к стехиометрическому составу количество кислорода и соответствуют элементному соотношению $\text{SnO}_{2,4}$, в объеме пленок это соотношение составляет $\text{SnO}_{1,8}$. Кислород приповерхностных слоев пленок находится в двух химических состояниях – кислород кристаллической решетки и ионсорбированный кислород, наличием которого обусловлено обнаруженное его избыточное содержание.

Установлено, что пленки SnO_x , полученные неизотермическим окислением, являются полупроводниками n-типа с невырожденным электронным газом, глубиной залегания донорного уровня 0,099 эВ, высокой концентрацией носителей заряда ($10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и низкой их подвижностью (менее 0,1 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Электротранспортные свойства пленок SnO_x подчиня-

ются барьерной модели переноса с механизмом подбарьерного туннелирования. Средняя высота потенциальных межзеренных барьеров составляет 0,078 эВ, ширина барьеров составляет 0,95 – 2 нм.

Установлена чувствительность пленок SnO_x к триметиламину, этанолу, сероводороду, аммиаку и определены оптимальные температуры детектирования этих газов, которые составляют 300°C, 275°C, 200°C и 275°C соответственно. Изучены кинетические и равновесные изотермы адсорбции этих газов на поверхности пленок SnO_x и впервые показана связь между типом изотермы, химической природой газа и температурой системы.

Впервые показана возможность селективного определения газовых сред с использованием анализа кинетических изотерм адсорбции и количественного детектирования газов с использованием равновесных изотерм адсорбции.

Практическая значимость полученных результатов

Тонкие пленки SnO_x , полученные термическим окислением, характеризуются чувствительностью к газам-восстановителям при температурах 200-300°C выше, чем у пленок, полученных другими методами, высоким быстродействием и стабильностью электрических параметров при длительной работе и могут быть использованы в качестве чувствительных элементов химических сенсоров различного назначения.

Результаты исследований кинетических и равновесных изотерм, позволившие определить, что адсорбция триметиламина на поверхности пленок SnO_x подчиняется изотермам Рогинского-Еловича-Зельдовича и Фрейндлиха, этанола – изотермам Бенхема-Барта и Фрейндлиха, сероводорода – изотермам Бенхема-Барта и Фрумкина, а аммиака – изотермам Ленгмюра и Генри, показали, что применение вспомогательных электронных устройств для математического анализа изотерм позволит использовать их для качественного распознавания и количественного определения этих газов.

Результаты исследований по применению химических сенсоров на основе пленок SnO_x для диагностики состояния скоропортящихся продуктов питания, содержащих белки и аминокислоты, таких, например, как сырая рыба и мясо, показали перспективность этого направления для определения качества скоропортящихся продуктов питания и для оценки времени их сохранности до наступления порчи и могут стимулировать разработку и создание приборов для бытового применения рядовыми потребителями, а также для оперативного и точного определения количественного содержания этанола в растворах.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Формирование пленок SnO_x при окислении пленок олова в режиме нестационарного теплового баланса происходит следующим образом: до 400°C образуются высокоомные пленки из фазы SnO , разрушающейся при дальнейшем увеличении температуры с образованием фаз SnO_2 и Sn_2O_3 , что приводит к снижению сопротивления пленок, а при 500°C структурно-фазовые превращения завершаются с образованием поликристаллических полупроводниковых пленок из фазы SnO_2 с примесью SnO , размером зерна 14 нм и распределением x от 2,4 до 1,8 по толщине. Режим термообработки отличается тем, что позволяет формировать наноструктурные полупроводниковые пленки SnO_x со стабильными физико-химическими свойствами.
2. Тонкие пленки SnO_x , полученные термическим окислением пленок олова, на поверхности и на границах зерен содержат избыточное по сравнению со стехиометрическим соотношением количество кислорода ($\text{SnO}_{2,4}$), сорбированного из газовой фазы, что приводит к образованию межзеренных барьеров и реализации в пленках барьерного механизма переноса носителей заряда.
3. Чувствительность электрофизических свойств пленок SnO_x (где x изменяется по толщине от 2,4 до 1,8) к адсорбированным газам-восстановителям - триметиламину, этанолу, сероводороду и аммиаку при температурах $200\text{--}300^\circ\text{C}$, обусловлена степенью заполнения поверхности и химическим взаимодействием адсорбирующегося газа с кислородом поверхности пленок, что отражается на характере взаимодействия и позволяет селективно распознавать эти газы с использованием кинетических изотерм адсорбции.

Личный вклад соискателя

Все экспериментальные результаты по исследованиям электрофизических и структурно-фазовых изменений, происходящих при окислении оловянных пленок, по исследованиям особенностей структуры, химического состава, электрофизических и сенсорных свойств пленок SnO_x , представленные в настоящей работе, получены автором самостоятельно, а также самостоятельно проведена обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных.

Соавтор работ – м.н.с. Лугин В.Г. участвовал в подготовке и проведении некоторых экспериментальных исследований.

Научный руководитель – профессор Жарский И.М. участвовал в определении направления, цели и задач исследований, постановке экспериментов и обсуждении результатов.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, включенных в диссертацию, представлялись и обсуждались на VI международной конференции по химическим сенсорам (VI International Meeting on Chemical Sensors) (Гайзерсбург, США, 1996 г.); Республиканской конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (Гродно, РБ, 1996 г.); Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе» (Минск, РБ, 1997 г.); XI European Conference on Solid-State Transducers «Euroensors-XI» (Варшава, Польша, 1997 г.); XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, РФ, 1998 г.); Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (Минск, РБ, 1999 г.); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, РБ, 2000 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Сенсор 2000. Сенсоры и микросистемы.» (Санкт-Петербург, РФ, 2000 г.).

Опубликованность результатов

Основные результаты работы опубликованы в 21 работе, среди которых 5 статей в научно-технических журналах, 7 статей в материалах международных конференций, 6 тезисов докладов в сборниках тезисов научных конференций, 2 описания к патентам на изобретения, 1 описание к свидетельству на полезную модель. Общее количество страниц опубликованных материалов - 69.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников, включающего 205 наименований, и приложений. Работа изложена на 154 страницах и включает 60 рисунков на 41 странице, одну таблицу на одной странице, 6 приложений на 6 страницах и список использованных источников на 14 страницах. Рисунки, таблица, список использованных источников и приложения занимают 62 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** и **общей характеристике** работы обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, оха-

рактикована научная новизна, научная и практическая значимость полученных в работе экспериментальных и теоретических результатов.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в первом разделе которого дана общая характеристика методов получения пленок полупроводникового диоксида олова, рассмотрены особенности электрофизических свойств пленок, сформированными различными методами и при различных условиях. Во втором разделе рассмотрено влияние адсорбции различных газов на электрофизические свойства оксидных полупроводников с позиций метода квазихимических реакций и электронной теории хемосорбции. На основании анализа экспериментальных работ, сделаны выводы о применимости этих теорий к описанию наблюдаемых на практике явлений. В третьем разделе аналитического обзора представлена краткая характеристика полупроводниковых химических сенсоров на основе оксидов металлов. Рассмотрены различные факторы, которые оказывают влияние на основные рабочие характеристики сенсорных датчиков, а также существующие пути и методы улучшения рабочих характеристик. Сделаны выводы об современном состоянии исследований в области сенсорного химического анализа.

Во **второй главе** описаны физические основы и методика получения пленок SnO_x путем окисления оловянных пленок в режиме нестационарного теплового баланса; методика определения оптимальных режимов обжига с использованием термозлектрометрии; методы исследования микроструктуры, фазового и химического состава пленок; методы измерений электрофизических и адсорбционно-чувствительных свойств.

Выбор в качестве объекта исследований тонких полупроводниковых пленок SnO_x , полученных термическим окислением обусловлен тем, что в отличие от традиционно используемых методов химического или вакуумного осаждения оксидов, методов золь-гель, термическое окисление позволяет разнообразить структурно-фазовое состояние полупроводника за счет изменения условий синтеза и придать ему ряд специфических особенностей. Это будет оказывать влияние на электрофизические и адсорбционно-чувствительные свойства пленок, что может быть перспективным для применения их в чувствительных элементах сенсоров.

Осаждение пленок олова толщиной 30–40 нм осуществляли методом магнетронного распыления на постоянном токе в вакууме на установке ВУП-5М, в качестве газа-травителя использовали аргон. Выбор этого метода основан на хорошей равномерности и сплошности получаемых пленок металлов. Скорость осаждения составляла 2,5 – 3 нм/с, подложками служили монокристаллические пластины кремния с покрытием из SiO_2 и пластины слюды мусковит. Окисление пленок олова проводили в муфельной электропечи СНОЛ – 1,6.

Для подбора оптимальных условий обжига и определения температурных диапазонов, при которых в пленках происходят структурно-фазовые изменения, использовали метод термоэлектротометрии, заключающийся в регистрации электрических свойств пленок при их окислении. Экспериментально было установлено, что для формирования устойчивых в плане электрических свойств, а также фазового и гранулометрического состава полупроводниковых пленок SnO_x , режим обжига должен быть следующим: нагрев пленки до 500°C в течение 40 – 50 минут и отжиг при этой температуре не менее 60 минут.

Для проведения электронографических и электронно-микроскопических исследований на просвет пленки формировали на свежих сколах монокристаллов NaCl , препарировали в дистиллированной воде и изучали на просвечивающем электронном микроскопе $\text{H} - 800$ (Hitachi). Изучение морфологии поверхности пленок проводили на сканирующем электронном микроскопе $\text{S} - 806$ (Hitachi) и на зондовом атомно-силовом микроскопе Nanoscope III (Digital Instruments).

Изучение особенностей химического состава и элементного распределения пленок SnO_x осуществляли методами вторичной ионной масс-спектрологии на ионном микрозонде IMS-4F (Cameca), оже-электронной спектроскопии на сканирующем оже-спектрометре $\text{PHI} - 660$ (Perkin Elmer), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре ЭС 2401.

Для изучения электрофизических свойств пленок SnO_x измеряли удельное сопротивление, дифференциальную термо-ЭДС и их температурные зависимости в интервале температур $30-300^\circ\text{C}$ с использованием пленочных электрических контактов из платины.

Изучение влияния воздействия различных газовых смесей на электрические свойства пленок проводили в стеклянной измерительной ячейке, внутри которой размещали датчик с чувствительным элементом из пленки SnO_x . Приготовление газо-воздушных смесей осуществляли статическим способом в замкнутых стеклянных емкостях путем дозирования газов шприцем и последующим разбавлением воздухом полученной смеси. В качестве выходного сигнала сенсоров использовали относительное изменение проводимости пленок в присутствии газа.

В третьей главе представлены результаты исследования закономерностей формирования пленок SnO_x методом окисления пленок олова в режиме нестационарного теплового баланса, результаты исследований фазовых и структурных изменений, происходящих в пленках при окислении, а также результаты исследований особенностей структуры и химического состава сформированных полупроводниковых пленок SnO_x .

Оловянные пленки толщиной 30 – 40 нм, осажденные методом магнетронного распыления представляют собой сплошную поликристалличе-

скую структуру со средним размером зерен 16 нм, состоящую из фазы β -Sn. Такой фазовый и гранулометрический состав не претерпевает изменений до 200°C. Методом термоэлектротометрии установлено, что в области температур окисления 200 - 450°C электрическое сопротивление окисляемых пленок испытывает ряд всплесков, которые, как показано с помощью методов электронной дифракции и электронной микроскопии, обусловлены происходящими в пленках фазовыми и структурными превращениями.

При нагреве до 350°C сопротивление пленок возрастает, что обусловлено окислением границ зерен пленки (дифракция электронов показывает наличие фазы SnO (ромархит)), а также укрупнением микрокристаллов до 23 нм. Прогрев до 380°C приводит к исчезновению фазы β -Sn, укрупнению кристаллитов до 27 нм и некоторому снижению сопротивления. При температуре 400°C наблюдается наиболее интенсивный всплеск сопротивления, что обусловлено завершением формирования фазы SnO, обладающей низкой проводимостью.

Дальнейший нагрев до 430°C сопровождается резким падением сопротивления пленок связанным с разрушением фазы SnO и образованием фаз Sn_2O_3 и SnO_2 (касситерит), а также уменьшением размеров микрокристаллов до 18 нм. Нагрев до 500°C и отжиг при этой температуре в течение 60 минут приводит к завершению структурно-фазовых изменений и к стабилизации сопротивления пленок. Полученные оксидные пленки имеют средний размер зерна 14 нм и состоят из основной фазы касситерита.

Исследования химического состава полученных пленок методом вторичной ионной масс-спектропии показали, что помимо олова и кислорода в спектре пленки в малых количествах присутствуют углерод, вода, молекулярный кислород и примеси элементов подложки.

Профили распределения элементного состава по толщине пленок, полученные методом оже-электронной спектроскопии (рис. 1), показывают, что элементное соотношение неравномерно. Приповерхностные слои пленок SnO_x содержат избыточное для фазы касситерит содержание кислорода, т.е. коэффициент x составляет 2,4, а в объемных слоях пленок значение x снижается до ~1,8.

Исследования пленок методом рентгеновской фотоэлектрон-

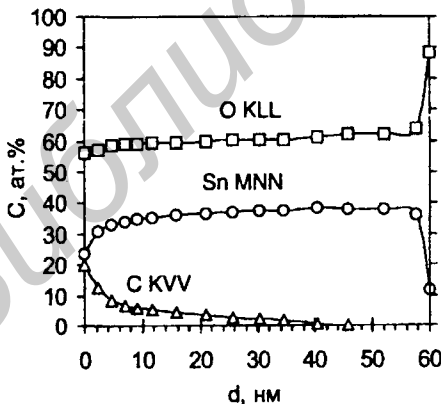


Рис. 1. Распределение элементного состава по толщине пленок SnO_x .

ной спектроскопии показали, что согласно энергиям связи фотоэлектронных линий олова $\text{Sn } 3d_{3/2}$ и $\text{Sn } 3d_{5/2}$, равным соответственно 494,8 эВ и 486,3 эВ, атомы олова находятся в химическом состоянии 4+. Фотоэлектронный пик кислорода $\text{O } 1s$ асимметричен, что обусловлено наложением двух линий с различной интенсивностью с энергиями связи 530,3 эВ и 532,1 эВ. Линия кислорода с $E_{\text{св}}=530,3$ эВ имеет большую интенсивность и соответствует решеточному кислороду в состоянии O^{2-} . Вторая фотоэлектронная линия $\text{O } 1s$ может соответствовать поверхностному хемосорбированному кислороду в различных состояниях, наличием которого обусловлено превышение содержания кислорода на поверхности по отношению к стехиометрическому составу для фазы SnO_2 (касситерит).



Рис.2. Микрофотография поверхности пленок SnO_x .

Исследования морфологии поверхности пленок SnO_x методами растворяющей электронной микроскопии (рис. 2) и атомно-силовой микроскопии, а также изучение их профилей показали, что пленки представляют собой сплошные равномерные покрытия с развитой поверхностью. На поверхности пленок имеются включения размером 50 – 100 нм, а также участки, где пленки имеют толщину ~20 нм.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований электрофизических свойств пленок SnO_x и анализ соответствия этих свойств существующим моделям электропереноса для неупорядоченных полупроводников.

Зависимость удельной электропроводности пленок SnO_x от температуры в диапазоне от 30 до 200°C носит экспоненциальный характер и подчиняется уравнению Аррениуса, а выше 200°C сопротивление пленок возрастает. Дифференциальная термо-ЭДС имеет отрицательный знак, что указывает на проводимость n-типа, а ее температурная зависимость в диапазоне от 30 до 300°C показывает логарифмический рост. Согласно проведенному анализу, температурная зависимость удельной термо-ЭДС подчиняется уравнению Писаренко для невырожденных полупроводников, в соответствии с которым получено, что положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости составляет 0,044 эВ.

Концентрация свободных носителей заряда в пленках изменяется в исследованном интервале температур от $3,2 \cdot 10^{19}$ до $2,35 \cdot 10^{20}$ см^{-3} . Температурная зависимость концентрации носителей заряда подчиняется экспоненциальной зависимости с энергией активации $E_n = 0,099$ эВ.

Для определения механизма проводимости, реализующегося в пленках SnO_x , их электрофизические свойства рассматривали в рамках теоретических моделей электропереноса для неупорядоченных полупроводников: перколяционной проводимости, барьерной модели, проводимости по делокализованным состояниям, прыжковой проводимости и поляронного переноса.

Теоретические предпосылки барьерной модели переноса, основанной в основном на учете наличия в пленке межкристаллитных границ с обедненным приповерхностным слоем (в нашем случае это подтверждается также результатами структурного и химического анализа), предполагают наличие экспоненциальной зависимости подвижности, концентрации носителей заряда и проводимости от температуры, причем энергия активации последней (E_c) равна сумме энергий активации подвижности (E_μ) и концентрации носителей заряда (E_n), практически полностью подтверждаются экспериментальными данными. Согласно расчетам по этой модели энергия активации проводимости составляет 0,168 эВ, энергия активации подвижности носителей заряда, или средняя высота барьера 0,078 эВ, а разница между E_c и E_μ , E_n составляет 0,009 эВ. Эта разница может быть обусловлена вкладом подбарьерного туннелирования, поскольку снижение высоты барьера под действием внешнего поля значительно меньше. Согласно этой модели получено, что ширина обедненного межкристаллитного слоя составляет 0,95-2 нм, а с учетом среднего размера кристаллита $L = 14$ нм эффективная масса носителей заряда равна 0,23 m_0 .

Ненасыщенные оборванные связи на поверхностях кристаллитов на межкристаллитных границах могут являться активными ловушками - центрами захвата свободных носителей заряда. В случае оксидного полупроводника в роли ловушек могут выступать сорбированные атомы кислорода, которые могут переходить в заряженное состояние путем захвата свободных электронов микрокристалла. Высота потенциального барьера определяется соотношением концентрации ловушек и концентрации легирующей примеси (в данном случае это кислородные вакансии).

Наличие межкристаллитных ловушек может объяснять снижение удельной проводимости при температурах выше 200°C за счет снижения подвижности носителей заряда. Сорбированный кислород при температуре ~200°C начинает переходить в ионизированное состояние, причем степень ионизации быстро возрастает при приближении к 300°C. В результате возрастает число ловушек, возрастает высота межзеренных барьеров, причем межкристаллитные границы приобретают дополнительный отри-

цательный заряд. Все это приводит к значительному снижению дрейфовой скорости за счет барьерного рассеяния. Видимо, по этой же причине обусловлена высокая чувствительность таких пленок к адсорбции газовых частиц, особенно газов-восстановителей, которые в результате химического взаимодействия с адсорбированным кислородом, снижают поверхностную концентрацию ловушек и высоту межкристаллитных барьеров.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований адсорбционно-чувствительных свойств пленок SnO_x , а также результаты исследований по применению сенсорных датчиков с чувствительными элементами на основе пленок SnO_x для контроля показателей качества продукции.

Исследования адсорбционно-чувствительных свойств пленок по отношению к ряду газов-восстановителей - триметиламину, сероводороду, парам этанола и аммиаку, показали высокую чувствительность пленок к этим газам при температурах выше 200°C , причем после окончания воздействия газа электрические свойства пленок полностью восстанавливаются. Максимум чувствительности пленок к триметиламину наблюдается при 300°C , к сероводороду при 200°C , к парам этанола и аммиаку – при 275°C . Время достижения адсорбционного отклика на эти газы (при температуре максимума чувствительности) составляет 10 минут для сероводорода, 3 минуты для триметиламина, 40 секунд для паров этанола и 20 секунд для аммиака.

Результаты аппроксимации экспериментальных кинетических кривых адсорбции газов на поверхности пленок SnO_x теоретическими кинетическими изотермами позволили установить, что адсорбция газов различной химической природы подчиняются различным кинетическим уравнениям. Взаимодействие пленок с триметиламином подчиняется кинетической изотерме Рогинского-Еловича-Зельдовича, взаимодействие пленок с парами этанола и сероводородом может быть описано кинетической изотермой Бенхема-Барта, а взаимодействие с аммиаком подчиняется кинетической изотерме Ленгмюра. В случае триметиламина и этанола наблюдается двухстадийность адсорбционного взаимодействия, связанная либо с различиями в скоростях процессов на поверхности и в объеме пленки, либо с наличием двух типов сорбционных центров для этих газов, либо с изменениями параметров адсорбционного взаимодействия при изменении степени заполнения поверхности.

Результаты определения типа равновесных изотерм адсорбции газов в широких диапазонах их концентраций в воздухе показали, что адсорбционное взаимодействие с триметиламином ($1,5 - 105 \text{ ppm}$) и парами этанола ($15 - 1000 \text{ ppm}$) подчиняется степенной изотерме Фрейндлиха с показателями изотермы равными $0,5886$ для триметиламина и $0,3511$ для этанола (рис. 3 а, б). Адсорбционное взаимодействие с сероводородом

(1,5 – 60 ppm) подчиняется логарифмической изотерме Фрумкина (рис. 3 в), а взаимодействие с аммиаком (1 – 100 ppm) – линейной изотерме Генри (рис. 3 г). Значения коэффициентов в уравнениях равновесных изотерм зависят от температуры системы, а в случае совпадения типа изотерм - от химической природы газа. Это может быть обусловлено количественными параметрами адсорбционных процессов: степенью заполнения поверхности и количественным взаимодействием адсорбирующегося газа с поверхностью пленки.

Контроль показателей качества ряда продукции можно осуществлять путем идентификации газовых сред, выделяющихся в окружающую атмосферу, например, при порче многих сортов рыбы выделяется газообразный триметиламин, а при порче мясопродуктов основным выделяющимся газообразным компонентом является сероводород. Следовательно, определяя количества выделяющихся газов можно судить о качестве тестируемых продуктов.

Исследования по применению сенсоров на основе пленок SnO_x для диагностики состояния скоропортящихся продуктов проводили на образцах сырой сельди и сырой свинины. Рабочая температура чувствительного элемента при диагностике сельди поддерживалась на уровне максимальной чувствительности к триметиламину, а при диагностике свинины – к сероводороду. Нами получено, что кривые сигнала сенсора в зависимости от срока хранения проб при комнатной температуре ведут себя следующим образом: в течение определенного промежутка времени, пока проба сохраняет свою свежесть, изменяются незначительно, а затем, при развитии процессов порчи, начинают стремительно возрастать. Экспериментальные кривые участков нарастания сигнала сенсора на «запахи» проб сельди и свинины имеют похожий вид и подчиняются экспоненциальным уравнениям, используя которые можно прогнозировать состояние проб в течение определенного времени до наступления их порчи.

Поскольку пленки SnO_x также чувствительны к парам этанола, сенсоры на их основе можно использовать для определения его содержания в растворах по давлению насыщенных паров. Нами получено, что такие сенсоры весьма чувствительны к концентрациям этанола в растворах до 10 об.%, а при более высоких концентрациях наблюдается насыщение. Зависимость сигнала сенсора от содержания этанола в водном растворе в указанном диапазоне концентраций носит экспоненциальный характер, но при более высоких концентрациях этанола эта зависимость нарушается.

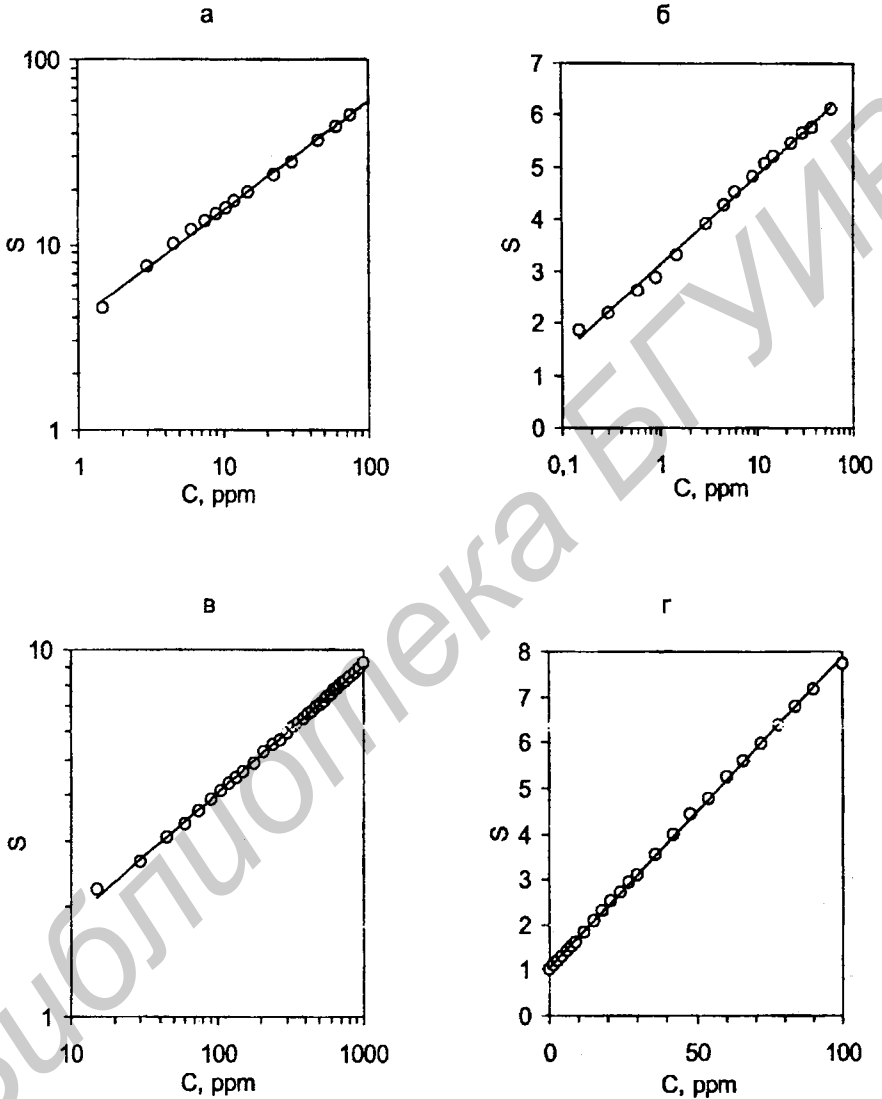


Рис. 3. Зависимость относительного изменения проводимости пленок SnO_x от концентрации триметиламина (а), сероводорода (б), паров этанола (в) и аммиака (г) в воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлен характер изменений электрофизических свойств и структурно-фазовых превращений, происходящих при окислении тонких оловянных пленок в режиме нестационарного теплового баланса. Пленки олова, осажденные методом магнетронного распыления при 20-25°C, состоящие из фазы β -Sn и имеющие средние размеры микрокристаллов 16 нм, при нагреве до 350°C частично окисляются с образованием фазы SnO (ромархит), что сопровождается укрупнением кристаллитов до 23 нм. При температуре 380°C фаза β -Sn полностью исчезает, а при нагреве до 400°C формируются пленки из одной фазы SnO, что сопровождается увеличением сопротивления пленок и укрупнением микрокристаллов до 26-27 нм. Нагрев до 430°C приводит к разрушению SnO с образованием фаз SnO₂ (касситерит) и Sn₂O₃, сопротивление пленок значительно снижается, размеры зерен уменьшаются до 18 нм. При 500°C происходит стабилизация электрических свойств пленок, преобладающей становится фаза SnO₂ с незначительной примесью SnO, размеры микрокристаллов уменьшаются до 14 нм. Таким образом, согласно полученным результатам, для формирования устойчивых нанокристаллических полупроводниковых пленок SnO_x методом термического окисления, необходим нагрев до 500°C в течение 40-50 минут и стабилизирующий отжиг при этой температуре в течение не менее 60 минут /2 – 4, 8/.

2. Установлены особенности микроструктуры, морфологии поверхности и элементного распределения по толщине пленок SnO_x. По данным ОЭС и РФЭС, приповерхностные слои пленок толщиной до 5 нм содержат избыточное количество кислорода, превышающее стехиометрическое соотношение (SnO_{2,4}), а элементное соотношение в объеме составляет SnO_{1,8}. Кислород на поверхности пленок находится в двух химических состояниях – кислород кристаллической решетки и ионсорбированный кислород, наличием которого обусловлено его избыточное содержание. Определены энергетические положения оже-электронных переходов олова и кислорода и величины их химических сдвигов на поверхности и в объеме пленок. Исследования морфологии поверхности показали, что пленки представляют собой нанокристаллическую структуру с развитой поверхностью и с наличием сквозных пор /7, 8/.

3. На основе анализа температурных зависимостей проводимости и термо-ЭДС показано, что пленки SnO_x (где x изменяется по толщине от 2,4 до 1,8) являются полупроводниками n-типа с невырожденным электронным газом. Концентрация носителей заряда в пленках высокая (10^{19} – 10^{20} см⁻³), а их подвижность достаточно низкая (менее 0,1 см²/В·с). Температурная зависимость проводимости характеризуется двумя значениями энергии активации: 0,109 эВ для температур менее 50°C и 0,162 эВ для

высокотемпературного участка. Положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости составляет 0,044 эВ, а глубина залегания донорного уровня 0,099 эВ. Определено, что наиболее приемлемой для описания электротранспортных свойств пленок SnO_x является барьерная модель переноса с механизмом подбарьерного туннелирования. Средняя высота межзеренных потенциальных барьеров составляет 0,078 эВ, а их ширина – 0,95-2 нм /2, 3, 5, 6/.

4. Установлено, что проводимость пленок SnO_x чувствительна к газам-восстановителям, таким, как триметиламин, этанол, сероводород, аммиак, и определены оптимальные температуры детектирования этих газов. Установлено, что при оптимальных температурах детектирования - 300°C, 275°C, 200°C и 275°C соответственно, адсорбция триметилamina на поверхности пленок подчиняется кинетической изотерме Рогинского-Еловича-Зельдовича и равновесной изотерме Фрейндлиха, адсорбция паров этанола - кинетической изотерме Бенхема-Барта и равновесной изотерме Фрейндлиха, адсорбция сероводорода подчиняется изотермам Бенхема-Барта и Фрумкина, адсорбция аммиака - изотермам Ленгмюра и Генри. Показана возможность селективного распознавания газовых сред с использованием анализа кинетических изотерм адсорбции и количественного детектирования газов с использованием равновесных изотерм адсорбции /1, 3 – 7, 9 – 17, 19 - 21/.

5. Показана возможность контроля качества скоропортящихся продуктов питания с использованием сенсоров на основе пленок SnO_x ($x=2,4\div 1,8$). Применение сенсорных датчиков позволяет прогнозировать состояние продуктов и оценивать время их сохранности до наступления порчи. Использование полупроводниковых сенсоров на основе пленок SnO_x для определения содержания алкоголя (этанола) в различной продукции отличается хорошей чувствительностью, высокой экспрессностью анализа и простотой в эксплуатации /9, 10, 12, 18/.

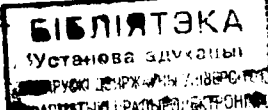
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в научно-технических журналах

1. Сенсорные слои органических и металлооксидных полупроводников, полученные и модифицированные вакуумными методами. / А.Е. Почтенный, Н.Я. Шишкин, В.К. Долгий, В.Г. Лугин, В.Г. Зарапин, И.П. Ильюшонок, А.В. Мисевич // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2. Химия, биология, география. –1996. -№1. –С.18-22.
2. Особенности электрофизических параметров допированных пленок оксида олова, полученных магнетронным распылением / В.Г. Вашина, И.М. Жарский, В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин, Н.Я. Шишкин // Весці Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. –1996. -№4. –С. 15-19.
3. Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique / N.Y. Shishkin, I.M. Zharsky, V.G. Lugin, V.G. Zarapin // Sensors and Actuators B. –1998. -№ 48. –P. 403-408.
4. Лугин В.Г., Зарапин В.Г. Жарский И.М. Сенсорные и структурные свойства тонких пленок оксида олова, полученных магнетронным распылением. // "Материалы, технологии, инструменты." –1999. -№1. –С. 62-66.
5. Исследование процессов термического окисления тонких оловянных пленок / В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин, А.В. Березняцкий, И.М. Жарский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. –1999. -№3. –С. 15-20.

Статьи в материалах международных конференций

6. Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique / N.Y. Shishkin, I.M. Zharsky, V.G. Lugin, V.G. Zarapin // Proc. Of the XIth Europ. Conf. on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XI). Sept. 1997. Warsaw, Poland. –Vol.1. –P. 479-480.
7. Особенности технологии и функционирования металлооксидных сенсорных датчиков на подложках нового типа. / В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин, И.М. Жарский, Н.Я. Шишкин // Мат. докл. МНТК «Разработка импортозам. Технологий и материалов в химико-лесн. комплексе». Октябрь 1997. Минск. –С. 174-176.
8. Технологические и функциональные аспекты разработки твердотельных газовых сенсоров термоэлектрического типа. / В.Г. Лугин, В.Г. Зарапин, И.М. Жарский, Н.Я. Шишкин // Мат. докл. МНТК «Разработка импортозам. Технологий и материалов в химико-лесн. комплексе». Октябрь 1997. Минск. –С. 180-182.



9. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Применение химических сенсоров для определения качества рыбы. // Мат. докл. МНТК «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности». Октябрь 1999. Минск. –С. 339-341.
10. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Применение химических сенсоров для определения качества мяса. // Мат. докл. МНТК «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности». Октябрь 1999. Минск. –С. 344-346.
11. Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. Перспективы применения сенсорных датчиков термоэлектрического типа на основе тонких пленок оксидов индия и олова для экологического мониторинга. // Мат. докл. МНТК «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов». Ноябрь 2000. Минск. –С. 385-387.
12. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Детектирование паров этанола с использованием сенсоров на основе SnO_2 . // Мат. докл. МНТК «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов». Ноябрь 2000. Минск. – С. 358-360.

Тезисы докладов в сборниках тезисов научных конференций

13. Sensor properties of doped tin dioxide thin films. / N.Y. Shishkin, I.A. Taratyn, V.G. Lugin, V.G. Zарapin // The 6th International Meeting on Chemical Sensors. July 1996. Gaithersburg, USA. –P. 156.
14. Методы вакуумной технологии в применении к созданию твердотельных сенсоров. / А.Е. Почтенный, Н.Я. Шишкин, В.К. Долгий, В.Г. Лугин, В.Г. Зарапин, И.П. Ильющонок, А.В. Мисевич // Тез. докл. респ. конф. «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии». Октябрь 1996. Гродно. –С. 243.
15. Лугин В.Г., Зарапин В.Г. Жарский И.М. Многокомпонентный анализ состава газовых сред с использованием мультисенсорных систем нового поколения. // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва 1998. –С. 380-381.
16. Зарапин В.Г. Лугин В.Г., Жарский И.М. Перспективы использования термоэлектрических эффектов полупроводниковых тонких пленок для создания химических сенсоров мониторинга окружающей среды. // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва 1998. –С. 100.
17. Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. Использование термоэлектрических эффектов полупроводниковых тонких пленок для создания химических газовых сенсоров. // Тез. докл. Всероссийской конференции с

международным участием «СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы». Июнь 2000, Санкт-Петербург. -С. 175.

18. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Применение химических сенсоров для контроля качества продуктов питания. // Тез. докл. Всероссийской конференции с международным участием «СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы». Июнь 2000. Санкт-Петербург. –С. 203.

Описания к патентам на изобретения

19. Патент РБ на полезную модель №2 ВУ 2 U МКИ G 01N 27/00. Тонкопленочный полупроводниковый газовый сенсор / Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. (ВУ). Заявка № u 19980008 от 20.02.1998. Опубликовано 30.03.1999. –4 с.
20. Патент РФ RU 2146816 МКИ G01N 27/00, 33/00, H01L 49/02. Способ детектирования газовых смесей / Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. (ВУ). Заявка № 98107749 от 23.04.1998. Опубликовано 20.03.2000. –10 с.

Описание к свидетельству на полезную модель

21. Свидетельство на полезную модель RU 8805 U1 МКИ 6 G 01 N 27/00. Тонкопленочный полупроводниковый газовый сенсор / Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. (ВУ). Заявка № 98108625 от 05.05.98. Опубликовано 16.12.98. –1 с.

A handwritten signature in black ink, consisting of a long horizontal stroke with a complex, scribbled flourish above it.

Зарапін Віталій Георгіявіч

Фаза-структурныя асаблівасці, электрафізічныя і сарбцыйныя ўласцівасці пленак SnO_x , атрыманых тэрмічным акісленнем олава

Ключавыя словы: аксідныя пленкі, дыаксід олава, мікраструктура, фазавы састаў, паўправаднік, бар'ерная мадэль, адсарбцыйна-адчувальныя ўласцівасці, ізатэрма адсорбцыі, хімічны сэнсар.

Аб'ект даследавання – тонкія паўправадніковыя пленкі SnO_x , атрыманыя тэрмічным акісленнем.

Прадмет даследавання – структурныя, хімічныя, электрафізічныя і адсарбцыйна-адчувальныя ўласцівасці тонкіх пленак SnO_x .

Мэта работы – вызначыць аптымальныя рэжымы акіслення пленак олава для фарміравання ўстойлівых пленак SnO_x , даследаваць паходжанні пры акісленні сруктурна-фазавых пераўтварэнняў, даследаваць структуру, асаблівасці хімічных і электрафізічных уласцівасцей сфарміраваных пленак SnO_x , даследаваць адсарбцыйна-адчувальныя ўласцівасці пленак і вызначыць магчымасці ўжывання сэнсараў на іх аснове для кантроля якасці прадукцыі.

Пры даследаванні працэсаў акіслення выкарыстоўваліся: тэрмаэлектраметрыя, электронаграфія, прасвечваюшчая электронная мікраскапія. Пры даследаванні структуры пленак выкарыстоўваліся: паўторная іонная мас-спектраскапія, ажэ-электронная спектраскапія, рэнтгенаўская фотазэлектронная спектраскапія, сканіруючая электронная мікраскапія, атамна-сілавая мікраскапія. Пры вывучэнні электрафізічных уласцівасцей вымяраліся тэмпературныя залежнасці праводнасці і тэрма-ЭРС. Уплыў удзеяння газавых асяроддзяў на электраправоднасць пленак даследаваўся статычным спосабам шляхам вымярэння кінетычных і раўнаважных ізатэрм адсорбцыі трымеціламіна, этанола, серавадарода і аміяка. Тэставанне паказчыкаў якасці прадуктаў харчавання праводзіліся з выкарыстаннем сэнсараў з адчувальнымі элементамі з пленак SnO_x .

Паўправадніковыя пленкі SnO_x уяўляюць сабой суцэльную нанакрышталічную структуру з развітой павярхоўнасцю і няроўнам размеркаваннем элементнага складу па таўшчыні. Найбольш прымальным для апісання электрафізічных уласцівасцей пленак з'яўляецца бар'ерная мадэль электрапераносу з механізмам падбар'ернага тунэлявання. Устаноўлены асноўныя параметры паміжзераных бар'ераў. Паказана сувязь паміж тыпам ізатэрмы адсорбцыі, хімічнай прыродай газа і тэмпературай. Паказана магчымасць ужывання сэнсараў на аснове пленак SnO_x для кантроля паказчыкаў якасці прадуктаў харчавання.

Вынікі работы могуць быць выкарыстаны пры распрацоўцы аналізатараў сэнсарнага тыпу.

Зарапин Виталий Георгиевич

"Фазо-структурные особенности, электрофизические и сорбционные свойства пленок SnO_x, полученных термическим окислением олова"

Ключевые слова: оксидные пленки, диоксид олова, микроструктура, фазовый состав, полупроводник, барьерная модель, адсорбционно-чувствительные свойства, изотерма адсорбции, химический сенсор.

Объект исследования – тонкие полупроводниковые пленки SnO_x, полученные термическим окислением.

Предмет исследования – структурные, химические, электрофизические и адсорбционно-чувствительные свойства тонких пленок SnO_x.

Цель работы – определить оптимальные режимы окисления пленок олова для формирования стабильных пленок SnO_x, исследовать происходящие при окислении структурно-фазовые превращения, исследовать структуру, особенности химических и электрофизических свойств сформированных пленок SnO_x, исследовать адсорбционно-чувствительные свойства пленок и установить возможности применения сенсоров на их основе для контроля качества продукции.

При исследовании процессов окисления использовались: термоэлектронетрия, электронография, просвечивающая электронная микроскопия. При исследовании структуры пленок использовались: вторичная ионная масс-спектроскопия, оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия. При изучении электрофизических свойств измерялись температурные зависимости проводимости и термо-ЭДС. Влияние воздействия газовых сред на электропроводность пленок исследовалось статическим способом путем измерения кинетических и равновесных изотерм адсорбции триметиламина, этанола, сероводорода и аммиака. Тестирование показателей качества продуктов питания проводилось с использованием сенсоров с чувствительными элементами из пленок SnO_x.

Полупроводниковые пленки SnO_x представляют собой сплошную нанокристаллическую структуру с развитой поверхностью и неравномерным распределением элементного состава по толщине. Наиболее приемлемой для описания электрофизических свойств пленок является барьерная модель электропереноса с механизмом подбарьерного туннелирования. Установлены основные параметры межзеренных барьеров. Показана связь между типом изотермы адсорбции, химической природой газа и температурой. Показана возможность применения сенсоров на основе пленок SnO_x для контроля показателей качества продуктов питания.

Результаты работы могут быть использованы при разработке анализаторов сенсорного типа.

SUMMARY

Zarapin Vitaly Georgievich

"Phase-structural features, electrophysical and sorption properties of SnO_x films, received by tin thermal oxidation"

Keywords: oxide films, tin dioxide, microstructure, phase structure, semiconductor, barrier model adsorption-sensitive property, isotherm of adsorption, chemical sensor.

The object of investigation are thin semiconductor SnO_x films received by thermal oxidation.

The subject of investigation are structural, chemical, electrophysical and adsorption-sensitive properties of SnO_x thin films.

The aim of the work is determine optimum modes of oxidation of tin films for formation stable SnO_x films, the investigate of the occurring with oxidation structural-phase transformations, the investigate of structure, feature chemical and physical properties generated SnO_x films, the investigate of adsorption-sensitive properties of films and to establish opportunities of application on their basis sensors for quality surveillance of production.

Thermoelectric measurement, electron diffraction, transmission electron microscopy were used for the research of processes of oxidation. Secondary ion mass spectroscopy, auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy were used for the structure investigation. The temperature dependences of conductivity and thermo-EMF with study of physical properties were measured. The influence of gas environments on electrical conductivity of films were investigated by a static way by measurement of kinetic and equilibrium isotherm of adsorption of three-methylamine, alcohol, sulphuretted hydrogen and ammonia. Testing of the parameters of quality products of a feed were investigated with sensors on SnO_x films sensitive elements.

It is found that the semiconductor SnO_x film is the continuous nanocrystalline structure with the advanced surface and non-uniform distribution of element structure on thickness. For the description of physical properties of films is the barrier model of electrocarry with the mechanism under barrier of tunneling most acceptable. The basic parameters of the barriers are established. The communication between a type isotherm of adsorption, chemical nature of gas and temperature is shown. The opportunity of sensors application on a basis SnO_x films for the control of the parameters of quality products of a feed is shown.

The results of work can be used for development of a sensors type analyzers.

ЗАРАПИН ВИТАЛИЙ ГЕОРГИЕВИЧ

**ФАЗО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO_x , ПОЛУЧЕННЫХ
ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ОЛОВА**

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микроэлектроника и нанозлектроника,
приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать	20.05.2002.	Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная	Печать ризографическая.	Усл. печ. л. 1,63
Уч.-изд. л. 1,3	Тираж 90 экз.	Заказ 326.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Лицензия ЛП №156 от 05.02.2001.

Лицензия ЛП №509 от 03.08.2001.

220013, Минск, П. Бровки, 6.