

О.В. ПИРОГОВ, І.А. ЧУБ

**ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ
АКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГАЗОВИХ ДАТЧИКІВ**

Монографія

Харків 2017

Друкується за рішенням
вченої ради НУЦЗ України
Протокол від 29.11.2017 р. № 3

Рецензенти:

доктор технічних наук, професор Г.С. Хрипунов
доктор технічних наук, с.н.с. Ю.П. Ключка

УДК 621.38

Пирогов О.В., Чуб І.А.

Фізико-технологічні основи отримання активних елементів газових датчиків / Пирогов О.В., Чуб І.А. – Харків: НУЦЗУ, 2017. - 137 с.

ISBN

Монографія присвячена дослідженню перспективних газочутливих елементів газових датчиків на основі плівки діоксиду олова.

Розглянуті питання забезпечення відтворення і стабільності електричних властивостей плівок діоксиду олова. Для вирішення цих питань автори розглядають підхід, оснований на розв'язанні прямої матеріалознавчої задачі, що включає дослідження таких плівок, отриманих за допомогою методу нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі.

За результатами досліджень закладено фундамент вдосконалення конструктивно-технологічних рішень плівкових газових датчиків, що також знаходить своє застосування при створенні економічних тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) на основі CdS/CdTe.

Рекомендується для викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів напрямів «Пожежна безпека», «Цивільний захист», а також для науково-практичних працівників та фахівців зазначених напрямків.

Іл. 46. Табл. 7. Бібліогр.: 153 назв
ISBN

© НУЦЗУ, 2017
© О.В. Пирогов, І.А. Чуб

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВОК ДІОКСИДУ ОЛОВА.....	8
1.1. Кристалічна структура та фізичні властивості діоксиду олова.....	8
1.2. Вплив параметрів магнетронного розпилення на постійному струмі на кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості плівок діоксиду олова.....	11
1.3. Вплив параметрів височастотного магнетронного розпилення на постійному струмі на кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості плівок діоксиду олова.....	15
1.4. Принцип дії газових датчиків на основі діоксиду олова.....	19
1.5. Конструктивно-технологічні рішення газових датчиків на основі діоксиду олова.....	27
1.6. Сучасні конструктивно-технологічні рішення фронтальних електродів плівкових сонячних елементів на основі сульфїду та телуриду кадмію.....	31
Висновки до глави 1.....	33
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ.....	35
2.1. Отримання плівок SnO ₂ методом магнетронного розпилення на постійному струмі.....	35
2.2. Методи досліджень кристалічної структури плівок діоксиду олова.....	39
2.3. Методи досліджень морфології поверхні плівок SnO ₂	42
2.4. Методика дослідження електричної провідності і газочутливості плівок діоксиду олова.....	45
2.5. Вимірювання і аналітична обробка світлових вольт-амперних характеристик сонячних елементів.....	47
2.6. Чисельне моделювання впливу світлових діодних характеристик на ефективність сонячних елементів.....	49
Висновки до глави 2.....	51

ГЛАВА 3. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПЛІВОК ДІОКСИДУ ОЛОВА, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ.....	53
3.1. Вплив технологічних параметрів на електричні властивості плівок SnO ₂ , отриманих методом магнетронного розпилення..	53
3.2. Вплив технологічних параметрів на кристалічну структуру плівок діоксиду олова, отриманих методом магнетронного розпилення.....	59
3.3. Вплив розмірного і домішкового факторів на структурні механізми формування плівок оксиду олова.....	62
Висновки до глави 3.....	69
ГЛАВА 4. РОЗРОБКА БАЗОВИХ ШАРІВ ДІОКСИДУ ОЛОВА ДЛЯ ГАЗОВИХ ДАТЧИКІВ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТИПУ.....	72
4.1. Вплив термічно активованих структурних перетворень в плівках діоксиду олова на їх електричні властивості.....	72
4.2. Газочутливі властивості плівок SnO ₂ , отриманих методом магнетронного розпилення.....	80
4.3. Розробка струмопровідних покриттів для плівкових шарів діоксиду олова газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу.....	87
4.4. Розробка конструкції газового датчика на основі плівкових шарів діоксиду олова.....	93
Висновки до глави 4.....	97
ГЛАВА 5. ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНИХ ПРОШАРКІВ SnO ₂ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ CdS/CdTe.....	100
5.1. Вплив фронтальних електродів ІТО і SnO ₂ :F на ефективність сонячних елементів на основі CdS/CdTe.....	100
5.2. Дослідження СЕ ІТО/SnO ₂ /CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на скляних підкладках.....	106
5.3. Дослідження СЕ ІТО/SnO ₂ /CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на гнучких підкладках.....	111
Висновки до глави 5.....	118
ВИСНОВКИ.....	120
ЛІТЕРАТУРА.....	123

ВСТУП

Останнім часом сучасні вироби мікроелектроніки активно використовуються для вирішення актуальних екологічних та енергетичних проблем. Погіршення екологічної обстановки, а також задачі підвищення безпеки виробництва та житлово-комунальних комплексів зумовлюють необхідність широкого використання резистивних газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу, здатних реєструвати наявність в повітрі різних газоподібних домішок [1], концентрація яких не повинна перевищувати встановлені гранично допустимі значення. Як чутливі елементи в датчиках, які випускаються серійно, традиційно використовують спечені порошки діоксиду олова [2], електропровідність яких залежить від кількості домішкових атомів, сорбованих з навколишнього середовища поверхнею кристалітів. Однак виробництво датчиків є матеріало- і енергоємним. Крім того, оскільки газочутливі властивості проявляються при температурах понад 200°C , то застосування таких датчиків пов'язано з істотними енерговитратами, здатними обмежити сферу їх застосування і збільшити вартість їх використання.

Тонкоплівкове виконання газових датчиків сприяє вирішенню зазначених проблем шляхом мініатюризації цих приладів [3]. Тому в даний час активно розробляються технології отримання газочутливих плівок оксиду олова такими методами, як реактивне катодне напылення, магнетронне розпилення мішені з чистого олова в кисневовмисній атмосфері, високочастотне магнетронне розпилення мішені з діоксиду олова, піроліз розчину хлоридного олова, окислення металеві плівки, обложеної методом термічного вакуумного випаровування [4]. При цьому спостерігається значний прогрес в удосконаленні конструктивно-технологічних рішень плівкових газових датчиків на їх основі, які привели до збільшення газочутливості і селективності.

Найбільш перспективним для організації на підприємствах електронного профілю України промислового випуску плівкових газових датчиків на основі діоксиду олова є добре адаптований до умов масового виробництва метод магнетронного розпилення. Основною проблемою розроблюваних магнетронних технологій є забезпечення відтворюваності і стабільності електричних властивостей плівок оксиду олова [5]. Вирішення цієї проблеми є актуальним і для вдосконалення конструктивно-технологічних рішень фронтальних електродів економічних

тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) на основі сульфїду та телуриду кадмію, які серед тонкоплівкових приладових структур є найбільшим сегментом фотоенергетичного ринку. Плівкові СЕ на основі CdS / CdTe, завдяки економічності, низької енерго- і матеріалоемності [6], є альтернативою традиційним приладовим структурам на основі кристалічного кремнію. Однак ККД плівкових СЕ з базовим шаром телуриду кадмію істотно поступається ККД СЕ на основі кристалічного кремнію за рахунок більш низьких значень щільності струму короткого замикання, що поряд з різницею в ширині забороненої зони зумовлено значними оптичними втратами світла при його проходженні до базового шару телуриду кадмію через фронтальний електрод і плівку сульфїду кадмію [7]. Зменшення товщини шару сульфїду кадмію в результаті зростання щільності потоку фотонів, що надходять в базовий шар, може призводити до збільшення щільності струму короткого замикання. Однак при зниженні товщини шару сульфїду кадмію також може спостерігатися шунтування основного сепаруючого бар'єру в результаті контакту базового шару з тильним електродом за рахунок наявності пір в сульфїді кадмію [8] або за рахунок витрачання сульфїду кадмію на створення прошарку твердого розчину CdS_xTe_{1-x} [9]. Тому останнім часом різними авторами для збільшення ККД СЕ на основі CdS / CdTe в складі фронтальних електродів цих приладових структур успішно використовуються нанорозмірні високоомні прошарки оксидів олова, цинку або молібдену різної товщини. Емпіричний вибір оксиду і його товщини обумовлений відсутністю досліджень фізичних механізмів впливу конструктивно-технологічних рішень фронтальних електродів на ефективність фотоелектричних процесів в плівкових СЕ на основі CdS / CdTe.

Отже, незважаючи на значний прогрес в удосконаленні конструктивно-технологічних рішень плівкових газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу на основі діоксиду олова і фронтальних електродів плівкових СЕ на основі CdS / CdTe з використанням нанорозмірних шарів SnO_2 , розв'язок прямої матеріалознавчої задачі для плівок діоксиду олова різної товщини по встановленню взаємозв'язку в ланцюжку: режими магнетронної технології отримання – параметри кристалічної структури – характеристики фізичних властивостей – вихідні параметри приладових структур на їх основі – залишається актуальною технічною задачею фізики твердого тіла.

Монографія присвячена розвитку технології отримання методом

магнетронного розпилення на постійному струмі плівкових шарів діоксиду олова для перспективних газових датчиків і фронтальних електродів сонячних елементів.

В монографії викладені результати розв'язання комплексу задач фундаментального і прикладного характеру:

1. Дослідження впливу технологічних параметрів магнетронного розпилення на відтворюваність питомої електропровідності.

2. Дослідження впливу технологічних параметрів магнетронного розпилення, розмірного і домішкового факторів на кристалічну структуру.

3. Дослідження впливу термічно активованих структурних перетворень на електричні властивості.

4. Розробки технологічних рішень базових шарів і струмопровідних покриттів для газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу на їх основі.

5. Дослідження впливу їх нанорозмірних прошарків на ефективність плівкових сонячних елементів на основі CdS / CdTe.

6. Розробки конструктивно-технологічних рішень фронтальних електродів для різних типів плівкових сонячних елементів на основі CdS / CdTe.

Монографія буде корисною для фахівців у сфері матеріалознавства, а також проектування та експлуатації газових датчиків систем пожежної та технологічної автоматики. Вона може рекомендуватися для викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів напрямів «Пожежна безпека», «Цивільний захист», «Матеріалознавство» і науково-практичних працівників та фахівців зазначених напрямів.

ГЛАВА 1

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВОК ДІОКСИДУ ОЛОВА

1.1. Кристалічна структура та фізичні властивості діоксиду олова

Олово і кисень утворюють два стабільних з'єднання: α -SnO та SnO₂, які мають тетрагональну кристалічну структуру [20, 21] рис. 1.1).

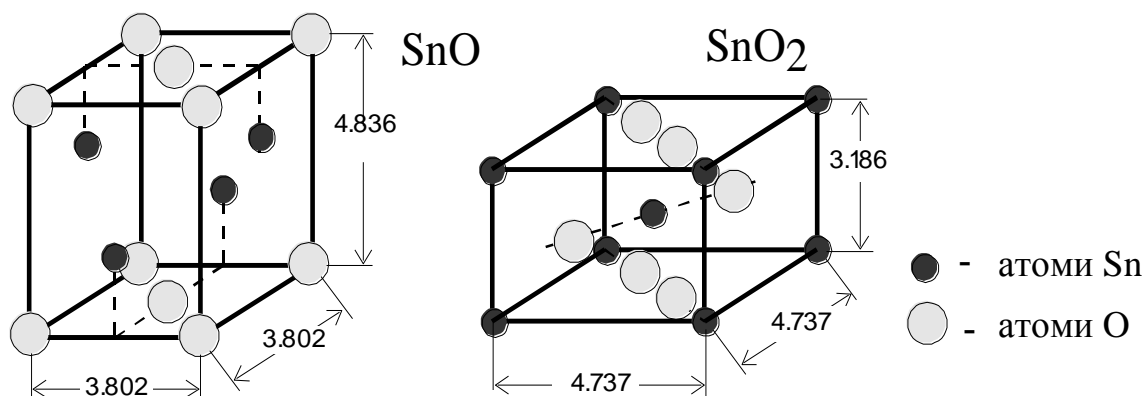


Рисунок 1.1 – Елементарні осередки оксидів олова [20]

Експериментальні дослідження [22] показали, що SnO при температурах понад 300°C дисоціює згідно з реакцією:



Точна температура дисоціації не визначена, оскільки вона залежить від складу навколишнього газового середовища. Фаза SnO має низьку електропровідність, а тип її електричної провідності залежить від фізико-технологічних умов отримання зразків і від режимів його подальшої термічної обробки.

При температурах нижче 200°C фаза SnO має p-тип електричної провідності з енергією активації близько 0,4 еВ. При більш високих температурах відбувається інверсія типу провідності. Цей ефект обумовлений впливом електрично активних власних точкових дефектів, концентрація яких визначається ступенем відхилення від стехіометричного

складу [23]. За дірковий тип провідності несе відповідальність надлишковий кисень, який в решітці оксиду виступає в якості акцептора. При температурі вище 200°C, з розпадом SnO, в складі зразків з'являються атоми олова і молекули SnO₂, що призводить до появи електронної провідності.

Згідно [22] діоксид олова хімічно стабільний до температури 1100°C і плавиться при температурі 1630°C. Хімічні зв'язки в кристалічній решітці є іонно-ковалентними. В решітці SnO₂ знаходяться іони Sn⁴⁺ та O²⁻, іонні радіуси яких складають 0.71Å та 1.40Å відповідно. Нелегований діоксид олова має n-тип провідності, який визначається наявністю вакансій кисню і міжвузлових атомів олова. Ширина забороненої зони монокристалів діоксиду олова становить 3.6 eV [21]. Відповідно до діаграми стану, представленій на малюнку 1.2, крім монооксиду та діоксиду, олово утворює з киснем ще два субоксиди Sn₂O₃ та Sn₃O₄ [24].

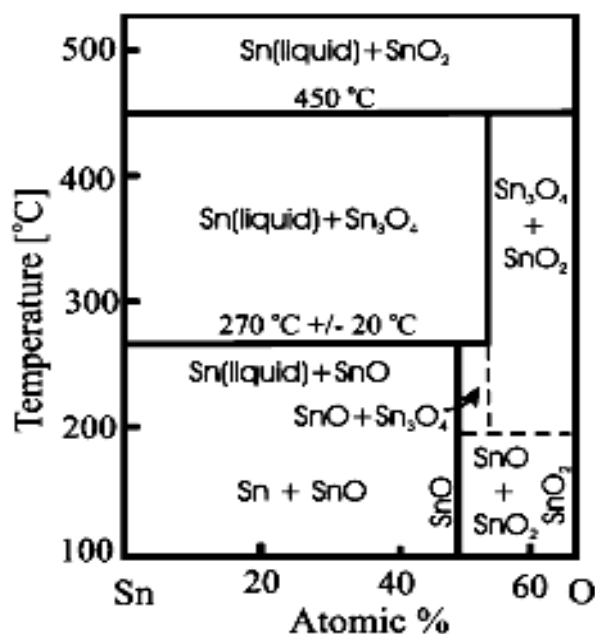


Рисунок 1.2 – Діаграма стану системи Sn-O [25]

Необхідно відзначити, що субоксиди Sn₂O₃ та Sn₃O₄ не є стабільними. Тому наявність їх в складі базового шару оксиду олова знижує деградаційну стійкість приладів на їх основі. Крім того, при високих температурах утворюється змішаний оксид Sn⁴⁺_{1-x}Sn²⁺_xO²⁻_{2-x/2}, який

є нестабільним у повітрі [26]. При вивченні електричних властивостей монокристалічних, полікристалічних і плівкових зразків діоксиду олова було виявлено, що його електропровідність залежить не тільки від їх кристалічної структури, ступеня відхилення від стехіометрії, наявності легуючих добавок, але і від газового складу навколишнього середовища [27–29].

Термічна обробка плівок діоксиду олова приводить до зменшення вмісту аморфної фази в плівках, зростання розмірів зерен, підвищення ступеня досконалості кристалічної структури всередині зерна, досконалості і впорядкування поверхневої структури [30]. Це, в свою чергу, дозволяє фіксувати деякий рівень початкової електропровідності, що забезпечує стабільність і відтворюваність газочутливих властивостей полікристалічних плівок діоксиду олова. Відпал плівок SnO₂ традиційно проводять на повітрі. Така термообробка плівок призводить до зменшення концентрації вакансій кисню, яка визначає величину питомого електроопору заряду [30]. Спостережуване змінення опору плівок після відпалу залежить не тільки від режимів термічної обробки, але й від їх вихідної кристалічної структури і фазового складу [31].

Леговані фтором або оловом шари SnO₂ є виродженими ширококутними напівпровідниками, у яких рівень Фермі розташований на дні зони провідності [32]. Тому цей матеріал поєднує низький електричний опір з високою оптичною прозорістю у видимому діапазоні [33]. У шарах SnO₂:F та SnO₂:Sb при збільшенні концентрації основних носіїв заряду спостерігається зрушення Бурштейна-Мосса [34-35], що полягає в збільшенні оптичної ширини забороненої зони. Цей ефект обумовлений зміщенням рівня Фермі від дна вглиб зони провідності [36-37].

Оптичні та електричні властивості легованих плівок діоксиду олова обумовлюють їх використання в якості електродних матеріалів в сонячних елементах, світлодіодах, плоских дисплеях і інших оптоелектронних пристроях [38-40]. Леговані шари SnO₂ володіють високим коефіцієнтом відображення в інфрачервоній області [41], що пов'язано з інтенсивним поглинанням світла вільними носіями заряду. Нелеговані стехіометричні шари діоксиду олова є хорошими ізоляторами. За рахунок збагачення плівок діоксиду олова киснем при неактивного високочастотному розпиленні були отримані шари р-типу провідності [42]. При цьому температура осадження перебувала в межах від 150°C до 300°C, тиск аргону – від 0,5 Па до 2,0 Па.

1.2. Вплив параметрів магнетронного розпилення на постійному струмі на кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості плівок діоксиду олова

В даний час методи магнетронного розпилення широко використовуються для отримання тонких плівок SnO_2 [43-45]. Магнетронні системи іонного розпилення відносяться до систем діодного типу. У таких діодних системах атоми матеріалу, що розпорошується, видаляються з поверхні мішені шляхом її бомбардування іонами робочого газу (зазвичай аргону), які утворюються в плазмі аномального тліючого розряду. Магнетронні системи, в порівнянні з системами вакуумного термічного або електронно-променевого випаровування, дають можливість отримувати стехіометричні плівки, оскільки вони дозволяють з високою точністю відтворювати склад мішені.

Зіставлення систем магнетронного розпилення з іншими діодними системами (катодними, іонно-плазмовими і т.д.) показує, що перші мають більш високу швидкість розпилення, що є найважливішою технологічною перевагою в умовах промислового виробництва. Зростання швидкості осадження матеріалів в магнетронних системах обумовлений інтенсифікацією іонного бомбардування мішені за рахунок генерації великих значень щільності іонного струму на поверхні мішені. Збільшення іонного струму в магнетронних системах, в порівнянні з іншими діодними системами, обумовлено використанням магнітного поля, силові лінії якого паралельні поверхні розпилення і перпендикулярні силовим лініям електричного поля. В результаті за рахунок подовження траєкторії руху електрона, який в схрещених електричному і магнітному полі під дією взаємно перпендикулярних сил Кулонівської взаємодії і сили Лоренца рухається по циклоїді, збільшується ймовірність його зіткнення з молекулами аргону. Це, в свою чергу, збільшує число іонізованих іонів аргону, і, в результаті, над певною ділянкою катода створюється область плазми аномального тліючого розряду з більш високою, у порівнянні з діодним розпиленням, щільністю електричного заряду. Для отримання плівок діоксиду олова може застосовуватися як прямоточне (DC) [46], так і високочастотне (RF) [47-48] магнетронне розпилення.

При отриманні плівок діоксиду олова методом DC магнетронного розпилення для виготовлення мішені традиційно використовують олово чистотою 99,99 ат.% [49]. При цьому до складу розпилювального газу

необхідно додавати кисень для синтезу на підкладці окисної фази [50].

Кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості плівок діоксиду олова, одержуваних методами магнетронного розпилення, визначає значне число технологічних параметрів. Серед технологічних параметрів магнетронного розпилення найбільший вплив на швидкість росту осаджуваної плівки чинять потужність магнетрона, парціальний тиск і склад робочого газу. Для формування плівок оксидів олова при реактивному магнетронному розпиленні металевого олова на постійному струмі необхідний високий парціальний тиск кисню. Однак при збільшенні парціального тиску кисню швидкість розпилення олова різко падає, оскільки на поверхні металевої мішені формується високоомна окисна фаза, що знижує швидкість розпилення за рахунок накопичення на ній надлишкового електричного заряду і виникнення електричного поля, гальмуючого іони аргону.

В [51] були досліджені плівки SnO_2 , отримані методом реактивного DC магнетронного розпилення на скляній підкладці при робочих тисках від 0,15 мБар до 0,015 мБар для змішаного потоку аргону/кисню (1 до 2). Час напилення становить 60 хв, відстань і напруга зміщення між анодом і катодом – 5 см і 4 кВ відповідно. Плівки SnO_2 містили тетрагональну фазу діоксиду олова. Плівки були текстуровані в напрямку [110]. Площина (110) має низьку щільність і тому є для цього з'єднання самою термодинамічно стабільною. Тому в цій площині можливо генерувати значну концентрацію вакансій кисню, наявність яких збільшує вільну енергію системи, що необхідно для інтенсифікації адсорбційних процесів при отриманні високої газочутливості [52]. В [51] було показано, що зі зменшенням робочого тиску від 0,15 мБар до 0,035 мБар розмір зерна зменшується від 138 до 79 нм, що, згідно з [53], збільшує газочутливість. Спостережувана зміна розмірів зерен, з нашої точки зору, пов'язана зі зниженням товщини плівки при зменшенні робочого тиску. Зі зменшенням робочого тиску шорсткість поверхні збільшується від 1,08 до 1,85 нм, а при подальшому зниженні робочого тиску шорсткість знижується, що пропорційно знижує газочутливість плівок [54]. Середній коефіцієнт пропускної здатності плівок SnO_2 , нанесених на скляні підкладки, в діапазоні від 400 до 800 нм складає більше 80% [55]. При цьому із зменшенням робочого тиску спостерігалось зниження оптичної ширини забороненої зони, що обумовлено відхиленням від ідеальної монокристалічної структури за рахунок наявності вакансій кисню,

впроваджені атомів металу і дислокації, які генерують донорні рівні в забороненій зоні SnO₂.

При фіксованому робочому тиску на кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості плівок діоксиду олова, отриманих DC магнетронним розпиленням, надає парціальний тиск кисню. В [14] робочий тиск було незмінним і становило $2,6 \cdot 10^{-3}$ Торр, а швидкість потоку (v_{O_2}) O₂ варіювалася від 12 до 16 см³. В процесі осадження температура підкладки становила 300°C, потужність магнетрона була 30 Вт, час розпилення – 15 хвилин. Було показано, що зростання v_{O_2} від 12 до 16 см³ призводить до збільшення розмірів областей когерентного розсіювання від 8,8 до 12 нм. Крім того, зі збільшенням v_{O_2} від 12 до 16 см³ інтенсивність піку (110) монотонно зростає, а інтенсивність піку (101) – зменшується, так що відношення інтенсивностей (110) і (101) збільшується від 0,03 до 1,61. Це свідчить про те, що збільшення концентрації кисню в процесі росту шарів діоксиду олова визначає їх кристалографічну орієнтацію, стимулюючи формування площин з максимальним співвідношенням кисню до олова. Це підтверджується результатами роботи [57], в якій досліджувалася кристалографічна орієнтація плівок SnO₂:Sb. Періоди і об'єм кристалічної решітки плівок діоксиду олова відрізняються від стандартних значень ($a = 4,738$ А, $c = 3,187$ А, $V_0 = 71,54$ А³, JCPDS PDF # 411445). Необхідно відзначити, що величина періоду c в плівках оксиду олова практично не залежить від v_{O_2} і близька до теоретичного значення, а величина a спочатку менше теоретичного значення, а потім, з ростом швидкості натікання кислю – більше теоретичного значення. Таким чином, з ростом концентрації кисню, стискаючі макронапруження в плівках оксиду олова змінюються на розтягуючі. Це пов'язано з тим, що на початку, з ростом v_{O_2} , зменшується концентрація вакансій кисню, наявність яких зумовлює появу стискаючих напруг. Подальше зростання v_{O_2} призводить до генерації надлишкових міжвузлових атомів кисню, що зумовлює появу розтягуючих макронапружень. З ростом v_{O_2} від 12 см³ питомий електричний опір (ρ) плівок діоксиду олова зменшується від $9,5 \cdot 10^{-2}$ Ом·см і досягає мінімального значення $\rho = 2 \cdot 10^{-2}$ Ом·см при $v_{O_2} = 14$ см³. Потім, при збільшенні v_{O_2} до 16 см³, ρ зростає до $7,7 \cdot 10^{-2}$ Ом·см. Наявність мінімуму функції $\rho(v_{O_2})$ обумовлено протилежними залежностями концентрації (n) і рухливості (μ) носіїв заряду від парціального тиску кисню. З ростом v_{O_2} від

12 до 14 см³ μ збільшується від 4 до 9 см²/(В·с), а потім практично не змінюється. У той же час зростання v_{O2} від 12 до 16 см³ призводить до зниження n від 2·1019см⁻³ до 6·1018см⁻³. Дійсно, згідно з [58], зменшення розмірів зерен, яке спостерігається при зменшенні парціального тиску кисню, інтенсифікує розсіювання носіїв заряду на зернограничних енергетичних бар'єрах, що призводить до зниження їх рухливості. У той же час, відомо [59], що концентрація носіїв заряду в нелегованих плівках діоксиду олова контролюється концентрацією електрично активних власних точкових дефектів – вакансій кисню і міжвузлових атомів олова, які є донорами. Закономірне зменшення концентрації вакансій кисню при збільшенні v_{O2} викликає зниження концентрації носіїв заряду, що спостерігається експериментально. Оптичні властивості плівок діоксиду олова також залежать від парціального тиску кисню. При збільшенні v_{O2} до 16 см³ спостерігалось зростання коефіцієнту пропускання (до 86% при λ = 550 нм), що, на думку авторів [60], обумовлено зниженням концентрації вакансій кисню і міжвузлових атомів олова, які є оптичними центрами розсіювання. При збільшенні v_{O2} від 12 до 14 см³ оптична ширина забороненої зони зменшується на 130 меВ от 4,01 еВ до 3,88 еВ. Автори [56] вважають, що зміна ширини забороненої зони (E_g) може бути обумовлена дією двох фізичних ефектів: квантово-розмірного ефекту і зсуву Бурштейна-Мосса [61]. Збільшення E_g за рахунок квантово-розмірного ефекту на величину ΔE_{QSE} оцінюється відповідно до співвідношення [56]:

$$\Delta E_{QSE} = h^2 / (8m^* \cdot D^2), \quad (1.1)$$

де h – постійна Планка; m* – ефективна маса електрону; D – середній розмір області когерентного розсіювання.

Згідно (1.1) при збільшенні D від 8,8 нм до 12 нм, що спостерігається експериментально при збільшенні v_{O2} від 12 см³ до 16 см³, ΔE_{QSE} зменшується на 20 МеВ.

Збільшення E_g за рахунок зсуву Бурштейна-Мосса на величину ΔE_{BM} оцінюється відповідно до співвідношення [61]:

$$\Delta E_{BM} = h^2 / 8m^* \cdot (3n/\pi)^{3/2}, \quad (1.2)$$

де m* – ефективна маса електрону; n – концентрація носіїв заряду.

Згідно (1.2) при зниженні n від $2 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ до $6 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$, що спостерігається експериментально при збільшенні v_{O_2} від 12 см^3 до 16 см^3 , $\Delta_{\text{ЕВМ}}$ зменшується на 90 MeV.

В [62] було показано, що на величину розміру зерна при всіх досліджених в роботі тисках робочого газу істотно впливає температура підкладки. При цьому з ростом температури до 150°C розмір зерна практично не збільшується, а його суттєве зростання спостерігається при збільшенні температури до 300°C .

В [63] плівки оксиду олова отримували при робочому тиску $1 \cdot 10^{-3}$ мБар, використовуючи в якості робочого газу суміш Ar і O_2 в співвідношенні 6:1. Було показано, що зростання температури підкладки понад 90°C призводить до появи, поряд з дифракційними піками площин (110), (101), (200) і (211), тетрагональної фази діоксиду олова дифракційних піків (110) і (020), що свідчить про формування орторомбічної фази [64]. При зростанні температури від 53°C до 243°C розмір області когерентного розсіювання, оцінений по ширині дифракційного максимуму з використанням формули Шерера, збільшується від 8 нм до 25 нм. При цьому залежність розміру області когерентного розсіювання від температури (Т) описується формулою Арреніуса:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a / (kT)), \quad (1.3)$$

де D_0 – вихідний розмір області когерентного розсіювання; T – температура; E_a – енергія активації, що дорівнює 20 кДж / моль .

В [63] було показано, що плівки діоксиду олова, отримані при температурах підкладки від 53°C до 243°C , мали високу прозорість (85-90%). При цьому з ростом температури осадження ширина забороненої зони збільшувалася від 3,42 до 3,69 eV, що, на думку авторів, обумовлено присутністю в плівках, отриманих при температурі понад 90°C , орторомбічної фази з шириною забороненої зони 3,79 eV [65].

1.3 Вплив параметрів високочастотного магнетронного розпилення на постійному струмі на кристалічну структуру, оптичні та електричні властивості плівок діоксиду олова.

Багато дослідників при отриманні плівок діоксиду олова

використовують керамічні мішені [66-67]. Стехіометрична нелегована фаза діоксиду олова володіє високою величиною питомого електроопору. Якщо мішень виготовлена з матеріалу з низькою електропровідністю, то за рахунок різниці в рухливості електронів та іонів інертного газу на поверхні мішеней речовини, що розпилюється, спостерігається накопичення іонів робочого газу. Цей накопичений заряд відштовхує іони робочого газу від цієї поверхні, що призводить до зниження швидкості розпилення матеріалу мішені. В цьому випадку для збільшення швидкості розпилення застосовується високочастотне магнетронне розпилення, при якому протягом першого напівперіоду, коли мішень знаходиться під негативним потенціалом, відбувається активне розпилення матеріалу мішені. Це призводить до накопичення на поверхні мішені малорухомих іонів робочого газу. Протягом другого напівперіоду розпилення матеріалу мішені не відбувається, тому що поверхня мішені бомбардується низькоенергетичними електронами плазми, однак при цьому здійснюється компенсація надлишкового позитивного заряду на поверхні мішені.

Особливістю напилення плівок методом магнетронного розпилення, в порівнянні з іншими вакуумними методами випаровування, є більш висока кінетична енергія частинок, що досягають підкладки, серед яких знаходяться не тільки атоми осаджуваної речовини, а й іони інертного газу, а також електрони плазми. Тому при невисокій температурі підкладки на кристалічну структуру зростаючої плівки істотний вплив роблять щільність потоку і величина імпульсу цих частинок. Це обумовлено дією декількох факторів. По-перше, при осадженні частинок матеріалу з великою кінетичною енергією збільшується їх рухливість на поверхні плівки. В результаті атом осаджуваної речовини вбудовується в більш термодинамічно вигідну структурну позицію, що збільшує ступінь структурної досконалості зростаючого шару. По-друге, під час передачі імпульсу зростаючій плівці від іонів інертного газу і електронів плазми відбувається розігрів тонкого приповерхневого шару. Це являє собою інший, в порівнянні з термічним нагріванням підкладки, механізм впливу на кристалічну і енергетичну структуру зростаючої плівки. По-третє, за рахунок випромінювання розігрітої в процесі магнетронного розпилення мішені відбувається радіаційний нагрів всієї плівки або всієї приладової структури в тому випадку, коли плівка формується на її поверхні. У збалансованій системі магнетронного розпилення позитивні іони прискорюються на шляху до мішені катодною напругою в області, де існує

найбільша різниця потенціалів. На поверхні мішені позитивні іони нейтралізуються і відображаються у напрямку до підкладки або термалізуються в межах першого атомного шару мішені. Вторинні електрони, що генеруються при іонному бомбардуванні мішені, і негативні іони мішені прискорюються катодним падінням напруги в напрямку підкладки. Джерелом негативних іонів при отриманні плівок є кисень, що входить до складу мішеней або до складу газового середовища. При цьому вторинні електрони утримуються магнітним полем поблизу мішені, а прискорені негативні іони можуть досягати підкладки, якщо середня довжина вільного пробігу порівнянна або більше, ніж відстань підкладка-мішень. Так як неможливо варіювати потік тільки одного виду частинок, експериментально важко виділити вплив різних частинок на нагрів підкладки, зростання, кристалічну і енергетичну структуру плівок. Але немає сумніву, що крім традиційних параметрів магнетронного розпилення при невисоких температурах підкладки, на структуру і властивості зростаючої плівки істотно впливає відстань між підкладкою і мішенню, яке за інших рівних умов визначає величину кінетичної енергії різних частинок, що поступають на підкладку.

В [68] було досліджено вплив парціального тиску кисню в складі аргоно-кисневої суміші на кристалічну структуру і властивості плівок діоксиду олова, отриманих високочастотним магнетронним розпиленням мішені SnO₂ (99,999%) на скляних підкладках. Вихідний вакуум становив $6 \cdot 10^{-4}$ Па, а робочий тиск – 1 Па. Парціальний тиск кисню варіювали в діапазоні від 1% до 10%. Температура підкладки була 250°C, а потужність магнетронного розпилення – 150 Вт. Було встановлено, що при незмінному часі розпилення товщина плівки діоксиду олова зменшується зі збільшенням парціального тиску кисню. Максимальна товщина 148 нм була отримана в чистій атмосфері аргону, а при збільшенні парціального тиску кисню до 3% спостерігалось різке зменшення товщини до 35 нм. Подальше зростання парціального тиску кисню до 10% приводив до плавного зниження товщини до 17 нм. Було також встановлено, що при розпилюванні плівок в аргоно-кисневої суміші швидкість осадження плівок SnO₂ зменшується зі збільшенням часу осадження. Така ж тенденція була експериментально зафіксована в [69]. Відповідно до думки авторів, це обумовлено тим, що кисень перешкоджає осадженню SnO₂ через зниження концентрації іонів і великий поляризуємість іона кисню. В [70] вважають, що це обумовлено зіткненням розпорошених атомів олова і кисню з

масивними іонами кисню. В [71] вважають, що зростання парціального тиску кисню призводить до збільшення нейтральних атомів кисню. Нейтральні молекули O_2 , стикаючись з іонами аргону, знижують їх кінетичну енергію, що зменшує швидкість розпилення мішені. Було встановлено, що наявність кисню в газовій суміші, що розпилюється, пригнічує ріст зерен, що призводить до зниження рельєфу поверхні плівки з 1,2 нм, при розпилюванні в аргоні, до 0,6 нм при парціальному тиску кисню 10%. Збільшення часу осадження призводить до зростання шорсткості тільки для плівок діоксиду олова, розпорошених в аргоні. На рентгендіфрактограмах плівок SnO_2 , розпорошених в аргоні, виявляються п'ять дифракційних піків, відповідних тетрагональній фазі SnO_2 : (110), (101), (211), (002) і (112). Ці плівки були орієнтовані в напрямку [101]. Після введення до складу газової суміші кисню інтенсивність піку (110) різко зменшується, а піки (211) і (101) повністю зникають, а також ідентифікується наявність аморфної фази. Це пов'язано з тим, що під час розпилювання в атмосфері, що містить кисень, частинки, які досягли підкладки, не мали достатньо енергії, щоб формувати полікристалічні плівки. Крім того, кисень може генерувати структурні дефекти в плівках діоксиду олова, які впливають на процеси зародження і росту плівок.

Було показано, що зростання парціального тиску кисню в складі робочої газової суміші до 10% призводить до різкого зменшення питомого електроопору від 232 Ом·см до 0,11 Ом·см, що, на думку авторів, обумовлено зростанням вмісту в плівках аморфної фази, яка має більш високу електропровідність [72-73]. Згідно [74] питомий опір стехіометричної аморфної фази діоксиду олова становить 33,3 Ом·см, а автори [75] отримали нестехіометричні плівки аморфного кремнію з коефіцієнтом електроопору $5,6 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. На відміну від питомого опору, середній коефіцієнт пропускання у видимій області і ширина забороненої зони плівок діоксиду олова не залежить від парціального тиску кисню в складі газової суміші і варіюється від 83% до 89% і від 3,9 еВ до 4,0 еВ відповідно. Відмінність від теоретичного значення ширини забороненої зони (3,6 еВ), що відповідає монокристалу, пов'язане з квантовим ефектом, обумовленим нанорозмірними зернами в плівках діоксиду олова [76]. Квантове зрушення оптичної ширини забороненої зони, що розраховане за формулою Брюса, становить 0,38 еВ [77].

У ряді випадків умови магнетронного розпилення підбирають таким чином, щоб в початковому стані формувати аморфні шари, які потім

піддаються високотемпературному відпалу на повітрі [78]. Так в [79] аморфні плівки діоксиду олова отримували при кімнатній температурі підкладки. При цьому варіювалося співвідношення O_2 до Ar: 80/20, 70/30, 60/40. Було встановлено, що при збільшенні парціального тиску аргону товщина плівок збільшується від 100 нм до 200 нм, ширина забороненої зони зменшується від 4,15 еВ до 4,30 еВ. Збільшення ширини забороненої зони при збільшенні вмісту кисню спостерігалось також в [80]. Відпал на повітрі при температурі 500°C протягом 1 години призводить до зменшення ширини забороненої зони до 3,9 еВ за рахунок рекристалізації зерен структури і зменшення впливу квантово-розмірного ефекту.

В [81] було проведено дослідження впливу температури відпалу на кристалічну структуру і електричні властивості плівок діоксиду олова, отриманих високочастотним розпиленням при кімнатній температурі. У початковому стані плівки діоксиду олова містили як кристалічну тетрагональну фазу діоксиду олова, так і аморфну фазу. Відпал при температурі понад 200°C призводить до появи фази діоксиду олова. У початковому стані питомий опір плівок становить 1,25 Ом·см, а при температурі 100°C збільшується до 1,65 Ом·см.

1.4. Принцип дії газових датчиків на основі діоксиду олова

Принцип дії газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу на основі діоксиду олова заснований на зміні електропровідності провідникового шару внаслідок адсорбції газу на його поверхні. При роботі датчика його нагрівають до робочої температури близько 300°C за допомогою нагрівального елемента, виконаного в одному конструктиві з датчиком.

Існують дві фізичні моделі, які пояснюють взаємодію частинок газу з поверхнею напівпровідника, що приводить до зміни провідності останнього: адсорбційна і адсорбційно-реакційна [82].

Відповідно до моделі адсорбції, фізична сорбція частинок газу на поверхні напівпровідника, в деяких випадках, супроводжується електронним переносом між адсорбованим газом і твердим тілом, тобто відбувається перехід від фізичного адсорбованого стану частинки газу до хемосорбованому. В цьому випадку питома електропровідність (G) шару буде залежати від парціального тиску досліджуваного газу. Особливість цієї моделі полягає у відсутності хімічних реакцій на поверхні

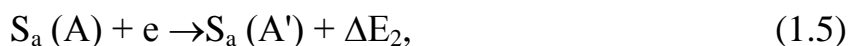
напівпровідника. Отже, G припиняє змінюватися при настанні рівноваги в закритій системі.

Відповідно до адсорбційно-реакційної моделі досліджуваний газ окислюється на поверхні шару напівпровідника, реагуючи з киснем, адсорбованим раніше на цій поверхні. При нагріванні шарів SnO_2 молекули кисню з повітря адсорбуються на поверхні напівпровідника в ході фізичної адсорбції [83]:



де A – атом кисню; $S_a(A)$ – вакантний адсорбційний рівень; ΔE_1 – енергія утворення фізично сорбованої (нейтральної) частки.

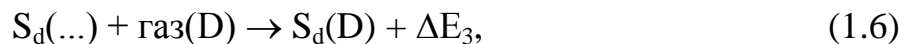
Атоми кисню, володіючи значною електронегативністю, мають схожість до електрону, де більше роботи виходу з діоксиду олова. Тому, потрапивши на поверхню напівпровідника, вони захоплюють електрон із зони провідності напівпровідника, після чого стають хемосорбованими, що призводить до появи на поверхні іонів кисню, що представляє собою заповнений донорний рівень [83]:



де $S_a(A')$ – заповнений донорний рівень; ΔE_2 – енергія утворення хемосорбованного іона кисню.

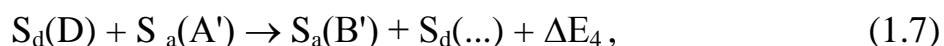
Перебіг цих процесів можливо при $|\Delta E_1| > kT_f$, де k – постійна Больцмана; T_f – робоча температура газочутливого елемента. В результаті захоплення електронів атомами кисню концентрація носіїв заряду в приповерхневому шарі діоксиду олова зменшується, що знижує питому електропровідність плівки. Якщо зразок є полікристалічним, то аналогічний процес відбувається і на зерномежевій поверхні, що призводить до вигину рівня Фермі поблизу кордонів зерен. В результаті на зернограничній поверхні діоксиду олова формується потенційний бар'єр, що додатково знижує питому провідність за рахунок зниження рухливості носіїв заряду.

При появі в середовищі активного газу D ймовірна його взаємодія з адсорбованим киснем на поверхні напівпровідника. При цьому спочатку відбувається реакція фізичної адсорбції:



де $S_d(\dots)$ – вакантний рівень; ΔE_3 – екзотермічна енергія фізичної адсорбції.

Для протікання цього процесу необхідно, щоб виконувалася умова $\Delta E_3 > kT_f$. Потім слід взаємодія адсорбованої частки з хемосорбованим киснем:

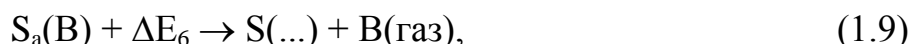


де B' – хемосорбований продукт реакції між A' і D ; ΔE_4 – екзотермічна енергія реакції.

Далі відбувається емісія електронів в зону провідності, що веде до зниження потенційного бар'єру на поверхні шару, тобто етап, який відповідає за модуляцію провідності:



Умова протікання цього процесу виконується, якщо $\Delta E_5 < \Delta E_2$. Останнім етапом є термічна десорбція продукту реакції B :



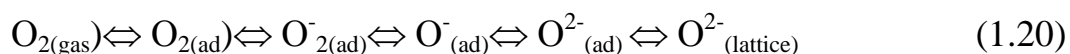
для чого необхідно, щоб виконувалася умова $\Delta E_6 < kT_f$. В іншому випадку адсорбційні центри будуть «отруєні», тобто заблоковані фізично сорбованими продуктами реакції.

Зміна σ може бути виявлена, якщо етап десорбції продуктів реакції з поверхні напівпровідника буде уповільнений і (або) уповільнена адсорбція нового атома кисню на місце поверхневого стану, що звільнилося. Характерною особливістю даної моделі є зменшення концентрації досліджуваного газу через процес його окислення. Продукти реакції досліджуваного газу з киснем можуть бути виявлені будь-яким методом у вже згадуваному обсязі. Крім того, в даній моделі електрони, що призводять до зміни G , поставляються в напівпровідник не адсорбованим газом, а киснем, попередньо хемосорбованим на його поверхні. Отже,

зміна G буде спостерігатися не тільки в разі зміни парціального тиску досліджуваного газу, як в разі адсорбційної моделі, але і при зміні парціального тиску кисню.

Припускають [8], що справедливі обидві моделі, при чому при низьких температурах (приблизно до 250°C) визначальним газочутливим механізмом є адсорбційний. Модуляція σ в цьому випадку відбувається за рахунок зв'язування або вивільнення електронів хемосорбованими частинками. Більш висока температура може призводити до хімічних реакцій на поверхні плівки. При цьому температура, що забезпечує оптимальні умови для реалізації адсорбційно-реакційного механізму, відрізняється для різних речовин, тому що вона повинна забезпечувати енергетику відповідних реакцій 1.4-1.9.

В [84] було показано, що адсорбований кисень перетворюється в аніони кисню різного виду:



В [85] було встановлено, що при температурі нижче 150°C киснева адсорбція на поверхні діоксиду олова спостерігається у вигляді негативно заряджених двохатомних донорних центрів ($\text{O}^-_{2(\text{ad})}$), а при температурі понад 150°C були виявлені хемосорбований кисень в формі $\text{O}^-_{(\text{ad})}$ і $\text{O}^{2-}_{(\text{ad})}$. Цей температурний перехід корелював з аномальною температурною залежністю електропровідності тонких плівок діоксиду олова. Так, при температурі нижче 160°C електропровідність зразка збільшилася з ростом температури, що було обумовлено традиційною тепловою генерацією основних носіїв заряду в напівпровіднику. З ростом температури понад 160°C спостерігається зменшення електропровідності. Це було інтерпретовано з точки зору перетворення хемосорбованого кисню $\text{O}^-_{2(\text{ad})}$ у $\text{O}^-_{(\text{ad})}$ та $\text{O}^{2-}_{(\text{ad})}$. Цілком очевидно, що в результаті цього процесу концентрація негативно заряджених донорних центрів на поверхні напівпровідникового матеріалу збільшується, що призводить до відповідного зниження електропровідності в результаті зменшення концентрації основних носіїв заряду поблизу поверхні напівпровідника. Описані фізичні процеси визначають мінімальну робочу температуру шару діоксиду олова, при якій зміна його електроопору корелює зі зміною концентрації контрольованого газу в навколишньому середовищі [86].

В [87-90] була теоретично досліджена адсорбція молекул кисню на

стехіометричній поверхні (110) діоксиду олова, а також вплив кисневих вакансій на процеси адсорбції. В [89] було показано, що O_2 надзвичайно слабо адсорбується на таких стехіометричних поверхнях SnO_2 , оскільки теоретична енергія адсорбції для поверхні (110) становить менше 0,2 еВ. В [87] також було встановлено, що O_2 не може екзотермічно адсорбуватися на стехіометричній поверхні (110). Слабка адсорбція можлива на атомах Sn_{5c} з координаційним числом 5 (рис. 1.3) з енергією адсорбції 0,4 еВ. Набагато сильніше адсорбція можлива на кисневій вакансії з енергією адсорбції до 1,8 еВ. У даній роботі було показано, що вакансія кисню може одночасно зв'язати три молекули O_2 на ділянці вакансії і два сусідніх атома Sn_{5c} . Таким чином, кількість адсорбованого кисню визначається концентрацією на поверхні вакансій кисню.

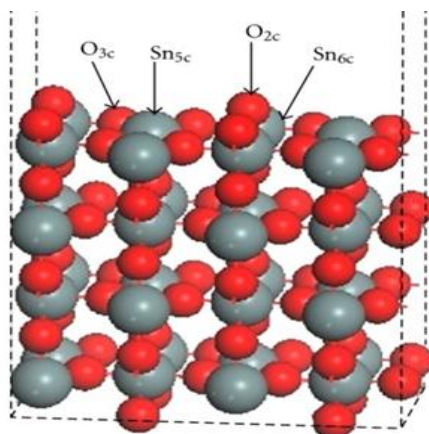


Рис. 1.3 – Атомна модель поверхні SnO_2 (110) [91]

Адсорбція кисню на поверхні (101) була досліджена в роботах [92-96]. Особливість атомного укладання цієї поверхні обумовлює можливість взаємних переходів атомів олова з чотирьохвалентного стану (Sn^{4+}) в двовалентне Sn^{2+} (рис. 1.4), що, в свою чергу, визначає інтенсивність адсорбції атомів кисню на його поверхню і, відповідно, газочутливість. Якщо на поверхню виходить шар атомів кисню, то шари атомів олова як на поверхні, так і в обсязі зберігають валентність $4+$ (рис. 1.4, а). Якщо ж на поверхні знаходиться шар олова, то він повинен прийняти валентність $2+$ (рис. 1.4, b). Таким чином, шляхом простого додавання або видалення поверхневого шару кисню можна здійснювати зміну валентності атомів

олова. Необхідно відзначити, що для поверхні (110) атоми олова не можуть легко змінювати валентність, так як на поверхні знаходяться шари, що містять одночасно як атоми кисню, так і атоми олова (рис. 1.3). Наявність двовалентних атомів олова на поверхні призводить до істотного збільшення енергії адсорбції кисню.

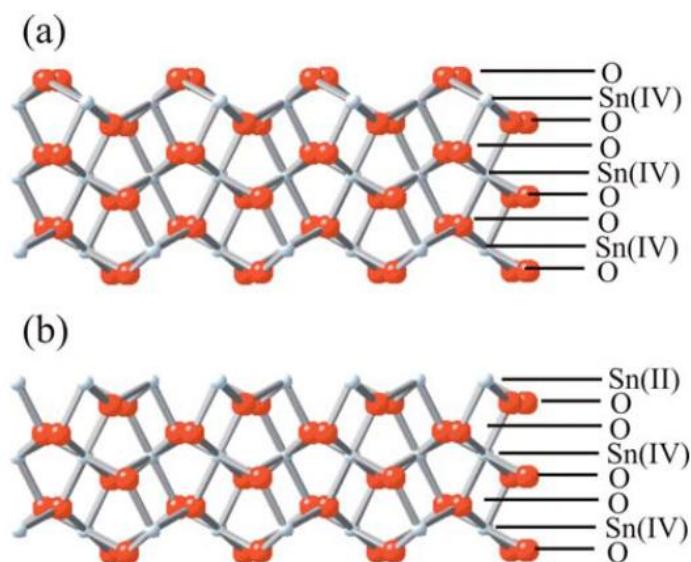


Рис. 1.4 – Атомна модель оксиду олова, орієнтованого у напрямку (101) [97]

Для цілком певного діапазону концентрацій залежність електричного опору газового датчика від концентрації газу може бути виражена таким рівнянням [98]:

$$R = A(C)^{-\alpha}, \quad (1.21)$$

де R – електричний опір датчика; A , α – константи; C – концентрація газу.

Тому газочутливістю датчика є зміна його електроопору в залежності від концентрації газу.

Відповідно до формули (1.21) залежність опору датчика від концентрації газу – лінійна в логарифмічному масштабі в межах робочого діапазону концентрацій газу, який, зазвичай, становить від одиниць до декількох тисяч часток ppm.

Електроопір шару діоксиду олова дуже швидко знижується при дії відновлювального газу, а потім повертається за короткий час до первинного значення після його видалення. Швидкість реакції газового датчика залежить від його моделі і від типу контрольованого газу. Якщо після зберігання у вимкненому стані газовий датчик включають, то в перші секунди після включення електроопір датчика різко знижується в результаті його нагрівання до робочої температури незалежно від присутніх газів, і тільки після цього перехідного процесу електричний опір досягає певного значення, що відповідає складу навколишнього газового середовища. Тривалість перехідного процесу залежить від типу датчика, від атмосферних умов під час зберігання і від тривалості зберігання. Цю особливість датчика необхідно враховувати при проектуванні системи сигналізації, оскільки вона може призвести до помилкового спрацювання в момент включення електроживлення.

Газові датчики на основі діоксиду олова проявляють чутливість до різних типів газових домішок одночасно. Тому критичним параметром для сенсорних матеріалів на основі напівпровідникових оксидів є їх невисока селективність, під якою розуміють неможливість виділити внесок того чи іншого типу молекул газу в інтегральну зміну електричної провідності. Джерелом неселективних сенсорних матеріалів на основі SnO_2 є наявність на поверхні зерен матеріалу різних активних центрів, значна частина яких пов'язана з присутністю кисневих вакансій. Активні центри посилюють здатність поверхні SnO_2 одночасно взаємодіяти з різними молекулами газової фази.

Для газових датчиків на основі діоксиду олова селективність до певного типу газової домішки забезпечується, по-перше, вибором оптимальної робочої температури сенсора, при якій спостерігається найбільша зміна електропровідності при адсорбції цієї домішки на поверхні базового напівпровідникового шару [99]; по-друге, шляхом використання напівпроникних [100] або каталітичних [101] мембран на поверхні чутливих шарів, які проникні тільки для обумовленої газової домішки. Так, в [100] для підвищення стабільності і селективності газових датчиків на основі SnO_2 , використовуючи гідроліз тетраетілортосіліката, шляхом хімічного осадження з парової фази на поверхню чутливого шару наносилися тонкі плівки SiO_2 товщиною кілька нанометрів, які представляли собою мембрани вибіркової проникності. Шляхом вимірювання електропровідності діоксиду олова було показано, що

нанесення плівок SiO_2 підвищує чутливість до метану у вісім разів, в той час як чутливість до пропану не змінюється. Час відгуку становило 50 секунд, чутливість -500 ppm. В [101] для підвищення стабільності і селективності газових датчиків на поверхню плівок $\text{SnO}_2:\text{Pd}$ методом аерозольного піролізу наносилися нелеговані та леговані Pt або Ru плівки Al_2O_3 товщиною 9-53 нм. При температурі 100-300°C були проведені дослідження газочутливих гетеросистем $\text{SnO}_2:\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2:\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Pt}$ і $\text{SnO}_2:\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ru}$ на H_2 , CH_4 і CO . Було показано, що використання зазначених типів каталітичних мембран значно скоротило чутливість до CO і збільшило чутливість до CH_4 при температурі 200°C. При цьому мембрани $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ru}$, сформовані на поверхні $\text{SnO}_2:\text{Pd}$, значно знижують газочутливість до H_2 . Було також встановлено, що чутливість і час відгуку в значній мірі залежать від товщини мембрани.

Однак найбільш перспективним і універсальним методом збільшення селективності вважається метод хімічного модифікування сенсорного матеріалу, при реалізації якого для визначених молекул газу створюються відповідні хімічно активні центри з одночасним зменшенням концентрації центрів неселективної взаємодії. Ефективність такого підходу до підвищення селективності і газочутливості сенсорних матеріалів продемонстрована в роботах [102-103]. В [104-107] було встановлено, що в якості модифікаторів можуть виступати благородні метали, кластери PdO_x , PtO_x , RuO_x , а також оксиди d-елементів: CuO , NiO , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 та ін. Всі ці речовини мають каталітичні властивості. Так, проведені в [104] експериментальні дослідження показали, що зміна питомого електроопору легованих паладієм плівок діоксиду олова товщиною 50 нм, отриманих прямоочним магнетронним розпиленням, при температурі 275°C, по відношенню до водню становить 288 при 2000 ppm. В [105] для збільшення газочутливості і швидкості відновлення газових датчиків на основі плівок діоксиду олова, отриманих реактивним магнетронним розпиленням, по відношенню до діоксиду азоту для поліпшення селективності на поверхню базового шару були нанесені нанокластери WO_3 , TeO_2 , Al_2O_3 , NiO , CuO , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Ag_2O . Встановлено, що використання наноструктур WO_3 дозволяє, в порівнянні з вихідними плівками діоксиду олова, отримати найбільше збільшення газочутливості: з $1,4 \cdot 10^4$ до $5,1 \cdot 10^4$ при температурі 100°C і низькій концентрації діоксиду азоту (10 ppm). При цьому час відгуку знижувався з 4 хвилин до 67 секунд, а час відновлення електроопору – з 33 до 17 хвилин. У той же час було показано, що

використання нанокластерів TeO_2 дозволяє знизити робочу температуру до 90°C при збереженні порівняно високою газочутливості, яка становить $2,20 \cdot 10^4$. Час відгуку був 1,25 хвилини, час відновлення – 15,01 хвилини.

У роботах [108, 109] було показано, що наявність парів води на поверхні плівки діоксиду олова також змінює її питомий електроопір і газочутливість. В [110] була запропонована модель, в якій адсорбовані на поверхні ОН групи виступають в якості донорних центрів. Було встановлено, що енергія активації провідності в низькотемпературному інтервалі однакова для «вологих» та «сухих» умов, хоча значення електропровідності відрізняються на порядок величини. При цьому наявність вологи знижує робочу температуру, при якій спостерігається газочутливість. Так, в [111] було показано, що при появі в навколишньому середовищі монооксиду вуглецю або метану на рівні 1%, помітна зміна електричної провідності SnO_2 спостерігається лише при температурі понад 350°C . У той же час при наявності вологи присутність цих газів в атмосфері викликає помітне зниження електричної провідності плівок вже при температурі 200°C . Припускаючи наявність на поверхні SnO_2 адсорбованих груп ОН- у «вологих» умовах, прояв газочутливості до СО при більш низьких температурах в цьому випадку автори пояснюють протіканням на поверхні напівпровідника наступної реакції [30]:

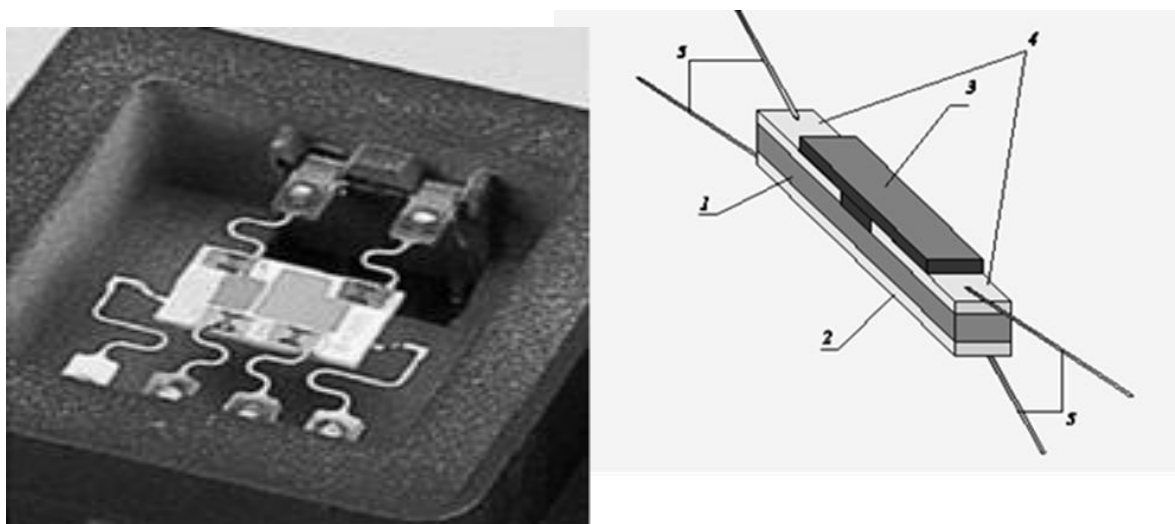


1.5. Конструктивно-технологічні рішення газових датчиків на основі діоксиду олова

Газові датчики на основі діоксиду олова за своїм типом поділяються на тонкоплівкові і товстоплівкові [112]. Критерієм для такого поділу служить відношення загальної товщини плівки до розміру зерна в плівці. Тонкими вважаються плівки, в яких це відношення становить кілька десятків, для товстих воно може досягати декількох сотень і більше. У будь-якому випадку базові шари повинні володіти великою питомою поверхнею (поверхнею, яка припадає на одиницю об'єму адсорбенту) [113, 114]. Це пов'язано з тим, що при інших рівних умовах з ростом питомої поверхні збільшується кількість адсорбованих на поверхню атомів кисню і, відповідно, збільшується газочутливість. Крім високої газочутливості,

конструктивно-технологічне рішення газowego датчика має забезпечувати: мале енергоспоживання, невеликі габарити, високу механічну міцність, низьку собівартість в умовах серійного виробництва [115].

В даний час найбільшого поширення мають товстоплівкові сенсори, які виготовляються із застосуванням технології трафаретного друку (рис. 1.5, а). В цьому випадку можлива автоматизація більшості процесів виробництва, що значно покращує відтворюваність параметрів. Однією з труднощів створення товстоплівкових сенсорів є відносно велика маса структури, оскільки чутливий елемент має розміри 6-8 мм. Тому для механічного зміцнення контактів дротових з'єднань застосовуються спеціальні металеві затискачі [116].



а)

б)

Рисунок 1.5 – Конструкції газowego датчика на основі діоксиду олова: а) товстоплівкового, б) тонкоплівкового [116]

Крім того, газочутливий шар, що створюється методом трафаретного друку, має мале відношення площі поверхні до об'єму. Значний пасивний внутрішній обсяг зменшує провідність, довго стабілізується і накопичує молекули газів, що знижує швидкість відгуку сенсора.

Тому тонкі плівки діоксиду олова більш перспективні для виготовлення газowych датчиків. Необхідно відзначити, що при створенні тонкоплівкових сенсорів в повній мірі можуть бути використані основні

технологічні методи мікроелектроніки: вакуумне напилення і фотолітографія [117]. Конструкція типового плівкового газового датчика на основі діоксиду олова представлена на рис. 1.5, б. Сенсор виконаний на підкладці 1 з сапфіру розміром 0,2 на 2 мм. З одного боку підкладки формується тонкоплівковий платиновий нагрівач 2, а з іншого – газочутливий плівковий шар 3 діоксиду олова і електроди 4. Відводи сенсора 5 виконані з платинового дроту. Сенсор кріпиться за дротяні відводи таким чином, що підкладка знаходиться в підвішеному стані і розсіювання тепла здійснюється за рахунок теплообміну з повітрям та з корпусом датчика через дровові відводи.

Оскільки принцип детектування датчика заснований на хемосорбції і десорбції газів на поверхні напівпровідникового матеріалу, то температура і вологість навколишнього середовища, які визначають швидкість хімічних реакцій, впливають на характеристики чутливості датчика [118]. Тому, в схемі підключення газового датчика на основі діоксиду олова, що містить схему компенсації залежності їх чутливості від температури, яка включає термистор і резистори R1, R2 и R3 (рис. 1.6).

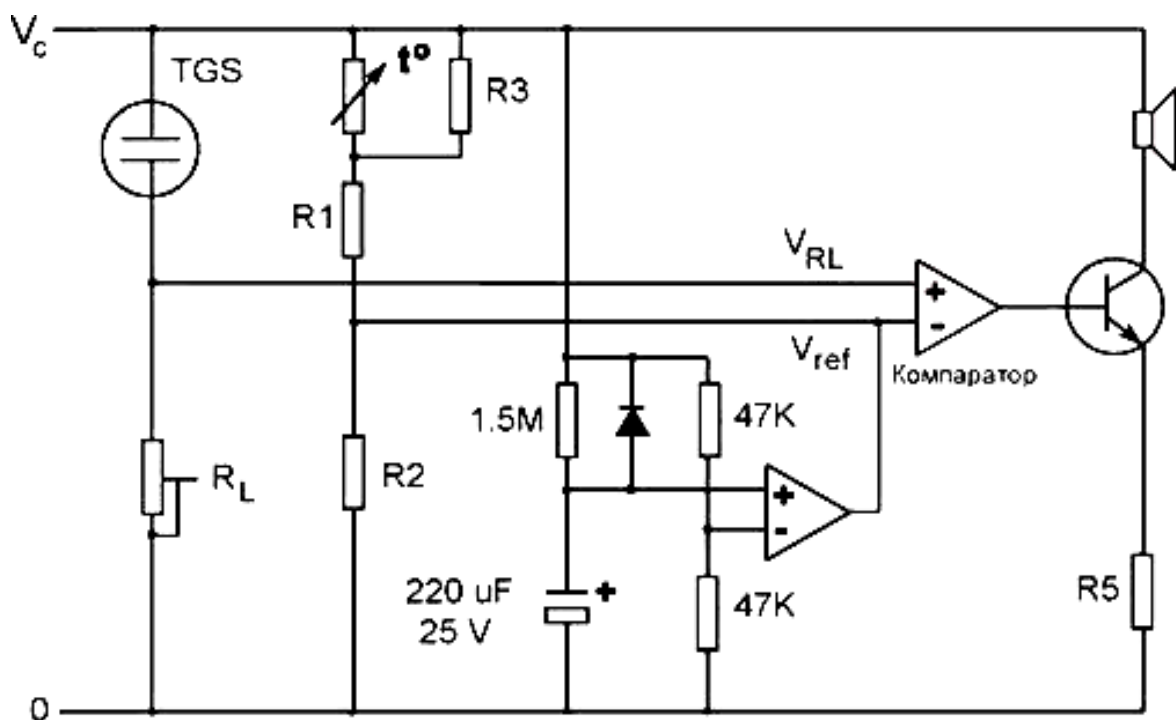


Рисунок 1.6 – Схема підключення газового датчика, виготовленого на основі діоксиду олова [118].

Вихідний сигнал знімається з резистора R1, за допомогою якого також можна регулювати споживану датчиком електричну потужність. Тому правильний вибір величини R1 сприяє стабільності робочих характеристик газового датчика.

За функціональним призначенням газові датчики адсорбційно-напівпровідникового типу можна розділити на дві групи.

До першої відносяться газоаналізатори, тобто датчики, що працюють у складі аналітичних приладів, призначених для визначення концентрації будь-яких газів в досліджуваному середовищі.

Як правило, такі прилади забезпечують зворотний зв'язок між параметрами виробничого середовища і технологічними режимами виробництва [119].

Областями застосування таких датчиків є: системи автоматичного регулювання виробничих процесів в харчовій, хімічній, газопереробній і нафтопереробній промисловості, регулювання процесів горіння в котельних, що працюють на природному газі, і двигунах внутрішнього згорання і т.д.

До іншої групи слід віднести газосигналізатори, тобто такі газові датчики, що працюють в системах сигналізації та сповіщають про перевищення будь-яким газом в контрольованому середовищі встановленої норми його концентрації.

Застосовуються датчики цієї групи для сигналізації про витік токсичних і горючих газів, про утворення пожежонебезпечної ситуації. Такий поділ за функціональним призначенням є умовним, так як в деяких випадках, наприклад, при контролі відпрацьованих газів автомобіля або при експертизі ступеня сп'яніння, датчики можуть виконувати першу або другу функцію в залежності від ступеня складності газовимірювального комплексу.

Аналіз існуючих публікацій дозволив виділити найбільш істотні характеристики газових датчиків обох груп, а також виявити відмінності у вимогах, що пред'являються до газових датчиків, які працюють у складі газоаналізаторів і газосигналізаторів.

Основні характеристики газових датчиків двох груп та їх значимість при використанні в газоаналізуючій і газосигналізуючій апаратурі наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Основні характеристики газових датчиків та їх значимість при використанні в газоаналізуючій і газосигналізуючій апаратурі

№	Найменування характеристики	Значимість характеристики для	
		газоаналізатора	газосигналізатора
1.	Газочутливість	2*	3*
2.	Селективність	3*	3*
3.	Граничне значення виміру концентрації газу	3*	1*
4.	Максимальний діапазон виміру. концентрацій газу	3*	1*
5.	Мінімальний час спрацьовування	3*	3*
6.	Мінімальний час відновлення	3*	1*
7.	Стабільність характеристик при тривалій експлуатації	2*	3*
8.	Здатність відновлювати властивості після впливу високих концентрацій аналізованого газу	3*	1*
9.	Мале енергоспоживання	1*	3*
10.	Низька вартість	1*	3*

1* – дана характеристика не є визначальною;

2* – характеристика може не грати істотної ролі;

3* – дана характеристика є критичною.

1.6. Сучасні конструктивно-технологічні рішення фронтальних електродів плівкових сонячних елементів на основі сульфіду та телуриду кадмію

Завдяки поєднанню низької матеріало- та енергоємності та високої ефективності фотоелектричного перетворення сонячного випромінювання, плівкові сонячні елементи (СЕ) на основі сульфіду та телуриду кадмію

займають другий, після приладових структур на основі кристалічного кремнію, сегмент світового ринку [120-122]. Величина коефіцієнту корисної дії (ККД) ФЕП визначається фотоелектричними процесами, що відбуваються при його освітленні: ефективністю генерації, дифузії, дрейфу, поділу та збирання нерівноважних носіїв заряду, що генеруються під дією сонячного випромінювання в базовому шарі. Вартість виробленої ФЕП електричної енергії, крім ККД, визначається їх терміном експлуатації і собівартістю їх виготовлення. Тому багатьма дослідницькими групами тривають дослідження з пошуку шляхів оптимізації зазначених фотоелектричних процесів, збільшення деградаційної стійкості цих приладових структур і зниження енерго- і матеріалоємності технології їх отримання. При цьому основна увага приділяється технології активації базового шару [123, 124], зменшення товщини шару телуриду і сульфїду кадмію [125-127], вдосконалення конструкції тильного [128-130] і фронтального електродів [131, 132].

У якості фронтальних електродів, через які в базовий шар надходить сонячне випромінювання, використовують леговані плівки оксидів металів, які представляють собою вироджені напівпровідники (наприклад, в [133]). Величина поверхневого електричного опору (R) фронтальних електродів не повинна чинити негативний вплив на ефективність процесу збирання нерівноважних носіїв заряду за рахунок збільшення послідовного опору (R_n) СЕ в цілому. При цьому плівки повинні мати високий коефіцієнт пропускання (T) в спектральному діапазоні, який відповідає найбільшій інтенсивності сонячного випромінювання в наземних умовах.

Як фронтальних електродів для СЕ на основі CdS/CdTe традиційно використовують плівки оксидів індію та олова (ІТО) [134] і плівки оксиду олова, леговані фтором (FTO) [135]. Такі плівки, що нанесені на скляні підкладки і володіють необхідними електричними і оптичними властивостями, випускаються багатьма фірмами. Проте, вдосконалення конструкції фронтальних електродів триває. При цьому значна кількість наукових досліджень зосереджена на використанні високоомних плівок SnO₂ [136-140]. Це пов'язано з тим, що для збільшення струму короткого замикання необхідно зменшувати товщину шару сульфїду кадмію, що дозволяє збільшити щільність потоку фотонів, що надходять до базового шару телуриду кадмію. Однак при цьому через несплошності і наскрізні пори в тонкому шарі сульфїду кадмію може статися прямий контакт базового шару з фронтальним електродом, що призведе до часткового

шунтування сепарувального бар'єру приладової структури і, що, в результаті, призведе до зниження ККД.

Для запобігання шунтування між фронтальним електродом і шаром сульфїду кадмію розміщують тонкий шар нелегованого оксиду [141]. При цьому виникає завдання оптимізації товщини, оптичних і електричних властивостей такого нелегованого шару, оскільки його використання в конструкції СЕ зменшує світловий потік і збільшує послідовний опір.

Висновки до глави 1

1. При розробці технологій отримань базових шарів діоксиду олова приборної якості необхідно враховувати:

- схильність системи Sn-O до формування метастабільних субокіслів;
- електричну активність власних точкових дефектів;
- наявність аморфної фази;
- вплив водяної пари на процеси адсорбції кисню;
- залежність електричних властивостей, плівок діоксиду олова після обов'язкового стабілізаційного високотемпературного відпалу на повітрі від їх вихідної кристалічної та енергетичної структури.

2. Не зважаючи на те, що кристалічна структура, оптичні та електричні властивості плівок діоксиду олова, одержуваних методом реактивного магнетронного розпилення на постійному струмі, залежать від значної кількості технологічних параметрів, визначальний вплив робить парціальний тиск кисню, який разом з потужністю магнетрона контролює швидкість розпилення і енергію атомів, що надходять на поверхню підкладки, і разом з температурою підкладки – інтенсивність процесу синтезу оксиду.

3. При високочастотному нереактивному магнетронному розпиленні наявність кисню у складі розпилювального газу не є необхідною для отримання плівок діоксиду олова, однак його наявність збільшує їх газочутливість за рахунок пригнічення росту зерен, інтенсифікує формування аморфної фази, що важливо при отриманні газочутливих шарів з розвиненою зерномежевою поверхнею, і обумовлює зниження питомої електропровідності, що важливо при формуванні діелектричних нанорозмірних прошарків тонкозйомних електродів сонячних елементів.

4. Не дивлячись на значний прогрес в удосконаленні конструктивно-технологічних рішень плівкових газових датчиків адсорбційно-

напівпровідникового типу на основі діоксиду олова, які призвели до збільшення їх газочутливості і селективності, істотною проблемою залишається не відтворюваність їх вихідних параметрів. Тому розробка фізико-технічних основ промислової технології, що забезпечує відтворюваність властивостей газочутливих шарів діоксиду олова, залишається актуальним завданням.

5. Емпіричне застосування нелегованих нанорозмірних прошарків в конструкції фронтальних електродів дозволило збільшити ефективність плівкових сонячних елементів на основі телуриду кадмію за рахунок можливості зниження товщини сульфід кадмію, без негативних наслідків, пов'язаних з шунтуванням при цьому сепаруючого бар'єру приборної структури за рахунок електричного контакту базового шару з високопровідним фронтальним електродом. При цьому різними авторами пропонуються використовувати в якості прошарків оксиди різних металів і різної товщини, що обумовлено відсутністю комплексних досліджень фізичних механізмів впливу конструктивно-технологічних рішень тильних контактів на ефективність фотоелектричних процесів в плівкових сонячних елементах на основі CdS/CdTe.

ГЛАВА 2

МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

2.1 Отримання плівок SnO_2 методом магнетронного розпилення на постійному струмі.

Для отримання плівки SnO_2 методом неактивного магнетронного розпилення на постійному струмі [142] був розроблений і виготовлений магнетрон, адаптований до конструкції стандартної промислової вакуумної установки УВН-71-ПЗ (рис. 2.1). Установка магнетрона здійснювалась через оглядове вікно УВН-71-ПЗ (рис. 2.2, а).

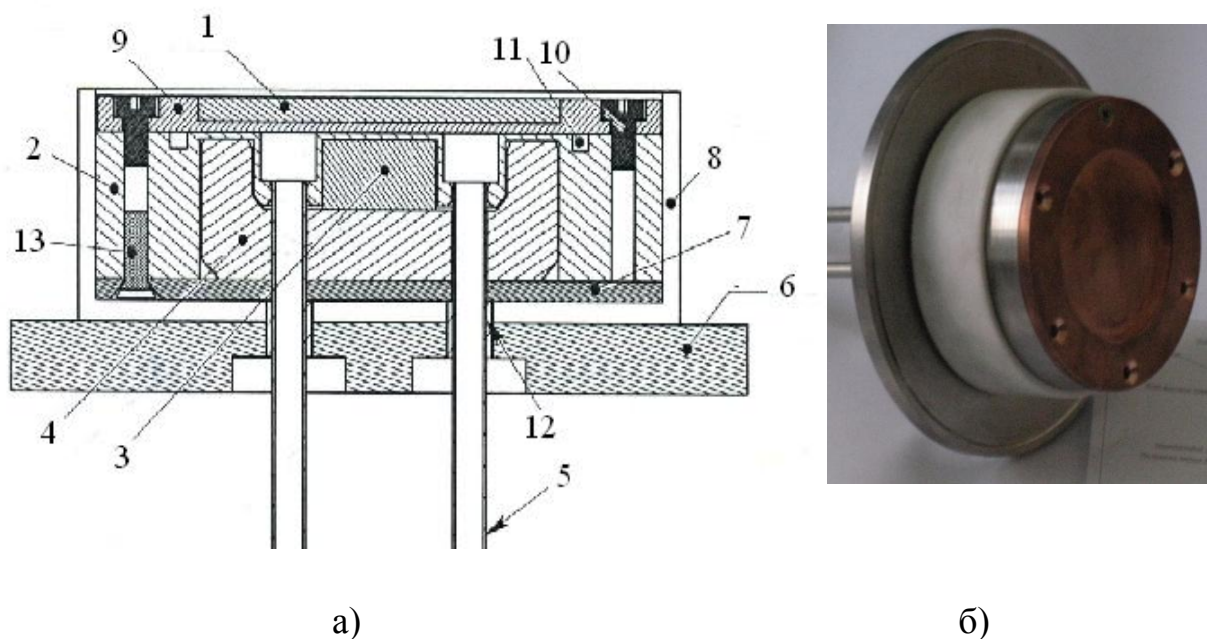


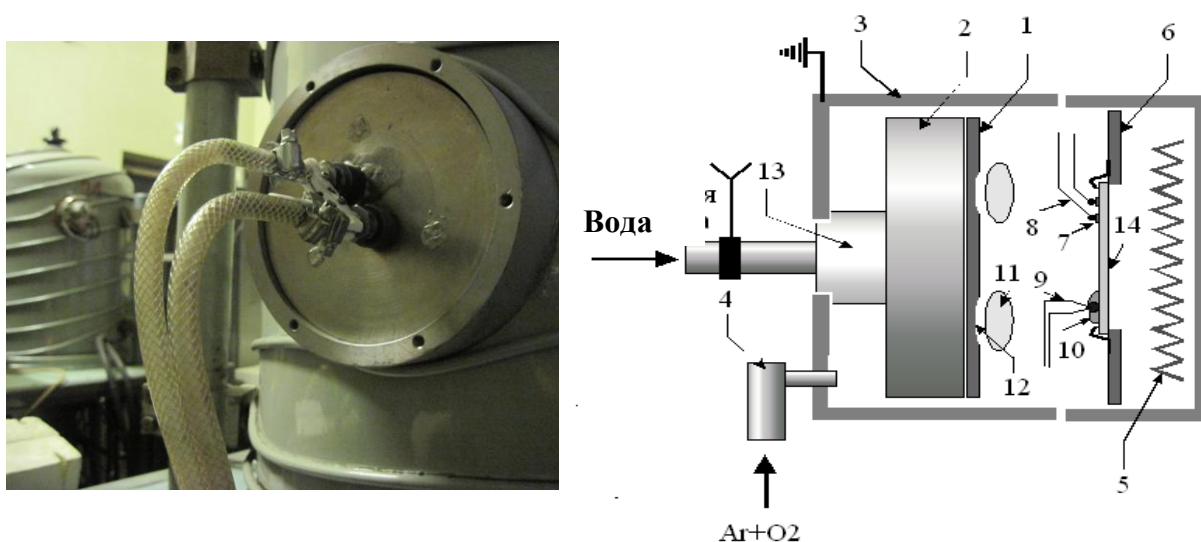
Рисунок 2.1 – Принципова схема та фотографія магнетрону

1 – мішень; 2 – корпус; 3 – постійний магніт NdFeB; 4 – магнітопровід; 5 – трубка охолодження; 6 – інсталяційний фланець; 7 – кришка; 8 – ізолятор корпусу; 9 – основа мішені; 10 – гвинт кріплення мішені (M4x7); 11 – вакуумне ущільнення; 12 – ізолятор трубки охолодження, 13 – гвинт фіксації кришки.

Конструкція магнетрона дозволяла ефективно використовувати матеріал мішені. Це було обумовлено тим, що при діаметрі магнетрона 100 мм, діаметр зони ерозії становив 65 мм, а його ширина – 10-12 мм. Такі

розміри зони ерозії дозволяли наносити плівки розміром 70x70 мм з однорідністю товщини на рівні 5%. Тому застосовувана для отримання плівок магнетронна система (рис. 2.2) може бути використана в умовах промислового виробництва.

Спеціальне пристосування дозволяло переміщати підкладку разом з нагрівальною секцією і теплоізоляційним екраном в горизонтальній площині в такий стан, при якому під час попереднього нагрівання виключалося забруднення мішені.



а)

б)

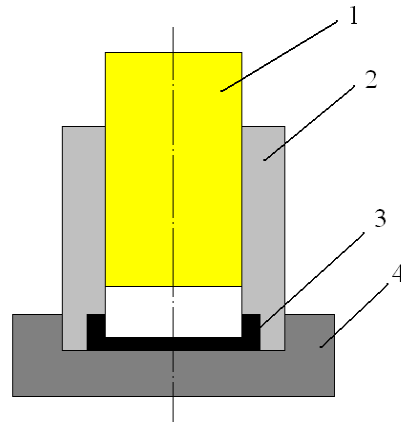
Рисунок 2.2 – Фотографія (а) та конструкція (б) системи магнетронного розпилення плівок

1 – мішень; 2 – магнетрон; 3 – анод; 4 – трубка для подачі газової суміші; 5 – резистивний нагрівач; 6 – підкладкоутримувач; 7 – плівкові контактні площадки; 8 – притискні контакти; 9 – термопара; 10 – термостійкий клей; 11 – плазмовий розряд; 12 – зона ерозії підкладки; 13 – високовольтний ізолятор; 14 – підкладка.

Джерелом матеріалу, що розпорошується, служила мішень 1, що представляла собою диск діаметром 10 см, спресований з порошку діоксиду олова чистотою 99,99%. Вартість готових мішеней в кілька разів вище, ніж вартість матеріалу, який витрачається для отримання цієї мішені. Тому було розроблено прес у вигляді металевої рамки з профілів і гідравлічного домкрату на 50 тонн (рис. 2.3, а).



а)



б)

Рисунок 2.3 – Оснащення для отримання мішеней: а) прес, б) прес-форма (1– поршень, 2 – циліндр, 3 – гільза, 4 – основа).

Пресування мішені відбувалося при високому тиску до утворення твердої таблетки з використанням виготовленої пресувальної форми (рис. 2.3, б).

Мішень розташовувалася на поверхні водоохолоджуваного магнетрона (рис. 2.2, 2). У нижній частині анода магнетрона (рис. 2.2, 3) знаходився увід для трубки (рис. 2.2, 4), по якій здійснювалась подача газової суміші аргону і кисню у розпорошувальну систему. У даній конструкції для нагріву підкладки (рис. 2.2, 14) використовувався нагрівач (рис. 2.2, 5), особливістю якого був радіаційний спосіб нагріву підкладки. Підкладка розташовувалася на підкладкоутримувачі (рис. 2.2, 6), який представляє собою пластину з нержавіючої сталі з вирізаним в ній отвором прямокутної форми. Підкладка фіксувалася таким чином, що площа контакту підкладки з металевими частинами конструкції зводилася до мінімуму, що дозволяло зменшувати тепловідвід. Така конструкція дозволяла рівномірно по площі розігрівати підкладку до встановленої температури в інтервалі 100-500°C і підтримувати температуру з точністю $\pm 2^\circ\text{C}$ за допомогою автоматичної системи регулювання.

Перед установкою підкладки в секцію підкладкоутримувача, на підкладці створювалася пара контактних площадок (рис. 2.2, 7) шляхом нанесення на підкладку шару золота товщиною 0,5 мкм методом вакуумного термічного випаровування через маску з нержавіючої сталі. Розміри площадок становили 1x20мм, відстань між площадками – 0,5 мм.

Ці площадки використовувалися для контролю зміни електропровідності шару діоксиду олова під час його росту і подальшого відпалу. Електричне з'єднання вимірювального приладу з напиєними на підкладку золотими площадками здійснювалось за допомогою платинових притискних контактів 8. Для вимірювання температури підкладки використовували хромель-алюмелеву термопару 9, гарячий кінець якої, з метою поліпшення теплового контакту, кріпився до поверхні підкладки термостійким клеєм (рис. 2.2, 10).

Загальний тиск розпилювального газу, необхідного для стійкої роботи магнетрона, становило 2 Па. Тому між робочою камерою і насосом була встановлена обмежувальна діафрагма, необхідна для стабільної роботи вакуумного дифузійного насосу при такому низькому тиску. Вимірювання вакууму проводилося за допомогою магнітоіонізаційного вакуумметра ВМБ-8. Концентрація кисню у розпорошеному газі змінювалася від однієї серії експериментів до іншої в інтервалі від 5% до 100%. Відстань від підкладки до мішені, яка становила 35 мм, була визначена як мінімальна, при якій неоднорідність одержуваної плівки по товщині, з урахуванням геометричного фактора, не перевищує 5%. Процес отримання шарів SnO₂ можна розбити на три основних етапи: підготовка вакуумної установки; підготовка пристрою магнетронного розпилення та очищення підкладки; вирощування шарів SnO₂.

Підготовка вакуумної установки полягала у вакуумуванні її робочого об'єму. Оскільки подальший процес вирощування шарів SnO₂ передбачає невисокий вакуум, при якому різко падає швидкість відкачування дифузійного насосу, вкрай важливим є попереднє знегажування стінок вакуумної камери від адсорбованих на них молекул залишкових газів. З цією метою робочий об'єм камери відкачувався до 5×10^{-3} Па з одночасним прогріванням стінок камери до 90°C протягом 60 хвилин. В цей же період здійснювався прогрів підкладки до температури 400-450°C, з метою видалення з її поверхні адсорбованих атомів сторонніх речовин.

Підготовка пристрою магнетронного розпилення починалася з напуску в робочий об'єм вакуумної установки газової суміші. Газова суміш готувалася заздалегідь шляхом змішування в певних пропорціях аргону і кисню в еластичною ємності з поліетилену і подавалася в робочий об'єм за допомогою автоматизованої системи напуску СНА-2. Тиск в робочому обсязі регулювався швидкістю подачі газової суміші через натікатель СНА-2 і підтримувався в ручному режимі.

Попереднє розпорошення мішені, з метою видалення сорбованих її поверхнею сторонніх атомів, починалося з подачі напруги на катод магнетрона. Підкладку при цьому розмістили так, щоб виключити потрапляння на її поверхню атомів, розпорошених з мішені. Далі температуру підкладки зменшували до значення, обраного в якості робочого в даному експерименті, після чого підкладка разом із секцією нагрівача і тепловим екраном встановлювалась безпосередньо над мішенню, як це зображено на рисунку 2.2. З цього моменту починалась конденсація розпорошених з мішені атомів на підкладку. Вихід з режиму конденсації здійснювався шляхом виключення електроживлення магнетрона і нагрівача підкладки.

В роботі тонкі плівки діоксиду олова формували методом неактивного магнетронного розпилення на постійному струмі на підкладках з сітала, алюмооксидної кераміки, скляних підкладках з прозорими плівковими електродами ІТО та $\text{SnO}_2\text{:F}$, а також на поліамідних плівках Upilex з прозорими плівковими електродами ІТО та $\text{SnO}_2\text{:F}$.

2.2. Методи досліджень кристалічної структури плівок діоксиду олова

Структура і фазовий склад плівок досліджувалися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4М в монохроматизованому $\text{Cu K}\alpha$ випромінюванні. Ідентифікація фаз в зразках проводилась на основі зіставлення набору міжплощинних відстаней, розрахованих за формулою Вульфа-Брегга [143], з наявними наборами міжплощинних відстаней для діоксидів олова в довідкових картках АСТМ.

Відносна кількість кожної з фаз в багатофазних зразках оцінювалось як частка інтегральної інтенсивності всіх дифракційних ліній даної фази в сумарній інтегральній інтенсивності розсіяння зразка [143] в інтервалі кутів $2\Theta=10-100$ градусів.

Первинна обробка дифракційних максимумів проводилась за допомогою програми «New profile», розробленої на кафедрі фізики металів і напівпровідників НТУ «ХПІ». Така обробка дозволяла визначити положення дифракційного максимуму ($2\theta^0$), міжплоскостним період (d) і інтегральну інтенсивність (I).

Для початку роботи вибрали файл з експериментальними даними залежності інтенсивності від кута. При цьому в лівій частині екрана

з'являлася таблиця даних, а в правій – експериментальна дифрактограма (рис. 2.4). Потім для кожного експериментального дифракційного максимуму проводили згладжування (рис. 2.5). При цьому у ручному режимі задавався інтервал кутів аналізованого дифракційного максимуму.

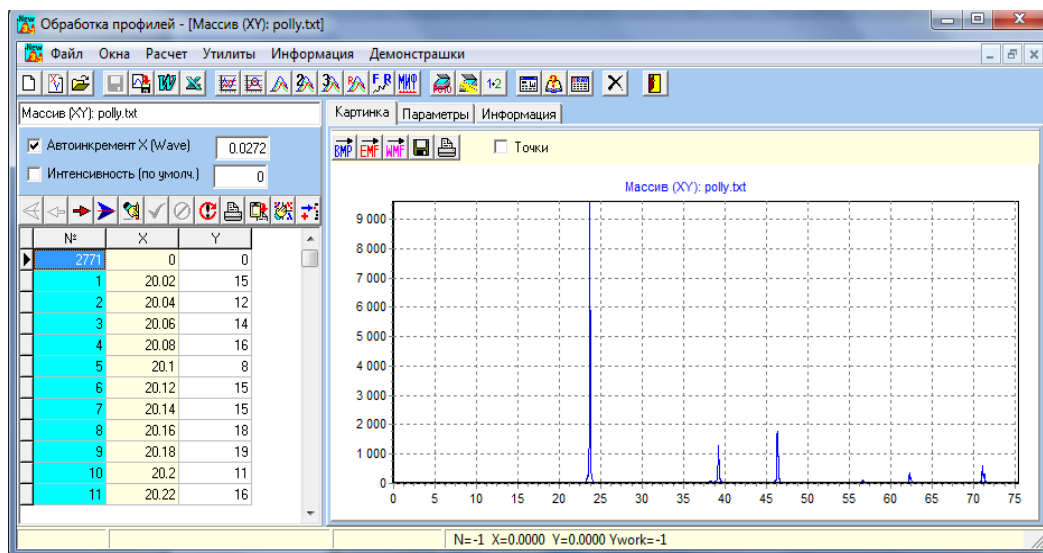
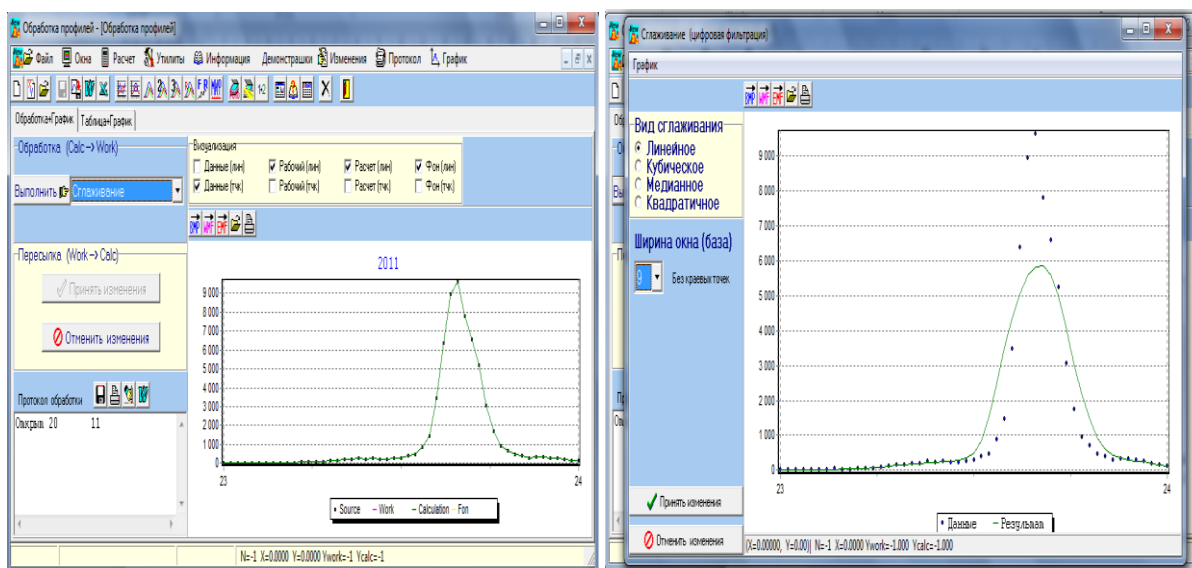


Рисунок 2.4 – Представлення експериментальної дифрактограми

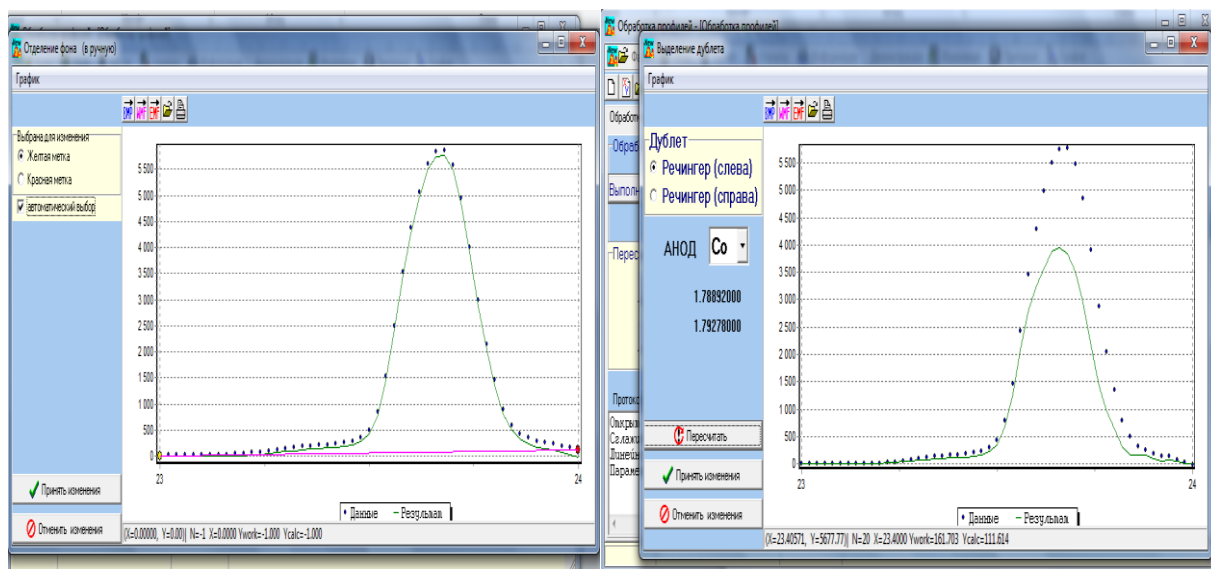


а)

б)

Рисунок 2.5 – Лінійне згладжування: а – до, б – після згладжування

Аналогічним чином проводимо операції «відділення фону вручну» (рис.2.6,а) и «виділення дублета» (рис.2.6,б).



а)

б)

Рисунок 2.6 – Відділення фону (а) і виділення дублета (б)

На заключному етапі програма представляє результати обробки дифракційних максимумів у вигляді таблиць із зазначенням кутового положення піку, міжплоскостної відстані інтенсивності дифракційного максимуму, півширини, асиметрії піку, інтегральної інтенсивності і інтегральної півширини піку.

Структурні дослідження плівкових зразків проводились також за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ЕМВ-100Л за стандартною методикою. При вивченні морфології поверхні тонкоплівкових зразків на керамічній підкладці використовувався метод вугільних реплік, докладно описаний в [144].

Оскільки плівки діоксиду олова на підкладках з ситалу і алюмооксидної кераміки мали дуже високу адгезію до підкладки, їх відділення і безпосереднє дослідження їх структури в просвічуючому мікроскопі було утруднено. Тому для досліджень використовувались «свідки», отримані одночасно з газочутливими плівковими зразками, але на підкладках з NaCl і слюди.

Плівки, отримані на підкладках NaCl, легко відділялися шляхом

розчинення останньої, а підкладка з слюди розщеплювалась до товщини, при якій вона ставала прозорою для електронів. Ідентифікація фаз в зразках проводилася шляхом зіставлення набору міжплощинних відстаней d з довідковими даними АСТМ (JCPDS). Міжплощинні відстані розраховувалися за формулою [144]:

$$d=L\lambda/D, (2.1),$$

де L – відстань зразок-фотопластинка; λ – довжина хвилі електрона; D – діаметр дифракційного кільця.

Постійна мікроскопа $L\lambda$ визначалася за допомогою еталона (плівки Al чистотою 99,99%). Значення D вимірювалося експериментально за допомогою вимірювального мікроскопа МІМ-8.

Співвідношення концентрацій фаз в багатофазних зразках оцінювалось по співвідношенню інтенсивностей (отриманих методом фотометрирування) найбільш сильних дифракційних ліній, з урахуванням розрахункових відносних інтенсивностей для цих ліній [144]. Враховуючи, що такий метод кількісної оцінки є дуже приблизним, різні припущення (наприклад, наявність або відсутність текстури в зразках) в роботі обумовлюються в кожному конкретному випадку.

2.3. Методи досліджень морфології поверхні плівок SnO₂

Морфологія поверхні одержуваних шарів досліджувалась за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У. Зйомка велася в режимі реєстрації вторинних і відбитих електронів [145] при прискорюючій напрузі 30кВ. Оскільки зразки, в основному, представляли собою матеріал, що погано проводить електричний струм, їх вивчення методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) було пов'язане з деякими труднощами. Так, акумулювання поглинених електронів поверхнею зразка призводило до створення локального заряду, що відхиляє пучок електронів, і спотворення зображення [145]. Локальний заряд, крім того, значно змінював вихід вторинних електронів, що було причиною погіршення контрастності зображення [145]. Для подолання зазначених труднощів на поверхню зразків методом вакуумної конденсації наносилися електропровідні шари, що перешкоджали накопиченню заряду.

Товщина електропровідного шару визначалася умовою досягнення електричної суцільності шару. Матеріалом для покриттів, які не повинні маскувати дрібні деталі мікроструктури, служили Au, Al та графіт. Для максимального виходу вторинних електронів найкращим стало золоте покриття, при чому для отримання високоякісного зображення виявився достатнім шар золота товщиною в 10 нм.

Для нанесення провідного шару на зразки використовувалась вакуумна установка (модель УВН-74). Випаровування золота проводилося з вольфрамового човника, в який завантажувалось навішення золота вагою 2 мг. Зразки розташовувались на відстані 100 мм від зони випаровування. Робочий вакуум становив 10^{-4} Па. Одночасно осадження велося на пластину полірованого ситалу, розташованого поруч із зразками, і яка потім використовувалась у якості «свідка» для визначення товщини золотого покриття. Товщина напиляного шару визначалась за допомогою багатопроменевого інтерферометра МП-11 і становила приблизно 10 нм.

Після нанесення провідного покриття, зразки, для виключення можливості забруднення досліджуваної поверхні, містилися в обсязі вакуумної камери при тиску не більше 1 Па аж до моменту розміщення їх на столику об'єктуотримувача РЕМ-100У.

Дослідження морфології мікроб'єктів з використанням скануючого електронного мікроскопа проводилися за вдосконаленою нами методикою. Мета удосконалення полягала в поліпшенні якості електронно-мікроскопічного зображення.

Детальний аналіз роботи електронного мікроскопа РЕМ-100У показав, що найбільш слабкою ланкою в ланцюзі перетворення сигналу і отримання видимого зображення при малих і середніх значеннях збільшення (до $\times 10000$) є електронно-променева трубка (екран монітора), яка перетворює електричний відеосигнал в чорно-білий сигнал оптичного зображення, що потім реєструється на фотоплівку за допомогою фотоапарату. Низька роздільна здатність монітора (0.1 мм при розмірах екрану 90x120мм) не дозволяє отримати зображення високої якості, порівняно із зображеннями на моніторах високої роздільної здатності зарубіжного виробництва. В результаті цього частина відеоінформації про дрібні деталі поверхні, що міститься в електричному сигналі мікроскопа, потім втрачається при перетворенні в оптичний сигнал і на фотоплівці вже не спостерігається.

Нам вдалося значно знизити такого роду втрати інформації за

рахунок виключення електронно-променевої трубки (як необхідного елемента) з ланцюга отримання оптичного зображення. З цією метою ми використовували безпосереднє перетворення електронного відеосигналу в цифровий код за допомогою аналого-цифрового перетворювача ESS1689, що входить до складу персонального комп'ютера (рис. 2.7).

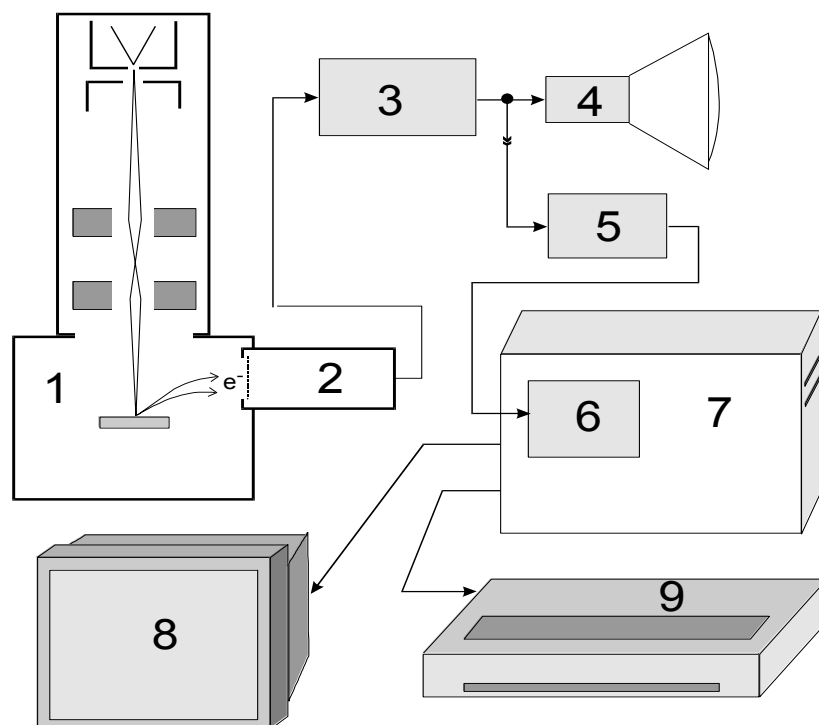


Рисунок 2.7 – Спрощена схема підключення скануючого електронного мікроскопа PEM 100У до персонального комп'ютера

1 – колона електронного мікроскопа; 2 – фотоелектронний помножувач; 3 – відеоконтрольний пристрій (ВКП); 4 – електронно-променева трубка (монітор мікроскопа); 5 – блок узгодження ВКП та комп'ютера; 6 – аналого-цифровий перетворювач ESS1689; 7 – персональний комп'ютер; 8 – монітор персонального комп'ютера; 9 – принтер.

За допомогою відповідного програмного забезпечення отриманий таким чином цифровий код перетвориться у формат статичного чорно-білого зображення і може зберігатись на цифрових носіях інформації (дискети, лазерні диски та ін.). Оскільки потенційна якість зображення в

даному випадку визначається лише кількістю цифрової інформації на одиницю поверхні зразка і не залежить від роздільної здатності монітора (як електронного мікроскопа, так і комп'ютера), такий метод дозволяє практично наблизитися до роздільної здатності, що забезпечується електронно-оптичною системою мікроскопу.

Програмні способи «збільшення» або «зменшення» зображення на екрані монітора комп'ютера дозволяє розглядати найдрібніші деталі зображення поверхні об'єкту незалежно від роздільної здатності монітору.

Реальна якість зображення об'єкта на папері, отриманого таким способом, визначається технічними характеристиками друкувального пристрою, і при використанні лазерного принтера є достатньо високою.

Існують і інші переваги такого методу. Так, відпадає необхідність використання дорогих і недовговічних фотоматеріалів для зберігання інформації. Цифрова ж інформація є практично «вічною», оскільки допускає як завгодно багаторазовий перезапис без втрат якості, а носії цифрової інформації, що випускаються (наприклад, лазерні диски) з кожним роком стають все більш надійними в роботі і дешевими. Крім того, при перетворенні цифрового коду в комп'ютері, застосування спеціальних програмних фільтрів, що враховують особливості прояву деяких видів перешкод і шумів в електронному тракті мікроскопа, дозволило компенсувати ці небажані впливи і додатково поліпшити якість одержуваного зображення.

2.4. Методика дослідження електричної провідності і газочутливості плівок діоксиду олова

Однією з істотних методичних особливостей даної роботи стало проведення безперервного контролю за електропровідністю досліджуваних плівок діоксиду олова на всіх етапах їх отримання і обробки, починаючи з початкових стадій формування шарів і закінчуючи їх зберіганням після фінішної термообробки. Це дозволило, зіставляючи дані про зміну електропровідності з даними структурних досліджень, розділити вплив на електричні властивості зразків різного роду структурних перетворень в плівках і адсорбційно-десорбційних процесів на їх поверхні.

За зміною поверхневої електропровідності (σ) зразків в різних газових середовищах і при різних температурах проводилася оцінка їх газочутливих властивостей.

Попередні дослідження вольт-амперної характеристики плівкових зразків діоксиду олова з нанесеними на них золотими, нікелевими і алюмінієвими плівковими контактами в інтервалі напруг від 3В до 30В показали лінійну залежність. З огляду на цей факт, а також технологічні труднощі, пов'язані з реалізацією чотирьохзондового методу стосовно газочутливих зразків, значення поверхневої провідності зразків визначалося двухзондовим методом [146] за формулою:

$$\sigma = (Ia)/(U'b), \quad (2.2)$$

де I – струм, що протікає через зразок; U – напруга на контактах (у всіх експериментах $U = 10\text{В}$); a – відстань між контактними майданчиками; b – довжина контактних майданчиків.

На рисунку 2.8 показана схема контролю зміни провідності плівкових зразків в процесі їх росту і відпалу, а також при дослідженні газочутливості зразків.

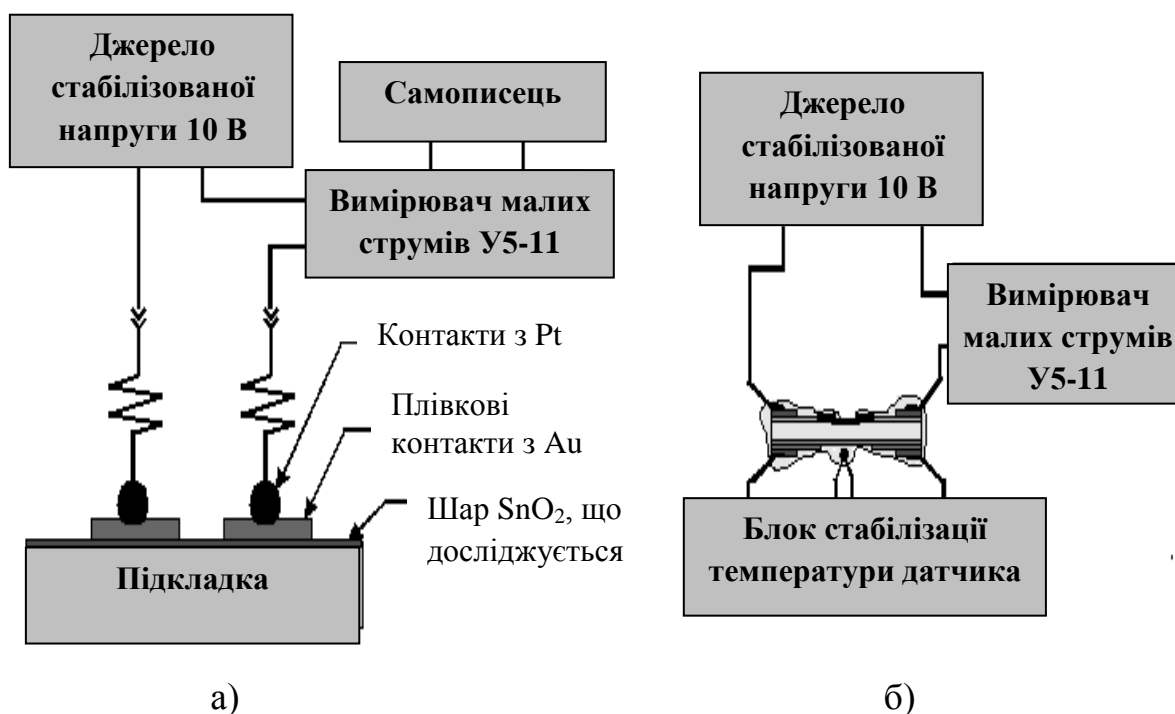


Рисунок 2.8 – Схема контролю електропровідності плівок діоксиду олова:

а – в процесі вирощування і відпалу; б – при дослідженні їх газочутливих властивостей.

Атестація газочутливості отриманих плівок до окислюючих газоподібних домішок в повітрі проводилася в скляній камері, в яку подавалися насичені при 21°C пари азотної кислоти, або калібрувальні суміші оксиду і діоксиду азоту з повітрям від генератора газових сумішей типу 645ГР-ОЗМ.

Вивчення газочутливості зразків до відновлюючих газоподібних домішок у повітрі здійснювалося в герметичній камері шляхом випаровування в її об'ємі дозованих мікропорцій етилового спирту і аміаку.

2.5. Вимірювання і аналітична обробка світлових вольт-амперних характеристик сонячних елементів

Розроблені шари діоксиду олова були апробовані в конструкції фронтального електрода плівкових сонячних елементів (СЕ) на основі сульфїду та телуриду кадмію. Плівкові СЕ на основі CdS/CdTe формувалися на скляних підкладках з фронтальними електродами ІТО виробництва Nirron sheet company. Товщина плівок ІТО складала 120 нм. У вакуумній установці ВУП-5М на шари ІТО методом неактивного магнетронного розпилення на постійному струмі при температурі підкладки 300°C ми наносили тонкі плівки нелегованого діоксиду олова. На поверхні фронтальних електродів в модернізованій вакуумній установці УВН методом термічного вакуумного випаровування при температурі підкладки 200°C осаджувалися плівки сульфїду кадмію товщиною $d_{CdS} = (0,2-0,4)$ мкм, а потім, без порушення вакууму, шари телуриду кадмію товщиною 4 мкм. Отримані гетеросистеми піддавалися «хлоридній» обробці, яка є стандартною технологічною операцією при виготовленні ефективних СЕ на основі CdS/CdTe [147]. Для цього на поверхню CdTe методом термічного вакуумного випаровування без нагріву підкладки, наносилися шари CdCl₂ і проводився відпал на повітрі при температурі 430°C протягом 25 хвилин. Після відпалу здійснювалося травлення базового шару в розчині бром у метанолі. Це дозволяло видалити продукти хімічної реакції, що протікають під час «хлоридної» обробки, і отримати на поверхні CdTe нанорозмірний прошарок телуру, необхідний для формування ефективного тунельного контакту. Після травлення методом термічного вакуумного випаровування осаджувалися плівки Cu/Au товщиною 11нм і 50 нм відповідно і проводився відпал на повітрі

при температурі 200°C протягом 20 хвилин.

Інтегральна ефективність фотоелектричних процесів, які протікають при освітленні сонячного елемента світлом, визначає його вихідні параметри СЕ: щільність струму короткого замикання ($J_{кз}$), напруга холостого ходу ($U_{хх}$), фактор заповнення (FF) навантажувальної світлової вольт-амперної характеристики (ВАХ) і, в кінцевому підсумку, – коефіцієнт корисної дії (η). Відповідно до еквівалентної схеми СЕ кількісними характеристиками фотоелектричних процесів є світлові діодні характеристики сонячного елемента: щільність фотоструму (J_{ϕ}), щільність діодного струму насичення (j_0), коефіцієнт ідеальності діода (A), послідовний опір ($R_{п}$) і шунтуючий опір ($R_{ш}$), що розраховуються на одиницю площі СЕ. Зв'язок ефективності СЕ зі світловими діодними характеристиками в неявному вигляді описується теоретичною світловою ВАХ СЕ [148]:

$$J_n = -J_{\phi} + j_0 \{ \exp [e (U_n - J_n R_{п}) / (AkT)] - 1 \} + (U_n - J_n R_{п}) / R_{ш}, \quad (2.3)$$

де J_n – щільність струму, що протікає через навантаження; e – заряд електрона; k – постійна Больцмана; T – температура сонячного елемента; U_n – падіння напруги на навантаженні.

Визначення вихідних параметрів і світлових діодних вольт-амперних характеристик сонячних елементів на основі телуриду кадмію здійснювалось за їх експериментальними світловими вольт-амперними характеристиками. Світлові ВАХ СЕ вимірювалися за допомогою лабораторного стенду при опроміненні приладових структур імітатором сонячного випромінювання в наземних умовах з потужністю світлового потоку 100мВт/см².

В якості джерела, що імітує сонячне випромінювання, була використана галогенова лампа потужністю 50 Вт, підключена до постійного блоку живлення.

Вимірювання світлових ВАХ здійснюється шляхом подачі на контактні системи деякої різниці потенціалів з подальшою реєстрацією індукваного струму. Зазвичай напруга, що подавалась, змінювалась від -0,6В до 1,0В з кроком 0,01В. На виході вимірювальної системи формується залежність струму від напруги, що подається. Управління вимірами і обробка отриманих результатів здійснювались за допомогою ПЕОМ.

Результати виконання вимірювальної програми зберігаються в текстовому файлі, що містить дані вимірювання світлової ВАХ.

Аналітична обробка світлових ВАХ сонячних елементів, що досліджуються, проводилася за допомогою ПЕОМ за розробленою на кафедрі ФМЕГ НТУ «ХПІ» доцентом Меріуц А.В. програмі. Відповідно до програми аналітичний вираз (2.3) для світлових ВАХ перетворюється у вираз, що має вигляд:

$$I_n = A_0 - A_1 U_n - A_2 \exp(A_3 U_n + A_4 I_n), \quad (2.4)$$

де $A_0 = (I_\phi + I_0) R_{ш} / (R_n + R_{ш}), \quad (2.5)$

$$A_1 = 1 / (R_n + R_{ш}), \quad (2.6)$$

$$A_2 = I_0 R_{ш} / (R_n + R_{ш}), \quad (2.7)$$

$$A_3 = e / (AkT), \quad (2.8)$$

$$A_4 = eR_n / (AkT), \quad (2.9)$$

Використовуючи вираз (2.4) і експериментально отримані значення I_n і U_n , шляхом варіювання значень зазначених вище коефіцієнтів A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 домагаються найкращої апроксимації експериментальних даних $I_n = I_n(U_n)$ кривої, що описується перетвореним теоретичним виразом (2.3). Зазвичай при аналітичній обробці середньоквадратичне відхилення не перевищує 10^{-8} , що відповідає рівню відносної похибки у визначенні вихідних параметрів і світлових діодних характеристик не більше 1%.

Після знаходження зазначених коефіцієнтів, що забезпечують найкращу апроксимацію, визначаються вихідні параметри СЕ: $I_{кз}, U_{хх}, FF, R_{нм}, \eta$. Світлові діодні характеристики $R_n, R_{ш}, A$ та I_0 обчислюються за знайденими коефіцієнтами A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 , за допомогою співвідношень (2.5) - (2.9). Похибка у визначенні вихідних параметрів і світлових діодних характеристик визначається не тільки величиною середньоквадратичного відхилення, але і похибкою у вимірі світлових ВАХ.

2.6. Чисельне моделювання впливу світлових діодних характеристик на ефективність сонячних елементів

Аналізуючи вираз (2.3), можна показати, що з ростом $J_\phi, R_{ш}$ і зменшенням j_0, A, R_n ефективність СЕ зростає. Величина щільності

фотоструму, яка кількісно характеризує ефективність процесів генерації і дифузії нерівноважних носіїв заряду, визначається кількістю фотонів, що надходять у базовий шар, квантовим виходом фотоефекту і часом життя нерівноважних носіїв заряду в базовому шарі. Значення коефіцієнту ідеальності і величини щільності діодного струму насичення, які кількісно характеризують ефективність процесу поділу нерівноважних носіїв заряду в плівковому полікристалічному СЕ, контролюються швидкістю рекомбінації в області просторового заряду і енергетичною структурою сепаруючого бар'єру. Шунтуючий опір включено в еквівалентну схему СЕ, щоб врахувати вплив на ефективність фотоелектричних процесів низького електроопору локальних частин приладової структури. Послідовний опір СЕ, величина якого визначає ефективність збирання нерівноважних носіїв заряду, залежить від електропровідності базового і шарів СЕ, що сполучаються, контактного опору і швидкості рекомбінації нерівноважних носіїв заряду на тильних і фронтальних контактах. Для ідентифікації фізичних механізмів, що визначають ККД СЕ, більш корисно встановлювати кількісний зв'язок між ККД і світловими діодними параметрами. Це дозволяє визначати домінуючі світлові діодні характеристики, зміна яких при зміні технологічних параметрів виготовлення СЕ обумовлює зміну його ККД. В результаті з'являється можливість істотно зменшити обсяг наступних експериментальних досліджень по встановленню фізичних закономірностей впливу технологічних параметрів виготовлення і конструкції плівкових СЕ на основі CdS/CdTe на їх ефективність, що і є предметом дослідження. На першому етапі виготовляється серія СЕ, у яких відрізняється один технологічний параметр (наприклад, товщина шару хлориду кадмію – d). Із серії спочатку вибирають вихідний (перший) і наступний (другий) СЕ. Потім вимірюються світлові ВАХ обраних СЕ. Потім шляхом апроксимації за допомогою ПЕОМ експериментальною світловою ВАХ теоретичною залежністю визначають світлові діодні характеристики (J_{ϕ} , R_{sh} , j_o , A , R_p) та ефективність СЕ (η).

При цьому величини теоретичного і експериментального ККД, які розраховувалися з теоретичної та експериментальної світлової ВАХ, збігалися з точністю 0,01%.

На четвертому етапі визначають інтервали, в яких змінилися світлові діодні характеристики. Відповідно до цих інтервалів, використовуючи розроблену комп'ютерну програму, проводиться моделювання впливу

варіювання у відповідних експериментальним значенням інтервалах кожної зі світлових діодних характеристик першого СЕ на ефективність. При цьому всі світлові діодні характеристики першого СЕ, окрім однієї, фіксуються, а ця світлова діодна характеристика приймає значення з обраного інтервалу. По набору світлових діодних параметрів, відповідно до вираження (2.3), програмою розраховується теоретична світлова ВАХ та визначається ККД. Потім вибирається наступне значення світлової діодної характеристики з обраного інтервалу і розраховується наступна теоретична світлова ВАХ, з якої визначається ККД. В результаті ми отримуємо теоретичну залежність ККД від зміни в обраному діапазоні однієї діодної характеристики при фіксованих інших. Подібне моделювання повторюється для кожної світлової діодної характеристики першого СЕ. Аналізуючи п'ять теоретичних залежностей ККД від зміни світових діодних характеристик першого СЕ, ми зіставляємо отримані теоретичні значення ККД з експериментальним ККД другого СЕ і оцінюємо кількісний вклад зміни кожної із світлових діодних характеристик в експериментально зафіксовану зміну ККД. Це дозволяє ідентифікувати ті діодні характеристики, зміна яких надає домінуючий вплив на експериментально зафіксовану зміну ККД при зміні технологічного параметра виготовлення СЕ.

Подібна процедура повторюється для другого і третього СЕ, потім для третього і четвертого, і т.д. В результаті ми можемо виділити діапазони значень технологічного параметра, в якому домінуючий вплив на зміну ККД надає одна і та ж світлова діодна характеристика. Припускаючи можливі фізичні механізми впливу кристалічної і енергетичної структури базового і шарів СЕ, що сполучаються, на світлові діодні характеристики, ми проводимо відповідні експериментальні дослідження. В результаті таких досліджень встановлюються фізичні закономірності впливу технологічного параметра отримання СЕ на його ефективність. Це дозволяє проводити фізично обгрунтовану оптимізацію конструкції і фізико-технологічних умов отримання СЕ.

Висновки до глави 2

1. Створено промисловий прототип вакуумної установки для отримання плівок діоксиду олова методом нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі. Для цього була модернізована

промислова установка УВН-71-ПЗ, в оглядовому вікні якої був розміщений розроблений матеріал, що зберігає магнетрон, з діаметром зони ерозії магнетрона 65 мм і шириною зони ерозії 10-12 мм при загальному діаметрі 100 мм.

2. Розроблено фізико-технологічні режими отримання методом нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі нелегованих плівок діоксиду олова на площі 70x70мм з однорідністю товщини на рівні 5%.

3. Реалізована методика дослідження параметрів кристалічної структури плівок, діоксиду олова шляхом комп'ютерної обробки експериментальних рентгендіфрактометричних спектрів.

4. Шляхом використання персонального комп'ютера модернізована система реєстрації растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У, яка дозволяє представляти дані досліджень морфології поверхні плівок діоксиду олова в цифровому вигляді.

5. Розроблено методику дослідження електричної провідності плівок, що дозволяє досліджувати газочутливість шарів діоксиду олова до відновлюючих газоподібних домішок у повітрі в герметичній камері шляхом випаровування в її обсяг дозованих мікропорцій етилового спирту і аміаку.

6. Реалізована методика вимірювання, аналітичної обробки та моделювання світлових вольт-амперних характеристик, що дозволяє шляхом апроксимації експериментальної ВАХ теоретичної залежністю визначати вихідні параметри і світлові діодні характеристики плівкових сонячних елементів, а також кількісно оцінювати внесок у зміну ККД кожною діодною характеристикою.

ГЛАВА 3

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПЛІВОК ДІОКСИДУ ОЛОВА, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

3.1. Вплив технологічних параметрів на електричні властивості плівок SnO₂, отриманих методом магнетронного розпилення

Як показав проведений літературний огляд, шари нелегованого оксиду олова, поряд з оксидами інших металів, застосовуються в конструкції сучасних плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe в якості діелектричного прошарку між шаром фронтального електрода і шаром сульфїду кадмію. Такий прошарок забезпечує можливість зменшення товщини шару сульфїду кадмію для збільшення щільності потоку фотонів, що надходять в базовий шар телуриду кадмію, без шунтування СЕ через безпосередній контакт плівок CdTe с фронтальним електродом.

Товщина плівок оксиду олова в складі фронтальних електродів СЕ на основі телуриду кадмію зазвичай становить від 50 нм до 100 нм. Такі нанорозмірні шари SnO₂ повинні мати високий коефіцієнт пропускання у видимій області і низьку питому електропровідність.

Більш товсті шари оксиду олова з товщиною близько 300 нм використовуються в конструкції газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу, в яких детектування змісту газу здійснюється по зміні величини поверхневої електропровідності. Для досягнення високої газочутливості шари оксиду олова також повинні мати низьку вихідну електропровідність.

Отримання плівок оксиду олова методом магнетронного розпилення є однією з найбільш перспективних вакуумних технологій мікроелектроніки, оскільки цей метод добре узгоджується з іншими технологічними операціями сучасної мікроелектроніки.

У зв'язку з цим, актуальним завданням при створенні промислової технології отримання нелегованих плівок оксиду олова методом магнетронного розпилення для сонячних елементів і газових датчиків є дослідження впливу основних технологічних параметрів – електричної потужності магнетрона та складу газової суміші – на відтворюваність електричних властивостей плівок діоксиду олова.

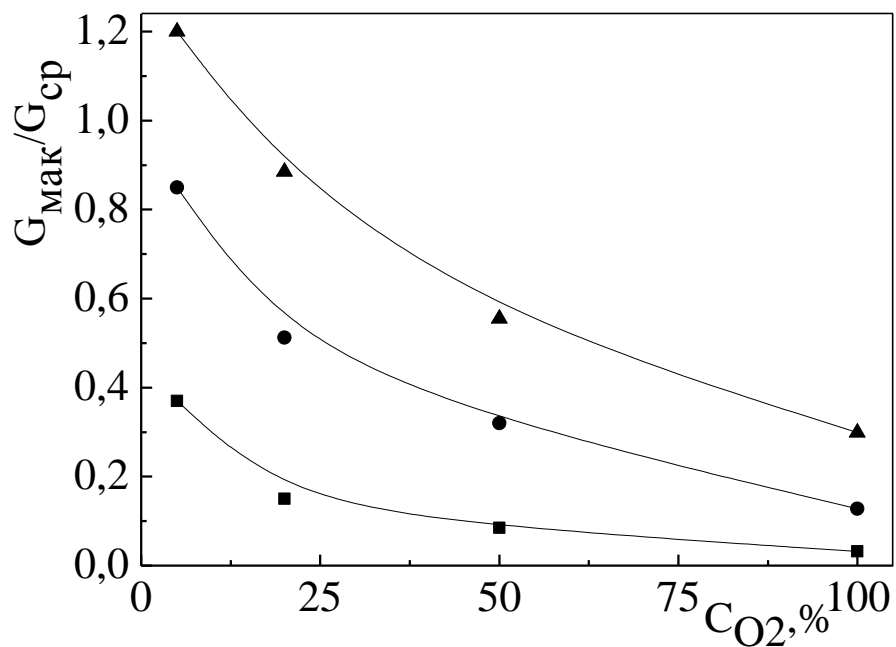
Для дослідження впливу концентрації кисню (CO_2) в розпилювальному газі і електричної потужності магнетрона (P_M) на відтворюваність електричних властивостей одержуваних плівок оксиду олова, нами, після закінчення процесу їх конденсації, безпосередньо у вакуумній камері після їх охолодження до кімнатної температури проводилося вимірювання питомої електропровідності G отриманих зразків.

В якості критерію невідтворюваності ми використовували відношення максимального розкиду $\Delta G_{\text{мак}}$ до середнього арифметичного значення $G_{\text{ср}}$ питомої електропровідності $\Delta G_{\text{мак}}/G_{\text{ср}}$ для серії зразків з 10 штук, отриманих в однакових умовах. Були проведені вимірювання впливу зміни кисню в складі розпилюючого газу у всьому діапазоні концентрацій при трьох потужностях магнетрона $P_M = 5 \text{ Вт}$, $P_M = 10 \text{ Вт}$ і $P_M = 30 \text{ Вт}$. При цьому температура осадження була незмінною і становила 250°C . Загальний залишковий тиск в камері також не змінювався і становив 2 Па. Товщина шарів діоксиду олова (h) відповідала конструктивно-технологічним рішенням плівкових сонячних елементів та газових датчиків і становила 50 нм і 300 нм відповідно.

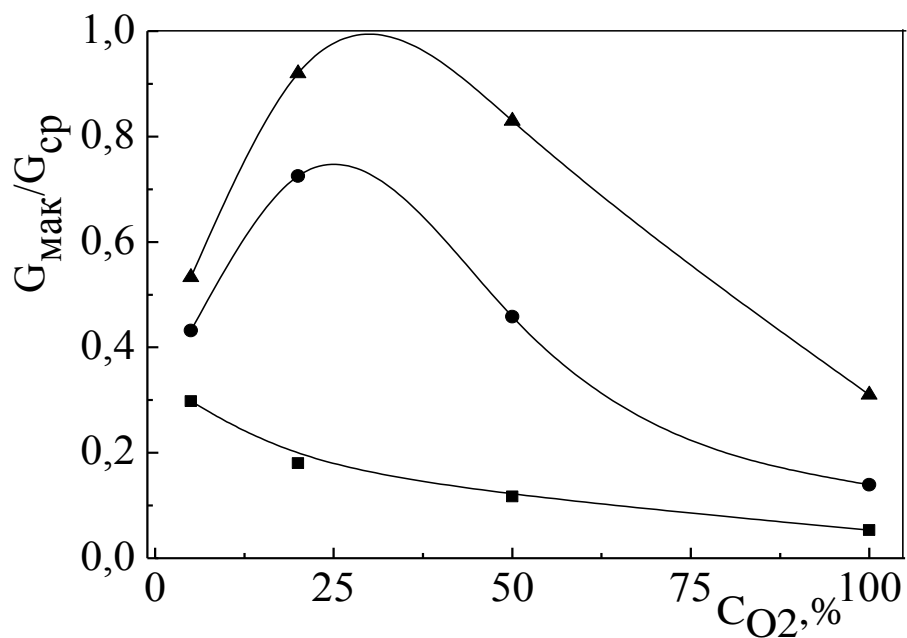
Було експериментально встановлено, що відтворюваність питомої електропровідності плівок діоксиду олова, що була оцінена за критерієм ($G_{\text{мак}}/G_{\text{ср}}$), монотонно поліпшується із зростанням концентрації кисню в атмосфері розпилюючого газу для зразків з товщиною 300 нм (рис.3.1, а) при всіх досліджених потужностях магнетрона. При цьому з ростом потужності магнетрона від 5 Вт до 30 Вт відтворюваність погіршується.

Для плівок оксиду олова товщиною 50 нм монотонне зростання відтворюваності з ростом CO_2 спостерігається тільки для зразків, отриманих при потужності магнетрона 5 Вт (рис. 3.1, б). Для плівок товщиною 50 нм, отриманих при потужності магнетрона 20 Вт і 30 Вт, залежність відтворюваності величини питомої електропровідності шарів від концентрації кисню має екстремальних характер. Максимум на залежності $\Delta G_{\text{мак}}/G_{\text{ср}}$ від CO_2 спостерігається при концентрації кисню в складі газової суміші на рівні 30%.

Необхідно відзначити, що для плівок оксиду олова товщиною 50 нм, як і для плівок SnO_2 завтовшки 300 нм, при фіксованій концентрації кисню в складі газової суміші з ростом потужності магнетрона відтворюваність зменшується.



a)



б)

Рисунок 3.1 – Залежність відтворюваності питомої електропровідності від концентрації кисню в розпоршуючому газі при потужності магнетрону 5 Вт (■), 10 Вт (●) та 30Вт (▲) для плівкових зразків SnO_2 завтовшки $h = 300$ нм (а) і $h = 50$ нм (б).

Було встановлено, що при конденсації в однотипних умовах відтворюваність електропровідності плівок товщиною 300нм збільшується зі збільшенням кількості циклів магнетронного розпилення незалежно від концентрації кисню в газовій суміші (рис. 3.2). При цьому було виявлено, що навіть разове збільшення потужності магнетрона призводить до різкого зниження відтворюваності питомої електропровідності плівок оксиду олова, які осідають в подальших технологічних циклах.

Для ідентифікації фізичних механізмів, які обумовлюють спостережувані закономірності, були проведені рентгеноструктурні і дифрактометричні дослідження поверхні двох мішеней зі спресованого порошку SnO₂, ідентичних в початковому стані, але які розпорошувалися тривалий час в різних режимах. Мішень T₁ піддавалася розпорошенню при потужностях, що не перевищують 5 Вт, мішень T₂ експлуатувалася при потужності магнетрону 30 Вт. В обох випадках досліджувалася зона розпилення, яка піддається розпорошенню в найбільшій мірі. Методом рентгенодифрактометрії було встановлено, що мішень представляла собою тетрагональну фазу діоксиду олова (JCPDS21-1250).

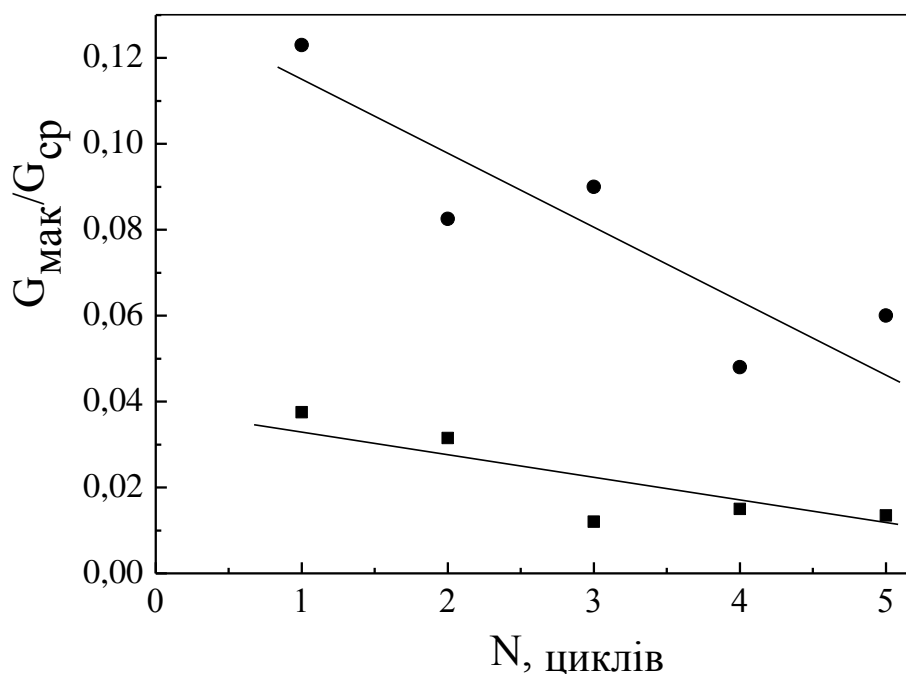


Рисунок 3.2 – Залежність відтворюваності питомої електропровідності плівкових зразків SnO₂ завтовшки 300нм від кількості технологічних циклів розпилення мішені (N) при P_м = 5Вт, CO₂ = 20% (●) і при P_м = 5Вт, CO₂ = 50% (■).

Шляхом аналітичної обробки дифракційних максимумів мішеней T_1 і T_2 були визначені текстурні коефіцієнти різних кристалографічних площин C_i (табл. 3.1) і розрахована ступінь переважної орієнтації σ . Аналіз величин текстурних коефіцієнтів (табл. 3.1) показує, що обидві мішені мають переважну орієнтацію в напрямку [002]. Зіставлення мішеней за ступенем переважної орієнтації показує, що при збільшенні потужності магнетрона σ зменшується від 0,93 до 0,91. Це свідчить про структурні зміни поверхні мішені, що сталися в результаті більш інтенсивного її розпилення. При збільшенні потужності магнетрона, підвищення температури мішені в зоні розпилення під дією бомбардуючих її високоенергетичних іонів аргону і кисню могло стимулювати спікання частинок діоксиду олова, що призвело до спостерігаемого експериментально зниження ступеня переважної орієнтації в напрямку [002]. Крім того, при цьому можливе збільшення щільності мішені.

Таблиця 3.1

Ступінь переважної орієнтації мішеней T_1 і T_2

Табличні значення		Експериментальні дані			
		мішень T_1		мішень T_2	
hkl	$I_T, \%$	$I_{отн}, \%$	C_i	$I_{отн}, \%$	C_i
110	100	52	0,041	83	0,051
101	80	100	0,075	100	0,083
200	25	22	0,053	20	0,053
111	6	8	0,08	7	0,077
211	65	70	0,065	94	0,1
220	18	17	0,057	21	0,077
002	8	25	0,19	16	0,132
310	14	26	0,112	19	0,09
112	18	33	0,11	31	0,114
301	16	25	0,09	28	0,116
202	8	18	0,135	13	0,108

Дослідження, проведені за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-100У, показали наявність тонкого спеченого шару на поверхні зразка T_2 (рис. 3.3).

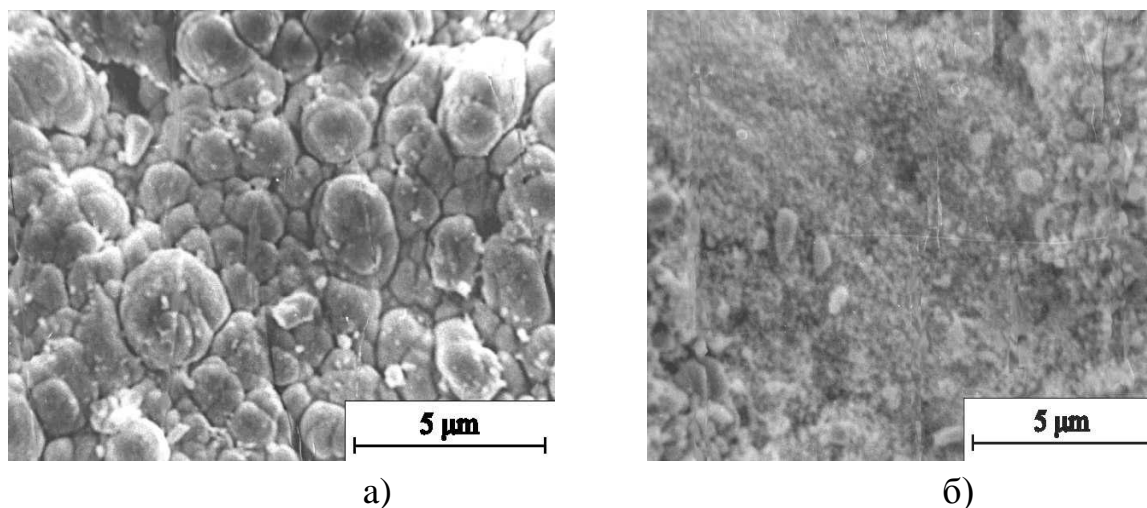


Рисунок 3.3 – РЕМ-зображення поверхні мішеней зі спресованого порошку діоксиду олова після їх тривалого розпилення при $P_m < 5$ Вт (а) і $P_m = 30$ Вт (б)

Найбільше зростання текстурного коефіцієнта C_i спостерігалася для площин (211), що може бути обумовлено накладенням лінії, що відповідає площинам (112) фази SnO (JCPDS6-0395), на лінію (211) фази SnO₂. Таким чином, підвищення потужності магнетрона здатне також приводити до часткового розпаду діоксиду олова з утворенням монооксиду.

Дослідження елементного складу приповерхневого шару методом оже-спектроскопії, виконані в Швейцарському технологічному університеті (Цюріх), показали збільшення атомної концентрації олова на 10 ат. % для мішені T₂, в порівнянні з мішенню T₁, що свідчить про збіднення поверхневого шару мішені киснем при збільшенні потужності магнетрона. Цілком очевидно, що інтенсивність цього процесу знижується з ростом концентрації кисню в складі газової суміші, що призводить до спостережуваного експериментально зростання відтворюваності.

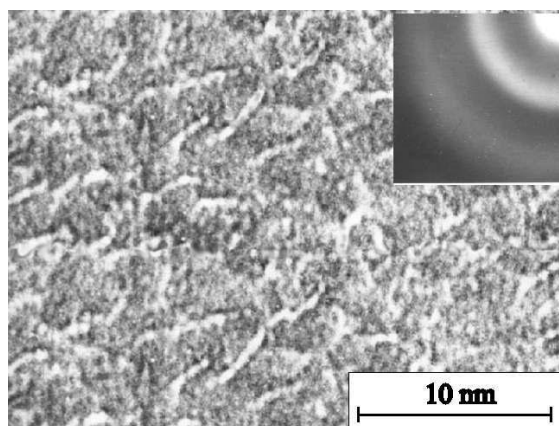
Наявність максимуму на залежності $\Delta G_{\text{мак}}/G_{\text{ср}}$ від CO₂ для плівок оксиду олова товщиною 50 нм пов'язано з їх структурними особливостями. При магнетронному осадженні плівок SnO₂ на пластину з ситалу при безперервному контролі їх електричної провідності, нами було виявлено явище різкого збільшення G (в кілька разів) при досягненні плівкою деякої критичної товщини. Тому для ідентифікації структурних механізмів виявлених особливостей електричних властивостей плівок оксиду олова нанорозмірної товщини необхідно було провести їх комплексні структурні дослідження.

3.2. Вплив технологічних параметрів на кристалічну структуру плівок діоксиду олова, отриманих методом магнетронного розпилення

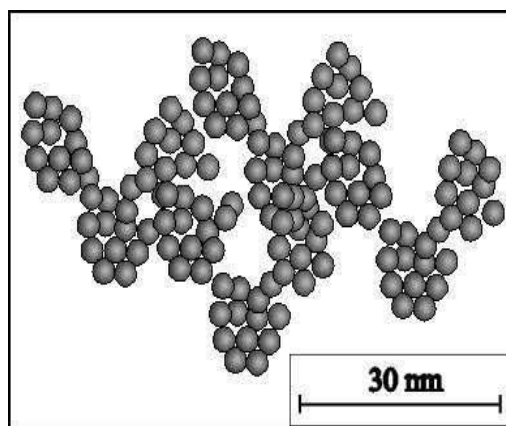
Як було показано в літературному огляді (пункт 1.2, 1.3), істотним фактором, що впливає на структурні властивості плівок оксиду олова, отриманих методом магнетронного розпилення, є температура підкладки (T_p). Прямі трансмісійні дослідження структурних особливостей плівок діоксиду олова, отриманих на підкладках з ситалу і алюмооксидної кераміки, були ускладнені через гарну адгезію шарів до підкладки. Вивчення впливу температури осадження на кристалічну структуру і механізми формування плівок діоксиду олова проводилось на модельних об'єктах, що відрізнялися від плівок, які використовуються в реальних структурах, меншою товщиною (не більше 20 нм). Ці плівки були вирощені на монокристалічній підкладці NaCl, яка розчиняється у воді, що дозволяє легко відокремлювати плівки від підкладки і проводити їх структурні дослідження методом просвічувальної електронної мікроскопії.

Дослідження показали, що плівки оксиду олова, осаджені на підкладку при температурі 100°C і при парціальному тиску кисню в складі аргоно-кисневої суміші на рівні 50% мають аморфну структуру. Про це свідчить і наявність гало на їх електронограмах (рис. 3.4, а). Аналіз електронно-мікроскопічних знімків показує, що аморфні шари оксиду олова не мають атомарно гладку поверхню, а складаються з пластівчастих утворень, середній розмір яких становить 15 нм (рис.3.4, а). Відмінною особливістю цих утворень є відсутність тісного контакту між ними, а також те, що вони не мають правильної геометричної форми і чітких обрисів. Вони являють собою конгломерати, що складаються з більш дрібних частинок (аморфних глобул) з розмірами порядку 1-2 нм. Ця особливість їх форми виділена схематично на рис. 3.4, б.

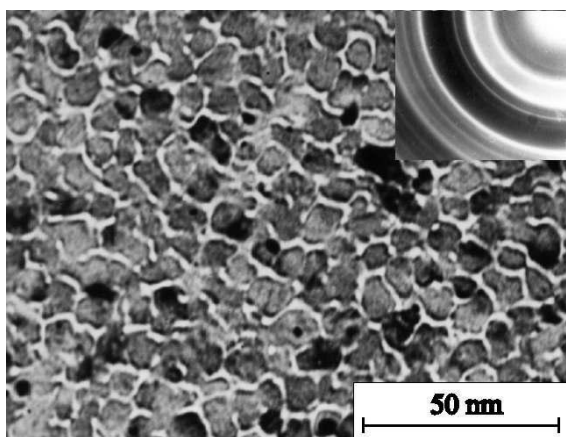
З огляду на такі умови конденсації, як відсутність високого вакууму і відносно низьку температуру підкладки, можна припустити, що спостережувані пластівчасті утворення є прикладом зрощення часток з коагуляцією [149]. Дійсно, при коагуляції механічне об'єднання в конгломерат стичних між собою аморфних глобул відбувається без повного їх злиття в округлу частку. У цьому випадку стан плівкового конденсату є метастабільним не тільки в зв'язку з аморфним його станом, а й через високу питому площу його поверхні. Останнє обумовлює збільшення вільної енергії системи.



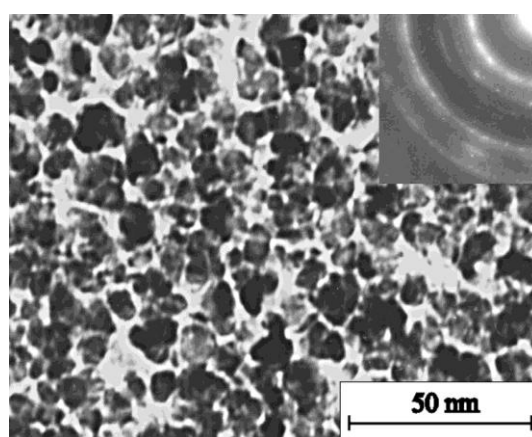
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.4 – Вплив температури підкладки $T_{\text{п}}$ на структуру плівок діоксиду олова (електронно-мікроскопічне зображення і мікро-дифракція електронів): а, б - $T_{\text{п}} = 100^{\circ}\text{C}$; в - $T_{\text{п}} = 300^{\circ}\text{C}$; г - $T_{\text{п}} = 400^{\circ}\text{C}$.

Зміна відношення площі вільної поверхні до об'єму при переході від острівкової стадії конденсації до формування суцільного шару відбувається лише завдяки виникненню загальних стиків між гранулами. При цьому зменшення вільної поверхневої енергії є незначним, оскільки всередині конгломератів залишається багато пустот (пор), в результаті чого площа поверхні зменшується несуттєво. Необхідно відзначити, що в цих порах можуть перебувати адсорбовані молекули аргону-кисневої суміші. Причиною виникнення нещільно скомпонованих конгломератів, мабуть, є невисокий вакуум (2Па), необхідний для стійкої роботи магнетрона. В цьому випадку молекули газу, що розпилюється, створюють на поверхні частинок адсорбований шар, який, по всій видимості,

перешкоджає їх злиттю.

Згідно з результатами структурних досліджень шари діоксиду олова, осаджувані при більш високій температурі підкладки ($T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$), складаються з частинок плоскої форми. Про це свідчить однорідна щільність почорніння на електронно-мікроскопічному знімку в межах кожної частки (рис. 3.4, в). Ці частинки з криволінійними контурами мають більш правильну форму в порівнянні з аморфними пластівчастими утвореннями, які спостерігаються в плівках оксиду олова, отриманих на температурі підкладки $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Встановлено, що розміри частинок в плівках діоксиду олова, отриманих при температурах підкладки $300\text{ }^\circ\text{C}$, приблизно відповідають розмірам описаних раніше конгломератів, представлених на рис. 3.4 а, і складають 15 нм. При цьому на електронограмах плівок виявляються суцільні Дебаєвські кільця і дифузні гало, що свідчить про одночасну присутність в таких зразках як дрібнокристалічної, так і аморфної фази. Необхідно відзначити, що іноді в межах зображення однієї плоскої частки контрастно виділяються елементи з розмірами, значно меншими, ніж характерні розміри плоских частинок. Це явище можна пояснити блоковою структурою плоских частинок і дифракційним контрастом, викликаним дифракцією електронів на окремих кристалічних блоках плоскою частки.

Таким чином, плоскі частинки в плівці оксиду олова, які осідали при температурі $300\text{ }^\circ\text{C}$, складаються з разорієнтованих, але щільноупакованих кристалічних блоків, що мають ті ж розміри, що і аморфні глобули в низькотемпературних плівках. Частина блоків, мабуть, не встигла кристалізуватися, що і пояснює присутність аморфної фази в цих зразках. Таким чином, в плівках, отриманих при температурах підкладки $300\text{ }^\circ\text{C}$, має місце вибіркова внутрішньоглобулярна кристалізація, яка не призводить до утворення монолітного кристаліту у всьому об'ємі.

Підвищення температури підкладки призводить, з одного боку, до посилення поверхневої міграції та здійснення рідко-подібної коалесценції часток, що зароджуються, а з іншого боку, знижує адсорбцію молекул залишкових газів на поверхні аморфних глобул, що також стимулює їх злиття з утворенням блокової частинки. Все це призводить до суттєвого зменшення вільної поверхневої енергії частинок, в порівнянні з більш низькотемпературними конгломератами глобул, а також до кристалізації частини блоків, що утворюють плоску частку.

Структурні дослідження показали, що підвищення температури

підкладки до 400°C веде до утворення повністю кристалічних шарів діоксиду олова (рис. 3.4, г). У порівнянні з частинками (рис. 3.4, в) кристаліти в цьому випадку мають більш об'ємну форму і чітко окреслені межі, а їх розміри в площині плівки аналогічні розмірам конгломератів в більш низькотемпературних плівках. Дифракційний контраст на знімках свідчить про моноблочність кристалічних зерен, тобто про відсутність окремих блоків всередині більшості кристалітів. Тому розмір о.к.р. в таких плівках збігається з розміром ізольованих частинок, тобто становить приблизно 15 нм.

Дифракція електронів свідчить про відсутність аморфної фази в цих плівках. Неоднорідний розподіл інтенсивності вздовж кілець на електронограмі свідчить про появу текстури в конденсаті, яку можна пояснити початком інтенсивної коалесценції.

Таким чином, результати структурних досліджень показали, що в порівняно вузькому інтервалі значень температури осадження (100-400)°C, що відносно температури плавлення ($T_{пл}$) масивного SnO₂ становить від $0,2 \cdot T_{пл}$ до $0,35 \cdot T_{пл}$, має місце перехід від механізму конденсації речовини «пар-аморфний стан» з коагуляцією аморфних частинок до механізму «пар-кристалічний стан» з коалесценцією частинок, що зароджуються.

Нами також була експериментально встановлена якісна залежність нижньої межі температури, починаючи з якої утворюється повністю кристалічний конденсат, від фізико-технологічних параметрів магнетронного розпилення. Так, при підвищенні тиску робочого газу у вакуумній камері спостерігається зрушення цієї нижньої межі в бік більш високих температур. При збільшенні вмісту парів води в газі, що розпорошується, також спостерігається підвищення температури, при якій відбувається зміна механізмів конденсації. Було встановлено, що збільшення потужності магнетронного розпилення надає протилежну дію.

3.3. Вплив розмірного і домішкового факторів на структурні механізми формування плівок оксиду олова

При магнетронному осадженні плівок SnO₂ на підкладці з ситалу при безперервному контролі їх електропровідності було виявлено явище різкого збільшення електропровідності (в кілька разів) при досягненні плівкою деякої критичної товщини. Електронно-мікроскопічні і дифракційні дослідження плівок різної товщини, вирощених на

монокристалі NaCl і відокремлених від підкладки, представлені в пункті 3.3, показали, що по мірі зростання товщини плівок оксиду олова спостерігаються часткова кристалізація аморфної фази, так що в плівках спостерігається як аморфна, так і кристалічна фази (рис. 3.5). Ці дані дають підставу вважати, що в даному випадку проявляється розмірний ефект кристалізації [151], який полягає в тому, що при досягненні певної товщини $h_{кр}$ в аморфних плівках відбувається фазова релаксація, що виражається в їх частковій кристалізації.

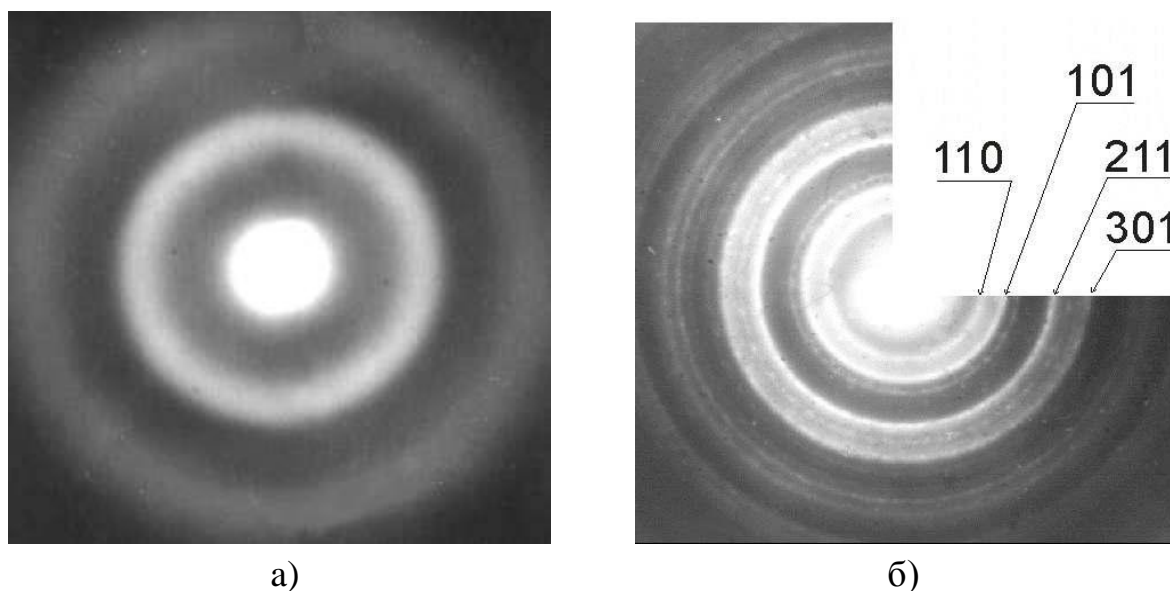


Рисунок 3.5 – Дифракція електронів для плівкових зразків діоксиду олова з товщиною меншою (а) і більшою (б) $h_{кр}$

Особливістю такої фазової релаксації в розглянутих плівках є її розмірно-селективний характер, тобто збереження аморфного стану в деякій частині глобул. Ми пояснюємо цей ефект селективної стабілізації нерівноважної фази домішково-розмірним фактором: концентрація домішкових атомів, адсорбованих поверхнею частинок, і їх вплив посилюються зі зменшенням розміру частинок. Експериментально цей ефект спостерігали автори роботи [152], які відзначали збільшення критичної товщини кристалізації при збільшенні вологості газу, що розпилюється. Нами було виявлено збільшення $h_{кр}$ при зростанні парціального тиску кисню (рис 3.6).

Ми вважаємо, що це теж є проявом домішково-розмірного фактора. Дійсно, зі збільшенням концентрації кисню зменшується швидкість росту і

зростає концентрація домішкових атомів, адсорбованих поверхнею частинок, що стримує процес кристалізації і призводить до збільшення критичної товщини кристалізації.

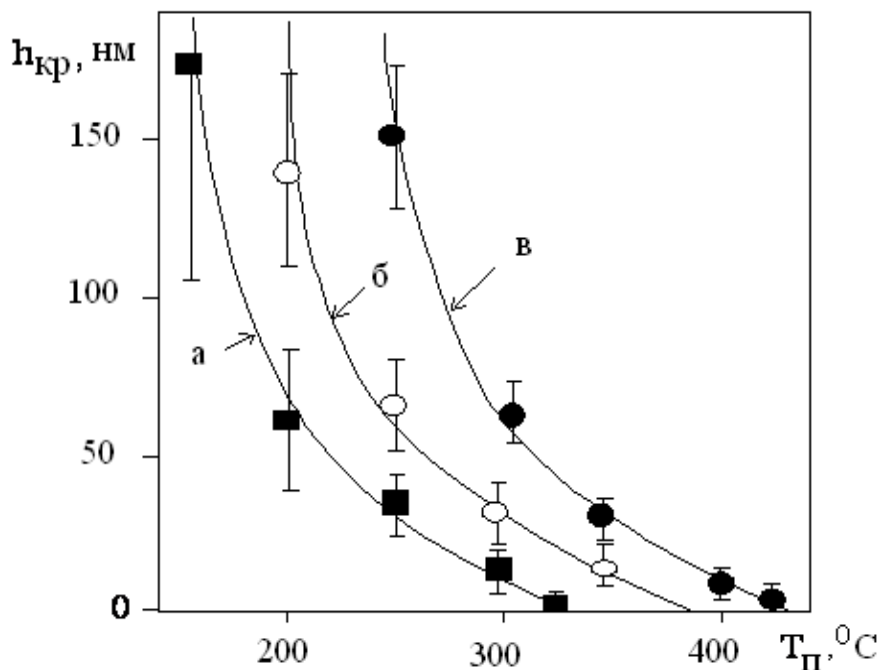


Рисунок 3.6 – Залежність критичної товщини плівок $h_{кр}$ від температури підкладки $T_{п}$ для різних значень концентрацій кисню CO_2 в газі, що розпилюється: а - $C_0 = 20\%$; б - $C_0 = 50\%$; в - $C_0 = 100\%$

Експериментально було встановлено, що із зростанням температури осадження критична товщина плівки, при якій спостерігається кристалізація частини аморфної фази, зменшується (рис. 3.6). Необхідно відзначити, що експериментальна відтворюваність значень $h_{кр}$ становила $\pm 30\%$ від абсолютної величини. Як і [152], нами була виявлений вплив парів води на величину $h_{кр}$. Так, при осадженні плівок діоксиду олова при $T_{п} = 250^{\circ}C$ додавання водяної пари в газову суміш ($C_0 = 50\%$), що подається до магнетронної системи, призводить до підвищення $h_{кр}$ до значень 100-150 нм, в порівнянні з $h_{кр} = 50-70$ нм для плівок, вирощених при звичайних умовах магнетронного розпилення, коли газова суміш піддається спеціальному очищенню від парів води за допомогою силикагелевого фільтра.

Були проведені електронно-мікроскопічні дослідження реплік, отриманих від плівок діоксиду олова критичної товщини. Для отримання плівок з товщиною $h_{кр}$ процес їх осадження переривався заслінкою відразу після стрибка електричної провідності зростаючого плівкового шару. На поверхні плівок SnO_2 критичної товщини було виявлено виникнення елементів «ажурної» структури (рис. 3.7, а), яка характерна при вибуховій кристалізації плівкових шарів [151]. Необхідно відзначити, що при досягненні плівкою критичної товщини стрибок електропровідності відбувається за час менше 0,01 с. Таким чином, висока швидкість зміни електропровідності плівок, що спостерігається експериментально, також говорить на користь протікання в плівках вибухової кристалізації. Порівнюючи морфологію зазначених поверхневих візерунків (рис. 3.7, а) з морфологією повністю закристалізованої плівки (рис.3.7, б), можна інтерпретувати ці візерунки як ланцюжки закристалізованих частинок з розмірами 20-30 нм, формування яких обумовлює стрибок у зміні електропровідності, що спостерігається експериментально.

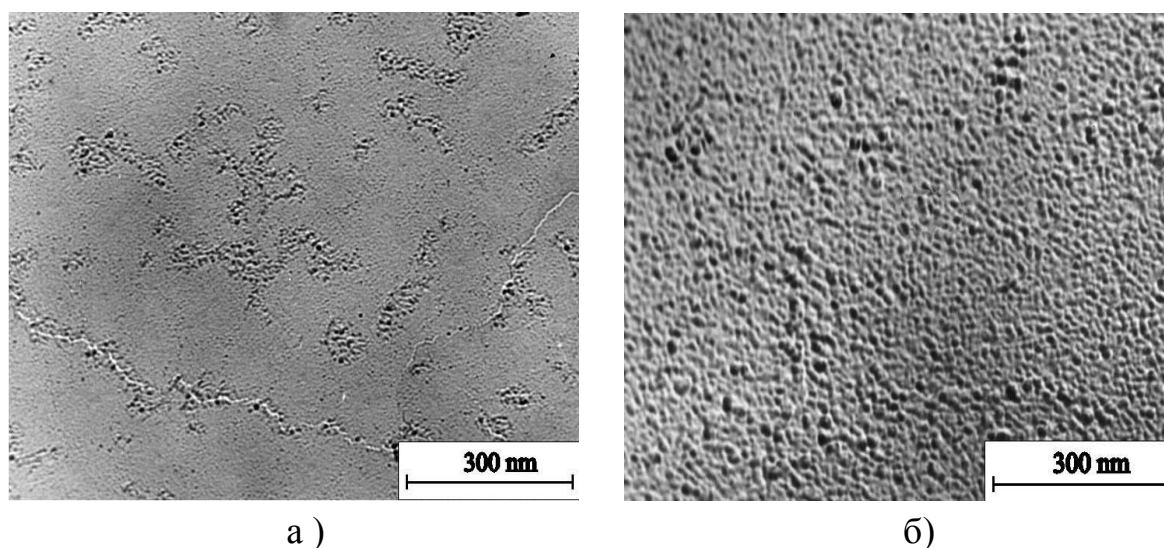


Рисунок 3.7 – Електронно-мікроскопічні зображення вугільних реплік, отриманих від плівок товщиною $h = h_{кр}$ (а) і $h \gg h_{кр}$ (б)

Виявлене явище вибухової часткової кристалізації, ініційоване розмірним фактором, включає в себе елемент випадковості. Це і обумовлює істотний розкид величини електричної провідності плівок

діоксиду олова однакової товщини, якщо вона близька до критичної.

Електронно-графічні та електронно-мікроскопічні дослідження плівок діоксиду олова були доповнені рентгендіфрактометричними дослідженнями. Оскільки для плівок з критичної товщиною через малі інтенсивності дифракційних піків проведення рентгендіфрактометричного аналізу неможливо, то в роботі були досліджені рентгендіфрактограми плівок діоксиду олова, які осідали при температурі 250 °С і мали товщину 450 нм, що в кілька разів перевищує $h_{кр}$. У цих зразках було ідентифіковано наявність як рентгеноаморфної, так і кристалічної фаз. Про наявність рентгеноаморфної фази свідчить формування на дифрактограмі гало в області малих кутів дифракції. Фазовий аналіз ідентифікованих дифракційних піків свідчить про наявність тетрагональної фази діоксиду олова (JCPDS21-1250). Ширина дифракційних максимумів показує, що у всіх досліджених зразках середній розмір о.к.р. не перевищував 30 нм. Зіставлення результатів рентгеноструктурного і електронно-мікроскопічного аналізу свідчить про наявність блокової структури плівок, при цьому розмір блоків визначається параметрами отримання плівок.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що зростання температури осадження понад 250°С призводить до збільшення розміру о.к.р. кристалічної фази, і зниження вмісту рентгеноаморфної фази. Це обумовлено температурною стимуляцією процесів кристалізації і рекристалізації, що мають місце в процесі росту плівок.

Методами рентгендіфрактометрії було встановлено, що вологість газу, що розпилюється, сприяє формуванню конденсатів з меншим розміром о.к.р. і збільшеним вмістом в них рентгеноаморфної фази. Таким чином, вологість газу, що розпилюється, є істотним технологічним фактором, який стримує процес кристалізації в досліджуваних плівках оксиду олова в процесі осадження по мірі збільшення їх товщини.

На експериментальних рентгенограмах плівок оксиду олова товщиною 450 нм, отриманих при температурі осадження (250-400)°С, були виявлені дифракційні піки, що відповідають не тільки фазі тетрагонального діоксиду олова, але і фазам нижчих субоксидів (SnO , Sn_2O_3 , Sn_3O_4), які є хімічно нестійкими і не дозволяють застосовувати такі багатофазні плівки в якості чутливих елементів газових датчиків, призначених для роботи в хімічно активних середовищах.

Нами було встановлено, що відносна кількість C_x субоксидів в плівкових зразках при фіксованій концентрації кисню в складі

розпилювального газу збільшується зі зменшенням температури осадження з 450°C до 250°C, а при фіксованій температурі - зі збільшенням концентрації кисню в складі газової суміші від 20% до 50% (рис. 3.8).

Це пов'язано з тим, що зростання температури і концентрації кисню сприяють реалізації термодинамічно вигідного синтезу вищого оксиду. Зниження вмісту субокислів при подальшому зменшенні температури осадження пов'язано зі збільшенням концентрації аморфної фази.

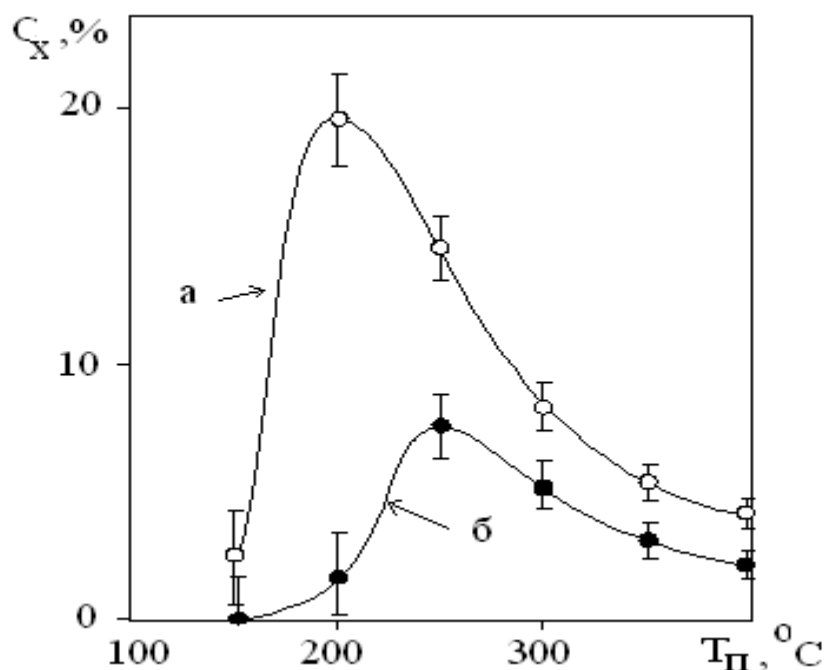


Рисунок 3.8 – Вплив температури підкладки $T_{п}$ на відносну кількість C_x субокислів в плівках, отриманих при різних концентраціях кисню C_{O_2} в газі, що розпилюється: а - $C_0 = 20\%$; б - $C_0 = 50\%$

Для з'ясування впливу вологості розпилюючого газу на процеси кристалізації була проведена серія експериментів з відпалу в вакуумі аморфних окисних плівок олова товщиною 50 нм, отриманих методом магнетронного розпилення на підкладках з NaCl при температурі осадження 100°C і концентрації кисню в складі розпилюючої газової суміші 50% без і з додаванням парів води у робочий газ. Ці зразки в початковому стані склалися тільки з аморфної фази. Процес кристалізації обох типів зразків, після відділення їх від підкладки,

проводився безпосередньо в колонії електронного мікроскопа шляхом їх нагрівання електронним пучком. На електроннограмах зразків, отриманих в робочому газі з додаванням парів води (рис. 3.9, а), виявляються лише дифракційні лінії діоксиду олова, а для плівок, отриманих без парів води (рис. 3.9, б), проявляються дифракційні лінії SnO і Sn₃O₄. Таке додавання водяного пару у розпилюючий газ при отриманні плівок (при інших рівних умовах) перешкоджає утворенню субоксидів в процесі росту плівок, що співпадає з результатами роботи [153] і є проявом описаного вище домішково-розмірного фактору. Дійсно, згідно з літературними даними [153], утворенню субоксидних фаз в плівках оксиду олова сприяють такі умови їх отримання, при яких формується деякий перехідний структурний стан від аморфного до кристалічного конденсату.

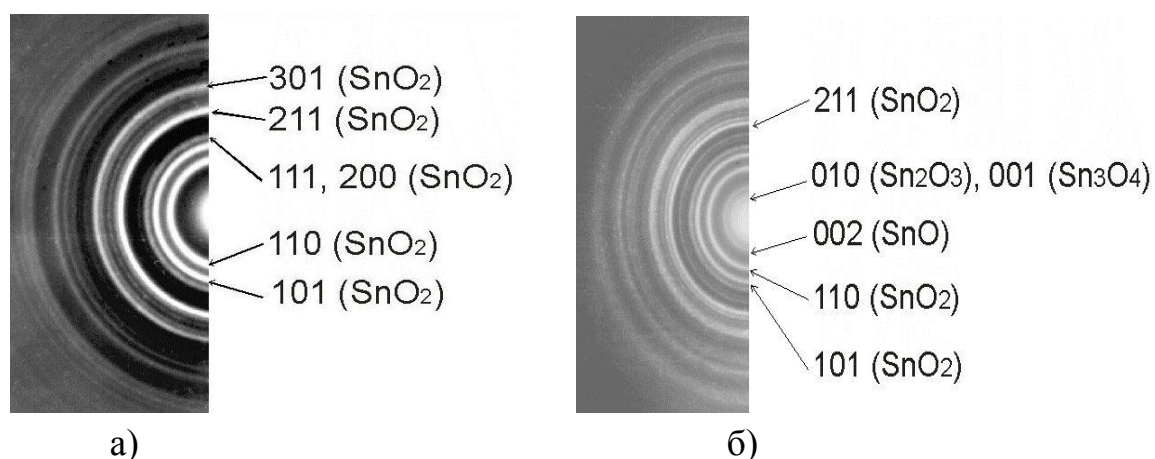


Рисунок 3.9 – Дифракція електронів для плівкових зразків товщиною 45 нм, отриманих методом МРР при $T_p = 100\text{ }^\circ\text{C}$ і $C_{O_2} = 50\%$ з додаванням парів води в розпилюючий газ (а) і без додавання (б), після кристалізації їх в колонії електронного мікроскопа за допомогою нагрівання електронним променем

Оскільки, як було показано вище, пари води гальмують процес кристалізації діоксиду олова, то це гальмує і утворення субоксидів. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що при формуванні плівок діоксиду олова методом магнетронного розпилення значний вплив на співвідношення кристалічної і аморфної фаз діоксиду олова, поряд з температурою підкладки, чинять розмірний і домішковий фактори, що можна резюмувати за допомогою діаграми (рис. 3.10).

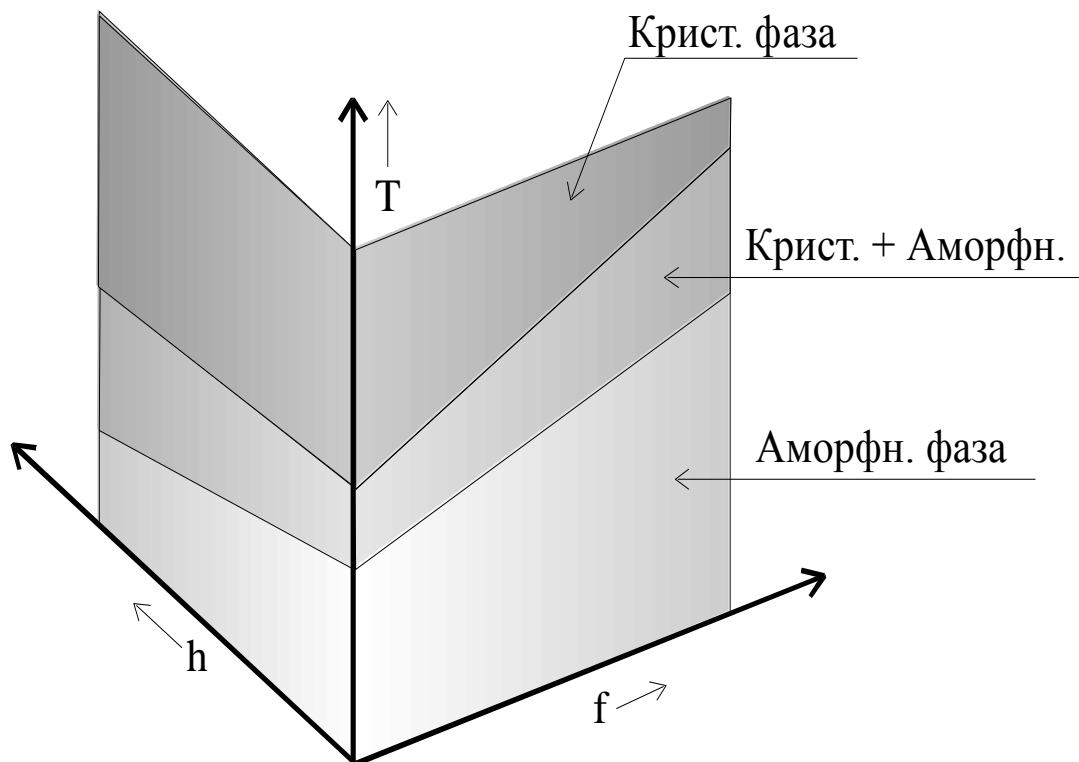


Рисунок 3.10 – Схематичне зображення діаграми, що відображає вплив температури T , товщини шару h і домішкового фактора f на фазовий склад конденсату SnO_2

В даному випадку розмірним фактором виступає товщина конденсованого шару, а в якості домішкового – деяка формальна величина f , що збільшує своє значення як з підвищенням вологості розпилюючого газу, так і з ростом C_{O_2} .

Оскільки зі збільшенням C_{O_2} знижується швидкість розпилення мішені і збільшується ймовірність «забруднення» конденсату присутніми в розпилюючому газі парами води, то в обох випадках зростанню f відповідає збільшення вмісту води в конденсаті.

Висновки до глави 3

1. Показано, що невідтворюваність питомої електропровідності плівок діоксиду олова завтовшки 300 нм, отриманих методом

магнетронного розпилення на постійному струмі, обумовлена зміною поверхні мішені по мірі її розпилення. Зростання потужності магнетрона, в результаті енергетичного впливу, призводить до зміни ступеня переважної орієнтації поверхневого шару і обумовлює формування нижчих субоксидів олова, що збільшує щільність розпилюючого матеріалу і призводить до збіднення приповерхневого шару киснем.

2. Встановлено, що збільшення концентрації кисню в складі розпилюючого газу нівелює негативний енергетичний вплив на мішень зростанням потужності магнетронного розпилення за рахунок відновлення діоксиду олова і зниження швидкості розпилення мішені, за рахунок меншої маси іонів кисню, в порівнянні з масою іонів аргону.

3. Показано, що в плівках діоксиду олова товщиною менше 100 нм, отриманих методом неактивного магнетронного розпилення на постійному струмі, проявляється розмірний ефект кристалізації, що складається в тому, що при досягненні деякої критичної товщини в аморфних шарах відбувається фазова релаксація, що виражається в їх частковій кристалізації, яка носить ймовірнісний характер і є структурним механізмом невідтворюваності питомої електропровідності плівок критичної товщини.

4. З ростом концентрації кисню критична товщина збільшується, а при збільшенні температури осадження – зменшується.

5. Виявлена експериментально наявність максимуму на залежності питомої електропровідності плівок діоксиду олова товщиною 50 нм від концентрації кисню в розпилюючому газі пов'язана з тим, що товщина осаджених шарів знаходиться поблизу критичної товщини.

6. Зі зменшенням потужності магнетрона час конденсації плівок збільшується і процеси кристалізації встигають пройти протягом осадження плівок діоксиду олова товщиною 50 нм, що призводить до зафіксованої експериментально відсутності екстремуму на залежності питомої електропровідності від концентрації кисню в газовій суміші при зниженні потужності до 5 Вт.

7. Вологість розпилюючого газу є істотним технологічним фактором, який стримує процес кристалізації в досліджуваних плівках оксиду олова в процесі осадження по мірі збільшення їх товщини. Селективна стабілізація нерівноважної аморфної фази обумовлена домішково-розмірним фактором.

8. У плівках оксиду олова, отриманих при температурі осадження

250-400°C, виявляється не тільки фаза тетрагонального діоксиду олова, але фази нижчих субоксидів (SnO , Sn_2O_3 , Sn_3O_4), що не дозволяє використовувати їх в якості чутливих елементів газових датчиків, призначених для роботи в хімічно активних середовищах.

9. Встановлено, що відносна кількість субоксидів в плівкових зразках при фіксованій концентрації кисню в складі розпилюючого газу зменшується з ростом температури осадження.

10. Показано, що при отриманні плівок оксиду олова, додавання водяної пари в розпилюючий газ, при інших рівних умовах, перешкоджає утворенню субоксидів в процесі росту шарів. Це пов'язано з тим, що наявність водяної пари гальмує процес кристалізації, і, отже, стримує формування перехідного від аморфного до кристалічного стану, який сприяє синтезу субоксидів олова.

11. Експериментально показано, що для підвищення відтворюваності питомої електропровідності плівок оксиду олова необхідно знижувати електричну потужність магнетрона до 5 Вт, збільшувати вміст кисню в розпилюючому газі на рівні 50% і додавати в розпилюючий газ водяну пару.

ГЛАВА 4

РОЗРОБКА БАЗОВИХ ШАРІВ ДІОКСИДУ ОЛОВА ДЛЯ ГАЗОВИХ ДАТЧИКІВ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВОГО ТИПУ

4.1. Вплив термічно активованих структурних перетворень в плівках діоксиду олова на їх електричні властивості

Обов'язковим технологічним етапом отримання газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу на основі діоксиду олова традиційно являється високотемпературний відпал базових шарів [81]. Тому, для створення фізико-технологічних основ промислової магнетронної технології газових датчиків, в роботі було досліджено вплив структурних процесів, що протікають при проведенні постконденсаційної термообробки плівок SnO_2 , отриманих методом нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі, на їх електричні властивості.

Для проведення дослідження при температурах підкладки 150°C , 250°C і 350°C були осаджені три серії плівкових зразків – S1, S2, S3. Товщина плівок становила 450 нм. Також були виготовлені із плівки зразки серії S4 товщиною 50 нм, які осаджувались при $T_{\text{п}} = 150^\circ\text{C}$.

Кристалічна структура і фазовий склад плівок S1, S2, S3 досліджувались рентгендіфрактометричним методом. Через малу товщину плівок серії S4 і гарної адгезії плівок до ситалу, їх кристалічна структура вивчалася шляхом аналізу результатів електронно-мікроскопічних досліджень зразків свідків, які осідали на відколах NaCl одночасно із зразками серії S4.

Для всіх серій досліджуваних зразків проводився безперервний контроль їх питомої електропровідності при проведенні всіх наступних за конденсацією операцій, включаючи зберігання зразків і їх постконденсаційний відпал на повітрі. Особливістю вимірювань було одночасне використання для реєстрації зміни G цифрового вольтметра (з часом інтегрування сигналу 1с.) та цифрового запам'ятовуючого осцилографа (з часом інтегрування сигналу 0,001 с.), що дозволило одночасно відстежувати повільні і швидкі зміни електропровідності плівок.

Була досліджена динаміка відносної зміни питомої електропровідності (G/G_0) плівок діоксиду олова (рис. 4.1) після їх

вилучення з вакуумної камери. За початкове значення G_0 була прийнята питома електропровідність плівкових зразків через годину після їх вилучення з вакуумної камери.

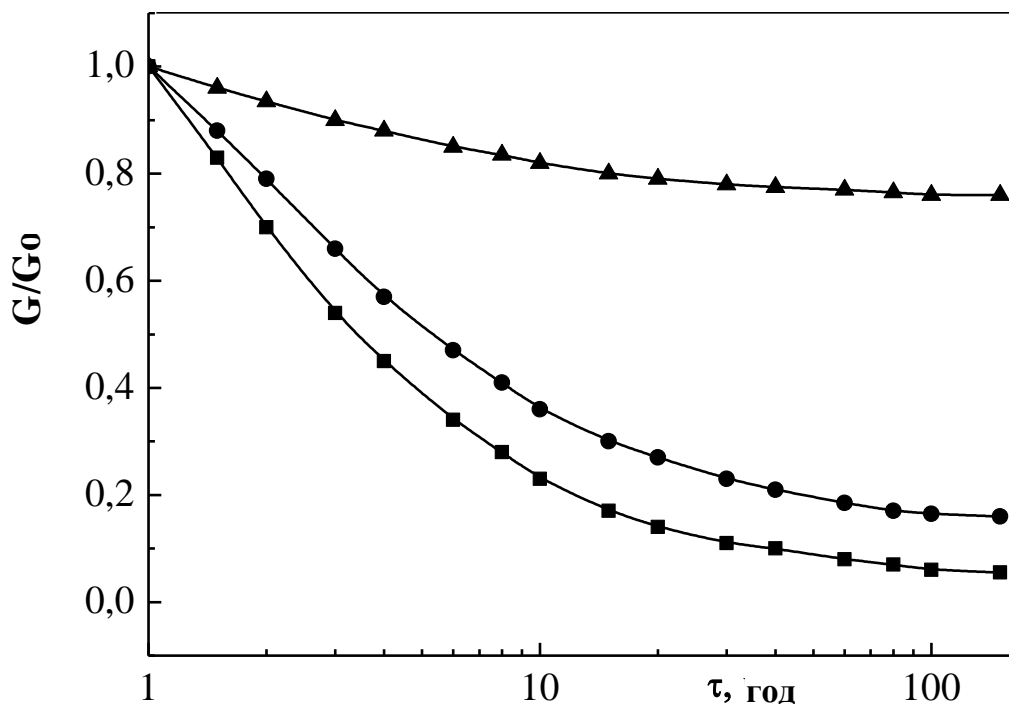


Рисунок 4.1 – Відносна зміна питомої електропровідності G/G_0 плівок діоксиду олова S1, S2, S3 під час «вилежування» зразків на повітрі: ▲ - S3, ■- S2, ●- S1.

Спостережувані зміни питомої електропровідності зразків після їх вилучення з вакуумної камери обумовлені взаємодією плівок SnO_2 з киснем повітря, оскільки конденсація шарів і їх подальше охолодження до кімнатної температури відбувалися при парціальному тиску кисню набагато нижче атмосферного. Зафіксоване експериментально зменшення питомої електропровідності плівок діоксиду олова (див. Рис. 4.1) може бути обумовлено наступними фізичними процесами. Це хемосорбція атомів кисню на поверхні плівки діоксиду олова, яка призводить до збіднення приповерхневого шару напівпровідника основними носіями заряду, та дифузія кисню по межах зерен, що сприяє збільшенню зернограничних потенційних бар'єрів, що призводить до зниження рухливості носіїв заряду [83]. Результати дослідження е.р.с. Холла

отриманих плівок оксиду олова в процесі їх вилежування на повітрі свідчить про те, що домінуючий вплив на зменшення питомої електропровідності надає відповідне зниження концентрації основних носіїв заряду.

При використанні плівок оксиду олова в якості базових шарів газових датчиків, контроль складу газової атмосфери проводиться за величиною зміни питомої електропровідності нагрітого зразка. Тому для отримання відтворюваних і коректних результатів визначення складу газової атмосфери, необхідно мати базові шари, вихідна величина питомої електропровідності яких залишається постійною при робочих температурах газового датчика, які досягають 400°C . Тому для тимчасової і температурної стабілізації вихідної питомої електропровідності отриманих плівок SnO_2 , вони відпалювались на повітрі протягом 1 години при температурі 500°C .

Були проведені рентгендіфрактометричні дослідження плівкових зразків оксиду олова до і після проведення відпалу. Встановлено, що до відпалу зразки серії S1 склалися повністю з аморфної фази. У зразках серії S2 кількість аморфної і кристалічних фаз становило 85% і 15%, відповідно. При цьому кількість кристалічної тетрагональної фази SnO_2 і субоксидів (SnO , Sn_2O_3 , Sn_3O_4) було приблизно рівним. Зразки серії S3 практично повністю склалися з кристалічної тетрагональної фази SnO_2 (субоксидів було не більше 3%). Після відпалу наявність рентгеноаморфної фази в зразках серій S1 і S2 зменшилася приблизно на 20%. Було також встановлено, що кількість субоксидів в зразках серій S2 і S3 зменшилася вдвічі.

Методом електронної мікроскопії було показано, що зразки-свідки плівок S4 є аморфними. При нагріванні електронним променем безпосередньо в колоні електронного мікроскопа вони повністю кристалізуються з розміром кристалітів 2-15 нм. Слід зазначити, що утворення кристалічної фази SnO_2 в цьому випадку супроводжується наявністю субоксидів. Про це свідчить присутність на електроннограмах дифракційних ліній слабкої інтенсивності (менше 10% інтенсивності максимальної лінії), характерних для фаз субоксидів олова. При інтерпретації результатів структурних досліджень плівкових зразків S1, S2 і S4 слід мати на увазі, що ідентифікована методом електронної мікроскопії дрібнокристалічна фаза з розміром кристалітів 2-15 нм методом рентгендіфрактометрії реєструється як рентгеноаморфна. Тому

ми вважаємо, що наявність після відпалу на повітрі при температурі 500°C значної кількості рентгеноаморфної фази в зразках S1 і S2 свідчить про формування дрібнокристалічної фази SnO₂.

Було встановлено, що в процесі постконденсаційного відпалу на повітрі спостерігається зміна питомої електропровідності плівок діоксиду олова. Зміна G/G_0 може бути пов'язана із зафіксованою експериментально після відпалу кристалізацією аморфної фази та зміною співвідношення між фазою діоксиду олова і фазами субоксидів. Зміна електропровідності, пов'язана з цими структурними процесами, має незворотний характер. Крім того, необхідно відзначити, що формування в процесі постконденсаційного відпалу на повітрі дрібнокристалічної фази з розвиненою зерномежевою поверхнею здатне інтенсифікувати процеси адсорбції та десорбції молекул і атомів з навколишнього середовища, які обумовлюють оборотну зміну електропровідності. Оборотна зміна G/G_0 в процесі відпалу може бути обумовлена як зростанням концентрації носіїв заряду всередині мікрочастин, так і зміною їх рухливості в результаті адсорбційно-десорбційних процесів на зерномежевій поверхні мікрочастин.

Зіставлення часових залежностей G/G_0 при проведенні першого і наступного відпалу дозволяє розділити оборотну і необоротну зміну питомої електропровідності. Для цього в процесі проведення відпалу здійснювалось вимірювання питомої електропровідності зразків S1, S2, S3 і S4 (рис. 4.2)..

Аналіз експериментальних результатів показує, що незалежно від температури осадження зразків всі криві характеризуються наявністю максимуму. Вимірювання електропровідності плівок в процесі проведення повторного відпалу (рис. 4.3) показало, що діапазон зміни G/G_0 зменшується на кілька порядків, але екстремальний хід залежностей якісно не змінюється. Це свідчить про те, що екстремальна залежність питомої електропровідності обумовлена оборотним адсорбційно-десорбційним механізмом, що полягає в дії при підвищенні температури двох конкуруючих фізичних процесів.

Термостимульована іонізація поверхневих станів, яка, згідно з літературними даними [154], в даному інтервалі температур переважно зумовлена хемосорбованими гідроксильними групами, призводить до збільшення концентрації основних носіїв заряду і зниження висоти міжзерних потенційних бар'єрів.

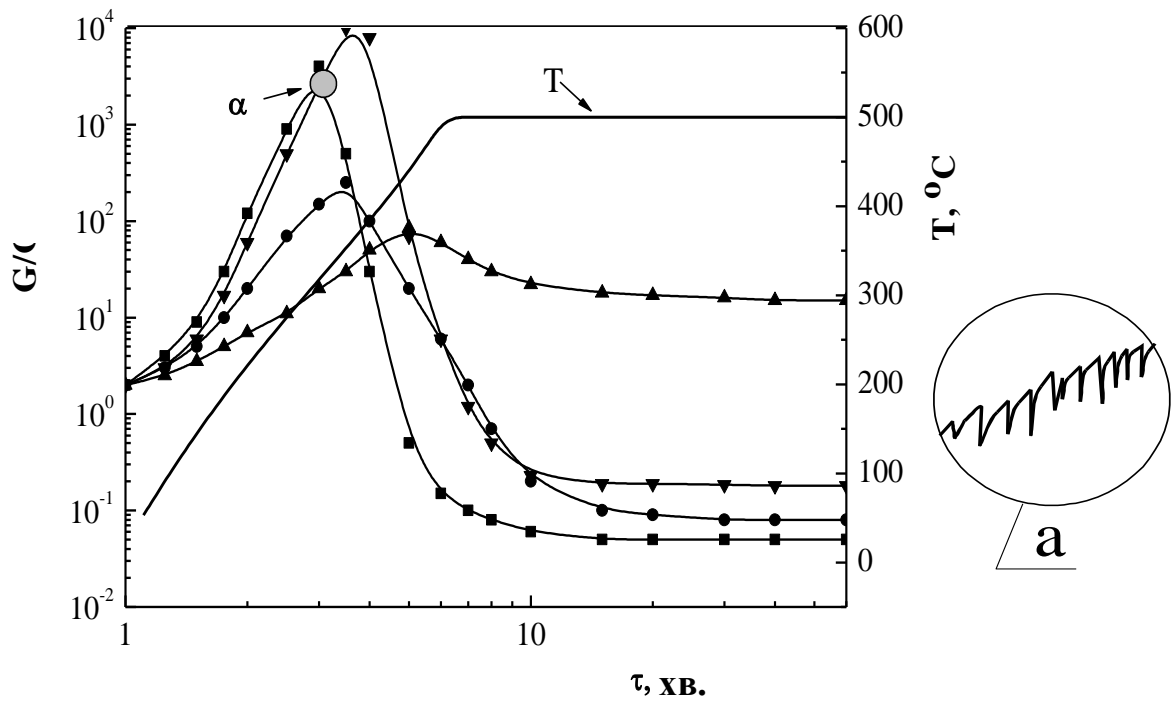


Рисунок 4.2 – Часові розгортки температури відпалу та тимчасові розгортки відносної зміни електропровідності G/G_0 зразків серій S1-S4 в процесі їх відпалу на повітрі: ▼ - S4, ■ - S1, ● - S2, ▲ - S3

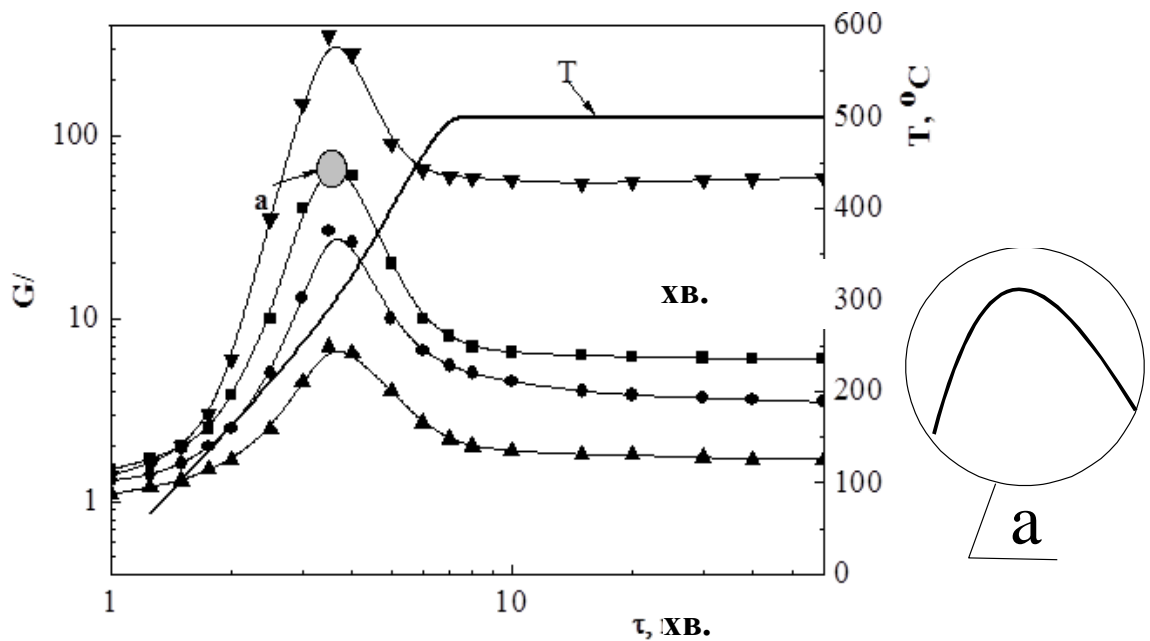


Рисунок 4.3 – Часові розгортки температури відпалу і відносної зміни провідності G/G_0 зразків серій S1-S4 при їх подальших нагрівах: ▼ - S4, ■ - S1, ● - S2, ▲ - S3

Це обумовлює формування експериментально спостережуваної ділянки монотонного зростання питомої електропровідності при зростанні температури в процесі проведення відпалу. Підвищення температури понад 450°C стимулює десорбцію частинок гідроксильних груп [154], що обумовлює формування спостережуваної експериментально ділянки монотонного зниження G/G_0 . Необхідно відзначити, що інтенсивність описаних вище процесів зростає зі збільшенням ступеня розвиненості зерномежевої поверхні плівок діоксиду олова.

Експериментально показано, що в процесі проведення першого відпалу з ростом температури осадження плівок діоксиду олова відбувається зміщення положення максимуму в сторону високих температур (рис. 4.2). Проведені раніше структурні дослідження плівок діоксиду олова свідчать про те, що зростання температури осадження обумовлює збільшення вмісту в них кристалічної фази. Тому зміщення максимумів кривих G/G_0 при проведенні першого відпалу в сторону високих температур обумовлено тим, що мінімальна температура, при якій починаються структурні зміни в зразках, тим вище, чим більше термодинамічно рівноважним (з більшою концентрацією кристалічної фази) є початковий стан плівкових зразків. Звертає на себе увагу той факт, що для аморфних плівок серії S4 товщиною 50 нм кристалізація починається при більш високих температурах, ніж для аналогічних по температурі осадження, але більш товстих зразків серії S1, і обумовлює відповідне зміщення положення максимуму. Більш висока температура кристалізації є проявом стабілізації термодинамічно нерівноважної аморфної фази в тонких плівках, яка обумовлена розмірним фактором [154]. При повторному відпалі всі максимуми відповідають одній і тій же температурі, рівній 275°C (рис. 4.3). Було показано, що з ростом температури осадження плівок оксиду олова відбувається не тільки зміщення, а й зменшення величини максимуму. З нашої точки зору, це обумовлено зниженням рівня розвиненості зерномежевої поверхні дрібнокристалічної фази, яка виникає при кристалізації аморфної фази, внаслідок зменшення вмісту останньої в початковому стані. Такий висновок підтверджується результатами дослідження аморфних плівок серії S4 товщиною 50 нм, які мають найбільшу величину максимуму серед усіх досліджених зразків, як при проведенні першого, так і при проведенні подальшого відпалу (рис. 4.2 і 4.3).

За допомогою осцилографа, що реєстрував швидкоплинні зміни

питомої електропровідності зразків, було виявлено, що залежність G/G_0 від часу термообробки не завжди є плавною. При першому нагріванні зразків серій S1, S2 і S4 зміна G/G_0 поблизу максимумів приймає вигляд ступінчастою лінії, для якої неперіодичні різкі спади протягом менш 0,001 секунд чергуються з плавними підйомами. Це схематично зображено на малюнку 4.2, а. На ділянках, на яких температура при відпалі плівок була менш 250°C або нагрів тривав більше 8 хвилин, описане явище практично не спостерігалось. Воно також не спостерігалось при першому нагріванні зразків серії S3 і при повторних нагрівах зразків всіх серій. Це схематично зображено на рис. 4.3, а. Спостережувані особливості можна пояснити, якщо припустити, що експериментально зафіксована ступенева зміна G є ознакою необоротних локальних змін структурного характеру на фоні оборотного плавного зростання електропровідності, обумовленого термостимульованою іонізацією поверхневих станів. З нашої точки зору, локальні зміни кристалічної структури пов'язані з кристалізацією аморфних областей в процесі нагрівання плівок діоксиду олова. Тому відсутність такої ступеневої зміни електропровідності при температурі менше 250°C можна пояснити недостатньою температурою для зазначених фазових перетворень. А відсутність ступеневої зміни електропровідності при нагріванні понад 8 хвилин обумовлено тим, що в плівках вже вичерпався запас центрів локальних структурних перетворень, усі структурні перетворення відбулися і утворилася стабільна кристалічна фаза. Незворотний характер цих структурних перетворень пояснює відсутність зазначених раніше швидкоплинних малих змін електропровідності при проведенні подальшого відпалу у всьому інтервалі зміни температури. На користь припущення про структурні причини ступеневої зміни електропровідності плівок діоксиду олова при проведенні відпалу свідчать літературні дані про вибуховий характер кристалізації в процесі росту плівок у вакуумі, який призводить до різких стрибків електропровідності [153]. На відміну від описаного в літературі [153], в нашому випадку окремі акти кристалізації в процесі відпалу на повітрі мають більш локальний характер, що знаходить відображення у відносно невеликих скачках електропровідності і великій кількості таких актів. Така відмінність у механізмах кристалізації, мабуть, обумовлена тим, що в процесі відпалу на повітрі досліджуваних нами дрібнокристалічних плівок в насиченні обірваних зв'язків на розвиненій зерномежевій поверхні бере участь велика кількість хемосорбованих домішкових атомів. Це

призводить до зниження вільної енергії областей, що кристалізуються, та перешкоджає швидкому поширенню фронту кристалізації по всьому зразку і призводить до ступінчастого характеру зміни електропровідності. Виявлене явище добре ілюструється особливостями тимчасової розгортки, пропорційного зміні диференційованої провідності сигналу запам'ятовуючого осцилографа, що несе в собі інформацію тільки про швидкоплинні зміни G (рис. 4.4).

Щільність сплесків на розгортці цього сигналу характеризує частоту проходження окремих актів кристалізації, а амплітуда окремого сплеску пропорційна розмірам області, охопленої цим актом. Ці параметри дозволяють якісно судити про відносну інтенсивність процесу кристалізації і візуалізувати динаміку цього процесу для зразків з різним вмістом аморфної та кристалічної фаз. Наведені на рис. 4.4 а, б експериментальні дані також підтверджують, що при збільшенні вмісту аморфної фази в зразках процес кристалізації при нагріванні настає раніше, тобто при більш низькій температурі.

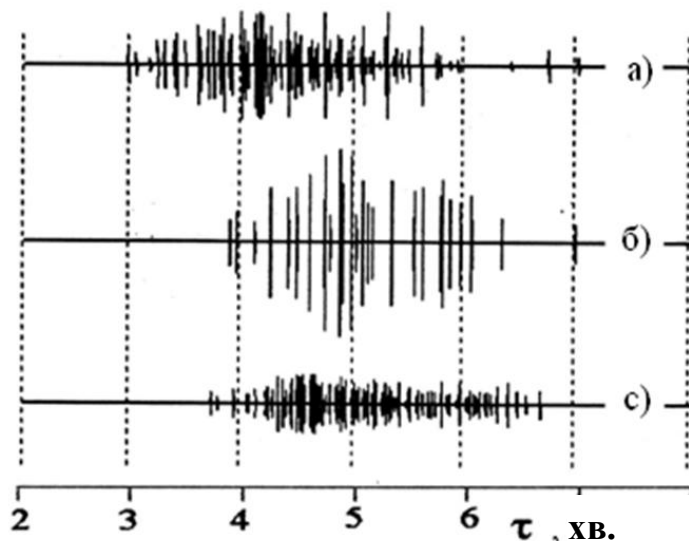


Рисунок 4.4 – Часові розгортки пропорційного змінненню диференційованої провідності сигналу запам'ятовуючого осцилографу при відпалі на повітрі для зразків серій: S1 (а), S2 (б), S3 (в).

Зіставлення рис. 4.4 а, б та рис. 4.4, в свідчить про те, що при нагріванні повністю аморфних плівок діоксиду олова з меншою товщиною,

оскільки нагрів всіх зразків проводився з однаковою швидкістю, то процес їх кристалізації при нагріванні починається при більш високих температурах. Більш висока температура кристалізації нанорозмірних плівок пов'язана з описаним вище розмірним фактором. Зіставлення залежностей а, б, в на рис. 4.4 показує, що при зменшенні частки аморфної фази в плівках оксиду олова, яке обумовлено як збільшенням температури осадження при незмінній товщині, так і зменшенням товщини плівки при незмінній температурі осадження, частота проходження імпульсів знижується. Це можна інтерпретувати як зменшення кількості актів ступінчастої кристалізації аморфних областей при зменшенні їх щільності. Спостережуване при цьому зростання амплітуди імпульсів обумовлено збільшенням розмірів локальних областей аморфної фази.

4.2. Газочутливі властивості плівок SnO_2 , отриманих методом магнетронного розпилення

Як було показано в розділі 3, істотний вплив на кристалічну структуру і фазовий склад плівок SnO_2 , одержуваних методом магнетронного розпилення при фіксованій потужності магнетрона, надають температура підкладки, товщина шару і концентрація кисню в розпилюючому газі. Тому, з метою оптимізації умов отримання базових шарів SnO_2 для газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу, досліджувався вплив цих параметрів на газочутливі властивості плівок діоксиду олова. При осадженні плівок діоксиду олова температура підкладки варіювалася в діапазоні від 150°C до 350°C , концентрація кисню в складі газової суміші від 20% до 100%, товщина плівок змінювалася від 50 нм до 350 нм. Всі зразки були вирощені на підкладках з ситалу при загальному тиску у вакуумній камері 2 Па, напруга на магнетроні складала 200В, струм магнетрона – 50 мА. Атестація газочутливості зразків по відношенню до домішок парів етилового спирту в повітрі проводилася відповідно до методики, описаної в розділі 2.5, після відпалу плівок на повітрі при температурі 500°C протягом 2...10 годин.

Результати проведених досліджень показали, що всі отримані плівкові зразки проявляють газочутливі властивості. Це виражалось в оборотному змінненні їх питомої електропровідності G при зміні концентрації етилового спирту в повітрі (C_{ec}) в інтервалі від 10 ppm до 1000 ppm. Час встановлення стаціонарної електропровідності плівки

діоксиду олова при її взаємодії з газоподібними домішками зменшувався з ростом робочої температури шару (T_f), і при температурі шару 400°C не перевищував 10 секунд. Час релаксації, який представляє собою повернення електропровідності до вихідного стану після припинення дії домішок, також зменшувався із зростанням T_f і не перевищував 60 секунд. При підвищенні C_{ec} до значень вище 5000ppm час релаксації електропровідності плівок діоксиду олова зростав до декількох хвилин, а при $C_{ec} > 10000\text{ ppm}$ спостерігалися необоротні змінення їх питомої електропровідності.

Аналіз отриманих експериментальних даних про залежність G від C_{ec} для зразків, отриманих при різних температурах осадження і різній концентрації кисню в складі розпилюючої суміші (рис. 4.5) показав, що в інтервалі значень C_{ec} , відповідних оборотному зміненню питомої електропровідності плівок SnO_2 , ця залежність описується формулою:

$$\lg G = \lg G_0 + p \cdot \lg(k \cdot C_{ec}), \quad (4.1)$$

де k – коефіцієнт з розмірністю $(\text{ppm})^{-1}$, G_0 – початкова провідність чутливого шару, виміряна при 400°C , p – безрозмірний коефіцієнт.

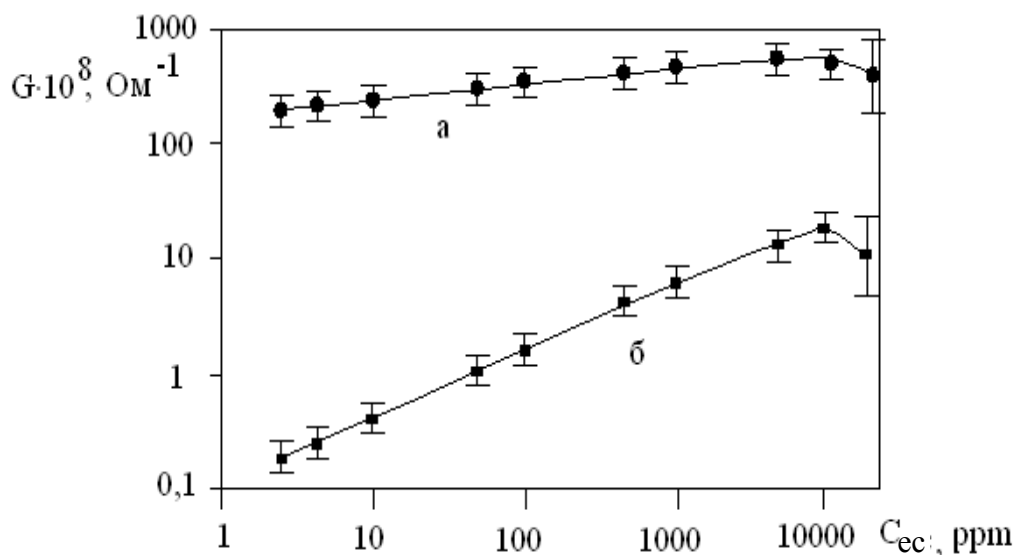


Рисунок 4.5 – Залежність електропровідності G плівок діоксиду олова, отриманих при $C_{O_2} = 20\%$, $T_p = 350^\circ\text{C}$ (а) і $T_p = 150^\circ\text{C}$ (б), від концентрації C_{et} домішки етилового спирту в повітрі

Присутні в цьому виразі початкова питома електропровідність G_0 і параметр p – постійні для кожного зразка величини.

Величина параметру p характеризує ступінь чутливості зразка, оскільки визначає ступінь зміни G по відношенню до G_0 для різних $C_{\text{св}}$. З нашої точки зору, величини G_0 і p є більш інформативними в плані кількісного опису газочутливих властивостей плівок SnO_2 , в порівнянні з вживаною в літературі газочутливістю (S):

$$S = (G - G_0)/G_0. \quad (4.2)$$

Дійсно, відповідно до (4.2) S показує лише відносну зміну питомої електропровідності зразків при значеннях $C_{\text{св}}$. Тому представляється доцільним скористатися експериментальними залежностями параметрів G_0 і p від технологічних умов отримання плівок діоксиду олова. Так, наведена на рисунку 4.6 характерна залежність G_0 і p від $T_{\text{п}}$ показує, що найбільш різке змінення властивостей зразків настає при підвищенні температури осадження плівок вище 300°C .

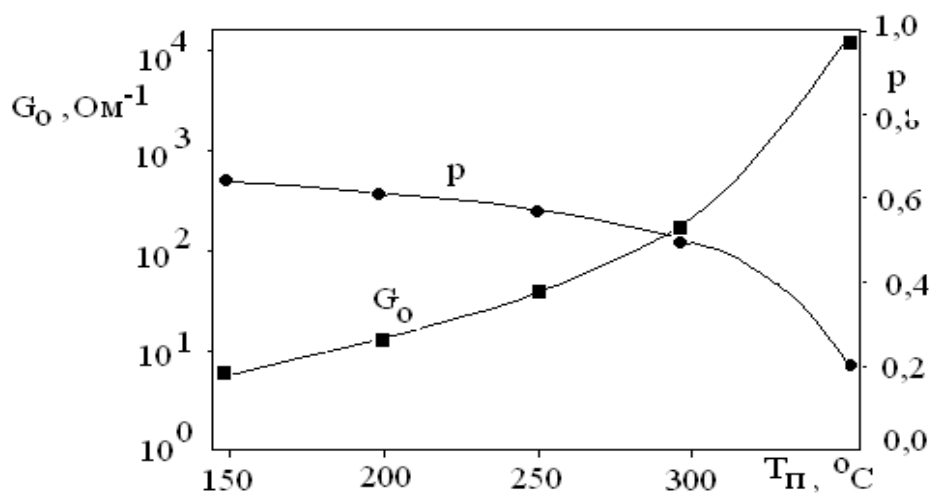


Рисунок 4.6 – Вплив температури осадження на початкову провідність G_0 і параметр p для зразків товщиною 300нм, отриманих при $C_{\text{O}_2} = 20\%$

Як було показано в ході структурних досліджень, саме при таких температурах осадження відбувається плавний перехід механізму

конденсації плівок SnO_2 від «пар - аморфне тіло» до «пар – кристал». Подальший стабілізуючий відпал плівок на повітрі може виявитися недостатнім для повної гомогенізації, і в плівках спостерігається володіючий досить високою стійкістю метастабільний аморфно-кристалічний структурний стан.

Вивчення фізичних механізмів впливу наявності кисню C_{O_2} в розпилюючому газі на газочутливі властивості плівок діоксиду олова ускладнюється тим, що при зміні концентрації кисню у газі, що розпилюється, поряд з можливим безпосереднім прямим впливом на кристалічну структуру плівок діоксиду олова, при зміні C_{O_2} спостерігається зміна швидкості розпилення мішені, що також може призводити до зміни кристалічної структури осаджуваних плівкових шарів. Згідно з літературними даними [154], підвищення вмісту кисню в розпилюючому газі сприяє кристалізації конденсованих плівок діоксиду олова і покращує їх стехіометрію. З іншого боку, при отриманні плівок методом магнетронного розпилення, збільшення C_{O_2} знижує швидкість розпилення мішені і зменшує швидкість росту плівок. В результаті в осаджених плівках може підвищитися вміст домішок, що надходять з атмосфери розпилювального газу. Якщо таким домішком є пари води, це призводить до підвищення критичної товщини кристалізації, і, як наслідок, до формування аморфних плівок. Дійсно, нами було встановлено, що при температурі підкладки 250°C збільшення концентрації кисню в розпилюючому газі з 50% до 100% призводить до зростання критичної товщини $h_{\text{кр}}$ від 50 нм до 100 нм. Усунути ефект зниження швидкості росту плівки підвищенням потужності магнетрона можна, так як при цьому змінюються умови розпилення матеріалу, що вносить додаткову неоднозначність в фізичне трактування отриманих результатів.

Були проведені дослідження впливу вмісту кисню в атмосфері розпилювального газу на газочутливі властивості плівок діоксиду олова товщиною 50 нм, які були отримані при температурі осадження 250°C і потім піддані відпалу протягом 2 годин при температурі 550°C . Аналіз цих даних (рис. 4.7) показав, що підвищення вмісту кисню в атмосфері розпилювального газу призводить до зниження питомої електропровідності плівок діоксиду олова і збільшення їх газочутливі властивостей. Це обумовлено збільшенням у плівках концентрації аморфної фази, яка після відпалу утворює дрібнокристалічну фазу, що має розвинену зерномежеву поверхню, що забезпечує високу газочутливість.

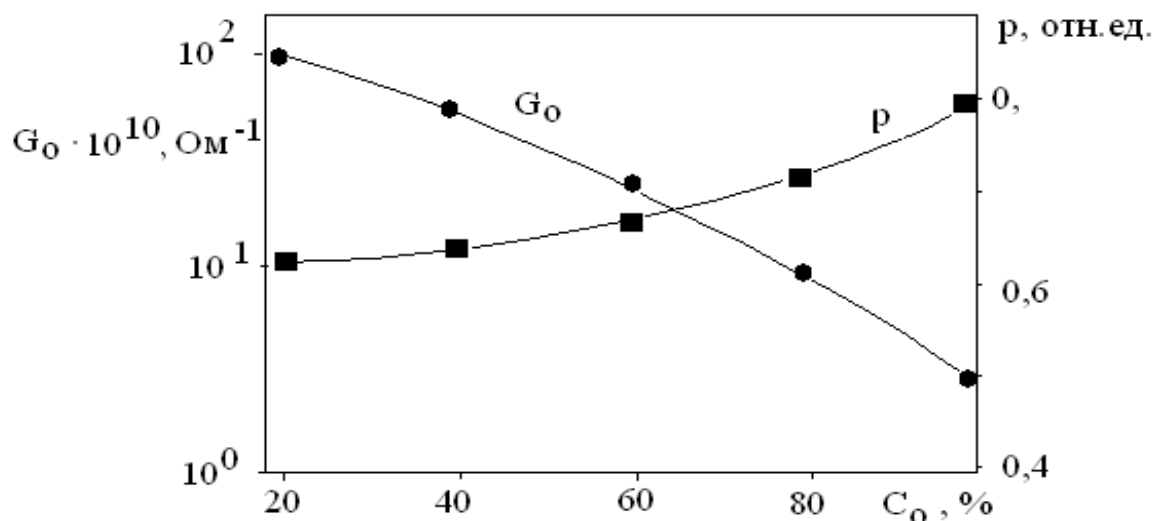


Рисунок 4.7 – Вплив концентрації кисню C_{O_2} в розпилювальному газі на вихідну питому електропровідність G_0 і параметр p для зразків товщиною $h = 90\text{нм}$, отриманих при $T_{\text{п}} = 250^\circ\text{C}$

Досягнення зростаючої плівкою критичної товщини, при якій спостерігається перехід з аморфного стану в кристалічний, може бути зафіксовано по стрибку електропровідності. Контроль електропровідності плівок SnO_2 , який провадився під час їх осадження, показав, що критичні товщини в плівках, одержуваних при температурі осадження 250°C , при збільшенні вмісту кисню в складі розпилювальної суміші від 20% до 50%, збільшуються від 35 нм і до 50 нм. Це пов'язано з тим, що при збільшенні парціального тиску кисню зменшується швидкість осадження плівок, в результаті чого збільшується кількість сорбованих молекул і атомів розпилювального газу і водяної пари на поверхні зростаючих кристалітів. Це перешкоджає зростанню цих кристалітів. Плівки оксиду олова, отримані в атмосфері чистого кисню, по завершенні процесу зростання були аморфними до товщини близько 100 нм.

Кристалізація аморфної фази в плівках відбувається тільки під час наступного відпалу при температурі 500°C протягом 2 годин. При цьому, як було показано при проведенні структурних досліджень, після відпалу дисперсність кристалічних частинок, складових такої плівки, не перевищує 2 нм. Саме тому дослідження залежностей G_0 і p від температури осадження і концентрації кисню в складі газової суміші показали, що найбільш газочутливі шари утворюються в умовах, сприятливих для

формування аморфних конденсатів. Це забезпечує в процесі подальшого відпалу на повітрі утворення дрібнокристалічних структур з розмірами областей когерентного розсіювання, приблизно рівними розміром утворених в процесі росту цих плівок найдрібніших аморфних частинок. Висока газочутливість таких плівкових структур обумовлена їх розвиненою зерномежевою поверхнею.

Дослідження впливу товщини плівок діоксиду олова на їх газочутливість було проведено для зразків товщиною від 20 нм до 450 нм. Цей інтервал охоплює товщини як менше, так і більше критичної товщини, при якій в процесі осадження відбувається кристалізація зростаючої аморфної плівки. Оскільки кристалічна структура плівок товщиною до і після критичної істотно розрізняється, то аналіз впливу товщини на газочутливість проводився для кожної з груп зразків окремо (рис. 4.8). Необхідно відзначити, що на графіках область товщини плівок, в якій спостерігається низька відтворюваність значень G_0 і p , заштрихована.

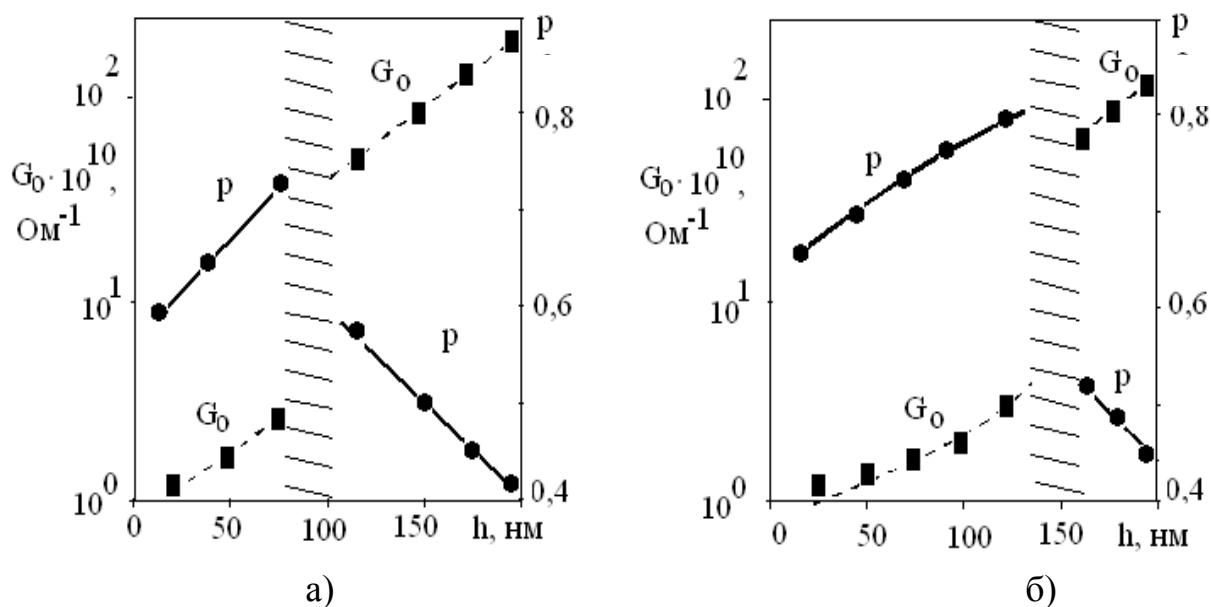


Рисунок 4.8 – Вплив товщини шару h на G_0 і параметр p для відпалених плівок SnO_2 , отриманих при $C_{O_2} = 50\%$, $T_p = 250^\circ\text{C}$: а – в звичайних умовах; б – з додаванням парів води до розпилювального газу.

Плівки діоксиду олова товщиною менше критичної після осадження є повністю аморфними. Ця аморфна фаза кристалізується в процесі

стабілізуючого відпалу на повітрі у дрібнокристалічну. Для зразків цієї групи спостерігається збільшення питомої електропровідності при зростанні товщини шару. При цьому відбувається поліпшення їх газочутливих властивостей. Так, зі збільшенням товщини шару діоксиду олова з 20 нм до 90 нм параметр p зростає від 0,60 до 0,75 (рис. 4.8, а). Для плівок з товщиною вище $h_{кр}$, кристалізація яких відбувається в процесі їх росту, також характерно збільшення поверхневої провідності з ростом товщини шару. Але, на відміну від попереднього випадку, з ростом товщини відбувається погіршення газочутливих властивостей. З нашої точки зору, для зразків цієї групи після досягнення ними критичної товщини і кристалізації подальше зростання плівки супроводжується укрупненням зерна, що призводить до зниження ступеня розвиненості поверхні і, відповідно, до погіршення її газочутливості.

Було виявлено, що в області товщин, близьких до $h_{кр}$, спостерігався значний розкид значень G_0 і p для різних зразків однієї серії. Це обумовлено тим, що при таких товщинах в плівках може відбуватися вибухова часткова кристалізація, ініційована розмірним фактором [155] і включати в себе елемент випадковості. Різна доля аморфної та кристалічної фаз для зразків однакової товщини обумовлює низьку відтворюваність їх газочутливих властивостей.

Оскільки нами було встановлено раніше, що наявність парів води збільшує критичну товщину, то для розширення діапазону товщин плівок SnO_2 , які мають відтворювальну газочутливість, ми додавали до складу розпилюючої суміші пари води. Порівняння залежностей, наведених на малюнках 4.8, а і 4.8, б, свідчить про розширення верхньої межі діапазону відтворюваності від 90 нм до 130 нм. Крім того, експериментально було зафіксовано зменшення розкиду цих значень на ділянці низької відтворюваності.

Встановлений нами зв'язок між структурними і газочутливими властивостями виявила деяку суперечливість вимог, що пред'являються до матеріалу чутливого елемента газових датчиків. З одного боку, нами було показано, що для досягнення високої газочутливості необхідно в початковому стані отримувати дисперсні аморфні шари. З іншого боку датчики не повинні містити субокиси, для чого температура осадження повинна бути не менше $350^{\circ}C$. Тому нами був рекомендований наступний технологічний підхід до формування газочутливих плівок діоксиду олова: спочатку, при температурі осадження $350^{\circ}C$ необхідно отримувати плівку

оксиду олова товщиною 450 нм, а потім, при температурі 150°C, формувати на їх поверхні аморфний прошарок товщиною 50 нм і проводити відпал на повітрі при температурі 500°C протягом 1 години.

4.3. Розробка струмопровідних покриттів для плівкових шарів діоксиду олова газових датчиків адсорбційно-напівпровідникового типу

Одним із завдань, яке необхідно вирішувати при розробці конструкції газового датчика, є формування надійних і низькоомних плівкових струмопровідних контактів до шару діоксиду олова. При цьому необхідно, щоб контакт забезпечував надійність електричного з'єднання при пайці або зварюванні контактної площадки з гнучким провідником. Такий контакт також повинен забезпечувати мінімальний контактний опір, мати гарну адгезію до шару SnO₂. Крім того, необхідно мінімізувати міжфазну взаємодію на кордоні контактуючих шарів, яка в процесі експлуатації може привести до деградації властивостей плівкових матеріалів, що сполучаються.

Зазвичай [156] в якості контактних площадок газових датчиків використовують отримані вакуумною конденсацією шари золота або платини товщиною до декількох мікрон, що, звичайно, здорожує їх конструкцію. Тому, з метою зниження собівартості газових датчиків, були проведені дослідження впливу температури і часу експлуатації на кристалічну структуру плівкових гетеросистем Al/SnO₂.

Плівки діоксиду олова товщиною 450 нм були отримані методом магнетронного реактивного розпилення на підкладці з кераміки при температурі осадження 350°C; потім температура осадження зменшувалася до 150°C і осаджувались плівки товщиною 50 нм. Напруга на магнетроні становила 200 В, струм магнетрона – 50 мА. При температурі 500°C протягом 1 години проводився відпал отриманих плівок. Контактні площадки, що представляють собою плівки алюмінію завтовшки 1-3 мкм, наносилися методом вакуумної конденсації без нагріву підкладки.

Експериментально було встановлено, що контактні площадки з Al допускали приварення до них металевого провідника за допомогою термокомпресійного зварювання і мали добру адгезію до шару SnO₂. Було встановлено, що при температурах відпалу понад 400°C як у вакуумі, так і на повітрі, на поверхні Al шару спостерігається поява частинок з розмірами до 2 мкм, які сильно виділяються за контрастом на РЕМ-

зображенні (рис. 4.9, а). За допомогою рентгенівського мікроаналізатору в місцях найбільшого скупчення цих частинок було виявлено характеристичне випромінювання олова. У той же час на ділянках поверхні, вільних від вищезгаданих частинок, характеристичне випромінювання олова зареєстровано не було, що свідчить про високий вміст олова в утворених частинках. Для шарів діоксиду олова з контактними Al шарами, які відпалювали більше 10 годин при температурі 400°C і вище, такі частинки виявляються також на вільній поверхні чутливого шару SnO₂ поблизу краю Al шару. При подальшому збільшенні часу відпалу кількість частинок на поверхні чутливого шару збільшується, а на поверхні Al шару – зменшується (рис.4.9, б).

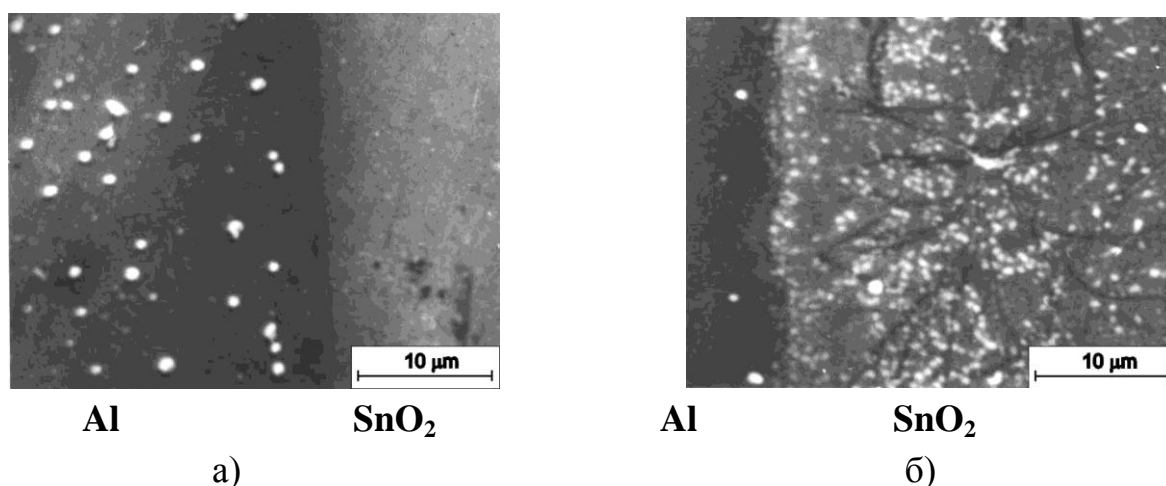


Рисунок 4.9 – Поява частинок, що містять олово на поверхні Al плівок (а) і на поверхні шару SnO₂ (б)

Поряд з виявленням на поверхнях Al шару і плівки SnO₂ частинок, що містять олово, за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень виявляється ще одна структурна особливість. Вона полягає в тому, що на РЕМ-зображеннях, отриманих від поверхні газочутливого шару SnO₂ в місцях скупчення великої кількості зазначених частинок, виявляється своєрідний «гіллястий» візерунок (рис 4.9, б). Цей утворений лініями з більш темним контрастом візерунок свідчить про те, що на відповідних цим лініям ділянках поверхні сталася така зміна електричних властивостей в шарі SnO₂, яка призвела до послаблення його емісійної здатності.

Для з'ясування структурного механізму появи частинок на поверхні Al шару і зміни електричних властивостей діоксиду олова в місцях їх скупчення, були виготовлені і досліджені модельні зразки. З цією метою на шар діоксиду олова товщиною близько 20 нм, отриманий методом магнетронного розпилення на підкладці з NaCl, наносилися шари алюмінію різної товщини (від 3 нм до 30 нм) методом термічного випаровування Al в вакуумі. Отримані таким чином плівкові гетеросистеми, а також контрольний зразок (плівка діоксиду олова без нанесеного Al шару) відділялися від підкладки шляхом розчинення NaCl в дистильованій воді і досліджувалися в електронному мікроскопі до та після прогріву електронним променем.

Електронно-мікроскопічні дослідження свідчать про вихідний аморфний стан шару діоксиду олова в зразках обох типів. Присутність кристалічної фази було виявлено лише в зразках з товщиною Al-шару, що перевищує 10 нм (рис. 4.10). Відсутність кристалічної фази алюмінію в плівкових гетеросистемах з більш тонким шаром алюмінію обумовлено повним окисненням Al внаслідок окисно-відновлювальної реакції між Al і SnO₂ з утворенням аморфного шару Al₂O₃. Якщо ж товщина Al шару перевищує 10 нм, то аморфний шар Al₂O₃, що утворюється на ранніх стадіях конденсації, перешкоджає подальшому окисненню Al, що й обумовлює наявність дрібнокристалічної фази Al в цих зразках. Взаємодія між шарами Al і SnO₂ термодинамічно вигідна [157,158] і продуктами такої твердофазної окислювально-відновлювальної реакції є Al₂O₃ і металеве олово. У нашому випадку шар діоксиду олова є аморфним, що полегшує його збіднення киснем.

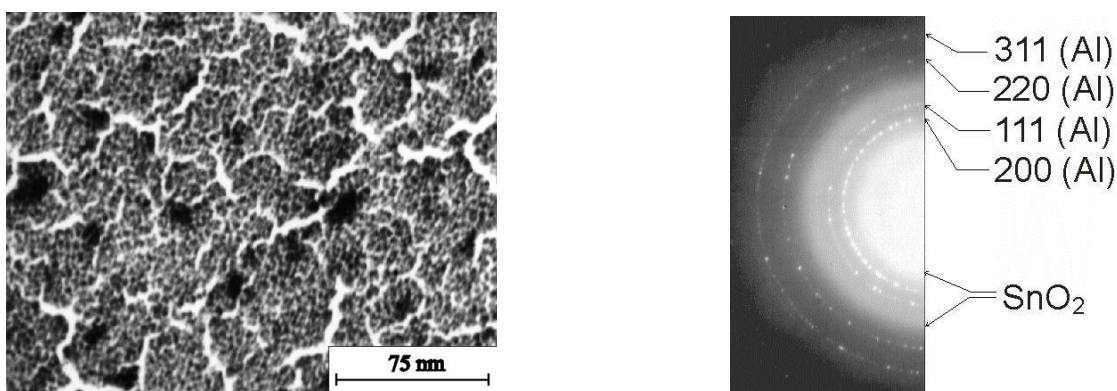


Рисунок 4.10 – Електронно-мікроскопічний знімок і мікродифракція електронів двошарового зразка Al/SnO₂ в початковому стані

Відпал модельних зразків електронним променем безпосередньо в колоні електронного мікроскопа призводить до кристалізації аморфного шару діоксиду олова, що виражається в появі суцільних дифракційних ліній на електроннограмах, що відповідають кристалічній фазі SnO_2 . При цьому в плівкових гетеросистемах Al/SnO_2 відбувається виділення металевого олова у вигляді об'ємних часток з розмірами від 5 нм до 40 нм (рис. 4.11). Формування фази металевого олова підтверджується появою на електроннограмах цих зразків відповідних дифракційних ліній, що складаються з окремих рефлексів. При збільшенні часу відпалу, як в плівці діоксиду олова, так і в плівковій гетеросистемі Al/SnO_2 спостерігається подальша кристалізація аморфної фази SnO_x , про що можна судити по зменшенню інтенсивності гало на електроннограмах.

Було виявлено, що кількість олова, яке виділяється, виявляється менше у зразках з більш тонким Al шаром, тобто процес росту частинок в них припиняється внаслідок меншого ступеню відновлення SnO_2 конденсатом Al меншої товщини.

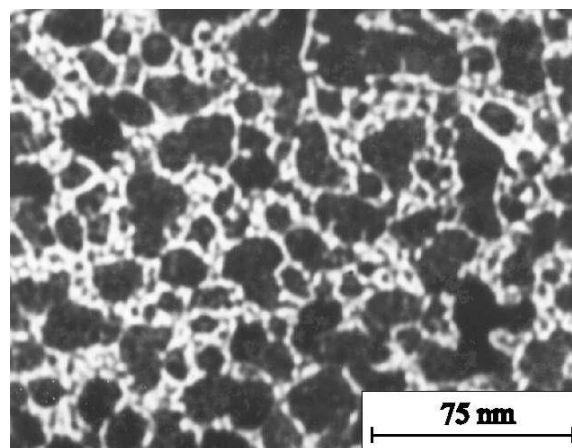


Рисунок 4.11 – Електронно-мікроскопічний знімок плівкової гетеросистеми Al/SnO_2 після відпалу

У зразках з товщиною Al шару більше 10 нм при тривалому прогріванні відбувається збільшення розмірів частинок олова до 500 нм, а кількість їх зменшується, що можна пояснити коалесценцією частинок олова в процесі росту.

Таким чином, механізм появи на поверхні плівкових гетеросистем

Al/SnO₂ частинок олова полягає в наступному. Атоми алюмінію, конденсуючись на поверхні аморфного діоксиду олова, окислюються за рахунок кисню, що частково відновлюється з діоксиду олова. При цьому утворюється аморфний шар Al₂O₃ і прилеглий до нього збіднений по кисню аморфний шар SnO_x (x<2). У процесі кристалізації цього шару, ініційованої підвищенням температури, виникає дрібнокристалічна фаза SnO₂, а надлишкові атоми олова, дифундуючи на поверхню Al шару, утворюють металеві частинки, здатні зливатися в процесі росту.

При температурах понад 400°C з'являються на поверхні шару алюмінію частки олова, які перебуваючи в рідкому стані, можуть мігрувати по його поверхні і, досягнувши краю контактної площадки, потрапляти на поверхню шару SnO₂. Надалі ці рідкі частинки можуть мігрувати вже по поверхні чутливого шару. У цьому випадку найбільш ймовірно, що в результаті взаємодії частинок олова і шару SnO₂ в місцях їхнього зіткнення відбувається локальне зміння структури останнього, яке може являти собою як порушення стехіометрії, так і утворення субоксидів (SnO, Sn₂O₃, Sn₃O₄). Місця локальних змін структури і формують «гіллястий» візерунок, який є набором треків руху частинок олова по поверхні шару SnO₂.

Можливий і, інший механізм зміння кристалічної структури шару SnO₂, обумовлений високою швидкістю поверхневої дифузії атомів алюмінію. В цьому випадку окислювально-відновлювальний процес з утворенням частинок олова має місце безпосередньо на поверхні чутливого шару SnO₂ в результаті його взаємодії з потоком дифундуючих атомів алюмінію, а спостережуваний «гіллястий» візерунок» є зображенням плоских дендритних утворень, що виникли в результаті рекристалізації шару SnO₂, яка стимулюється тепловою енергією, яка виділяється при протіканні окислювально-відновлювальної реакції.

Враховуючи, що виявлена міжфазна взаємодія в плівкових гетеросистемах Al/SnO₂ проявляється при температурах понад 400°C, нами була розроблена і реалізована відповідна конструкція чутливого елемента газового датчика.

Чутливий елемент (рис.4.12, а) являє собою пластину з алюмооксидної кераміки (1) товщиною 0,5 мм з нанесеними на обидві її сторони плівковими шарами. Розміри датчика складають 1x3x25 мм, а його електрична потужність не перевищувала 5 Вт при нагріванні чутливого елемента до 450°C.

Дослідження градієнта температур показало (рис.4.12, б), що температура в області Al/SnO₂ контакту не перевищувала 300 °С при температурі чутливого шару 450 °С.

Випробування розроблених чутливих елементів протягом тривалого часу (сотні годин) не виявили появи частинок олова на поверхні як алюмінієвого шару, так і шару діоксиду олова. Деградація питомої електропровідності фазочутливого шару також не спостерігалась.

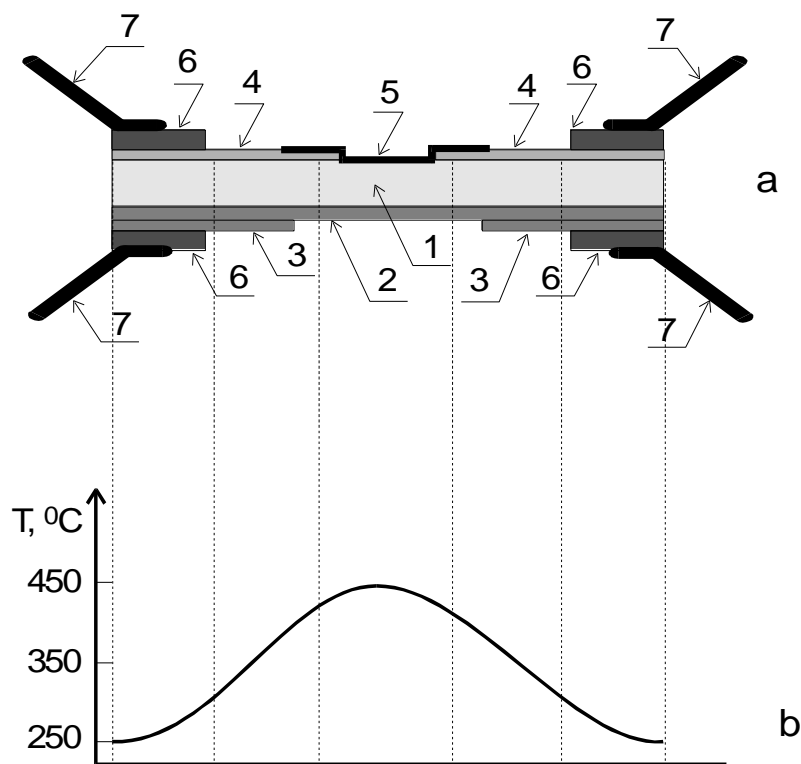


Рисунок 4.12 - Конструкція газового датчика (а) та подовжній розподіл температур (б).

1 – підкладка з алюмооксидної кераміки; 2 – плівковий нагрівач з Cr; 3 – токо-провідні шари з Cr; 4 – струмопровідні негачочутливі шари SnO₂; 5 - газочутливі шари SnO₂; 6 – контактні майданчики з Al; 7– гнучкі провідники з Al.

4.4. Розробка конструкції газового датчика на основі плівкових шарів діоксиду олова

На основі отриманих чутливих елементів в роботі була розроблена і

апробована конструкція газового датчика. В якості вимірювальної головки газового датчика була запропонована збірна механічна конструкція, схематично зображена на рисунку 4.13.

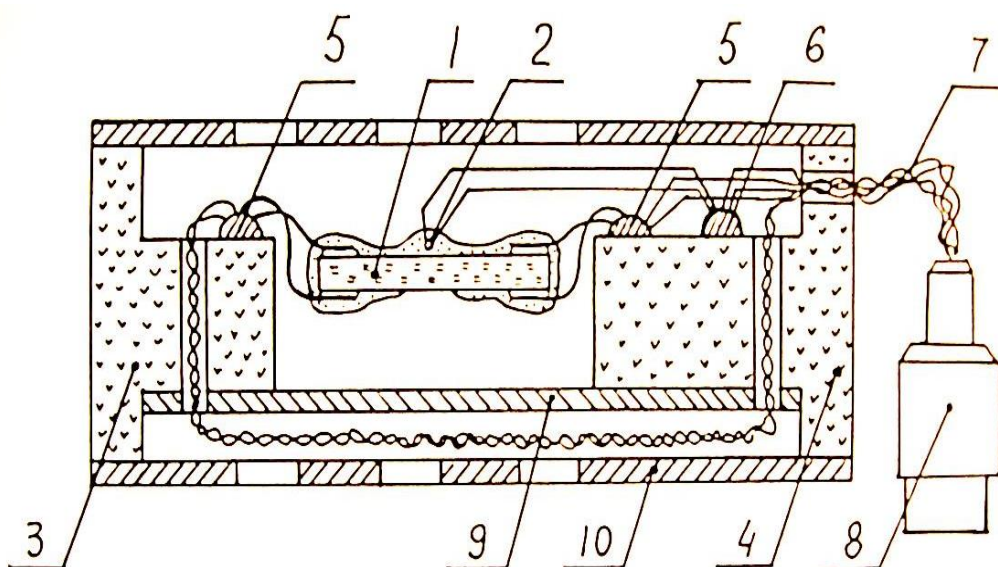


Рисунок 4.13 – Вимірювальна головка газового датчика

Вона складається з чутливого елемента 1 з термопарою 2, двох діелектричних основ із фторопласта 3,4 із закріпленими на них контактними майданчиками 5, 6, підвідних проводів 7, електричного роз'єму 8, металевої пластини 9 і захисного металевого перфорованого корпусу 10. Термопара 2 служить для визначення температури газочутливого елемента датчика. Її гарячий спай приклеєний склоподібним діелектриком до датчика 1 з боку нагрівального елемента. Відводи термопари кріпляться до контактних площадок 6 і далі підключаються цими проводами до роз'єму 8. Для забезпечення електричного зв'язку між контактними майданчиками 5 і роз'ємом 8 застосовується провід типу МГТ у фторопластовій ізоляції. Металева пластина 8 з нержавіючої сталі служить для забезпечення необхідної жорсткості фторопластових основ 3, 4, а також для відображення теплового випромінювання резистивного нагрівача в напрямку до датчика. Корпус 10 вимірювальної головки захищає датчик від механічних впливів.

Загальна електрична блок-схема приладу представлена на рисунку

4.14. Згідно електричної схеми сигнал E_T від 4-го датчика термопари 1 надходить на термопарний підсилювач 4, коефіцієнт підсилення якого дорівнює k_1 . З виходу термопарного підсилювача 4 сигнал надходить на один з входів компаратора 7.

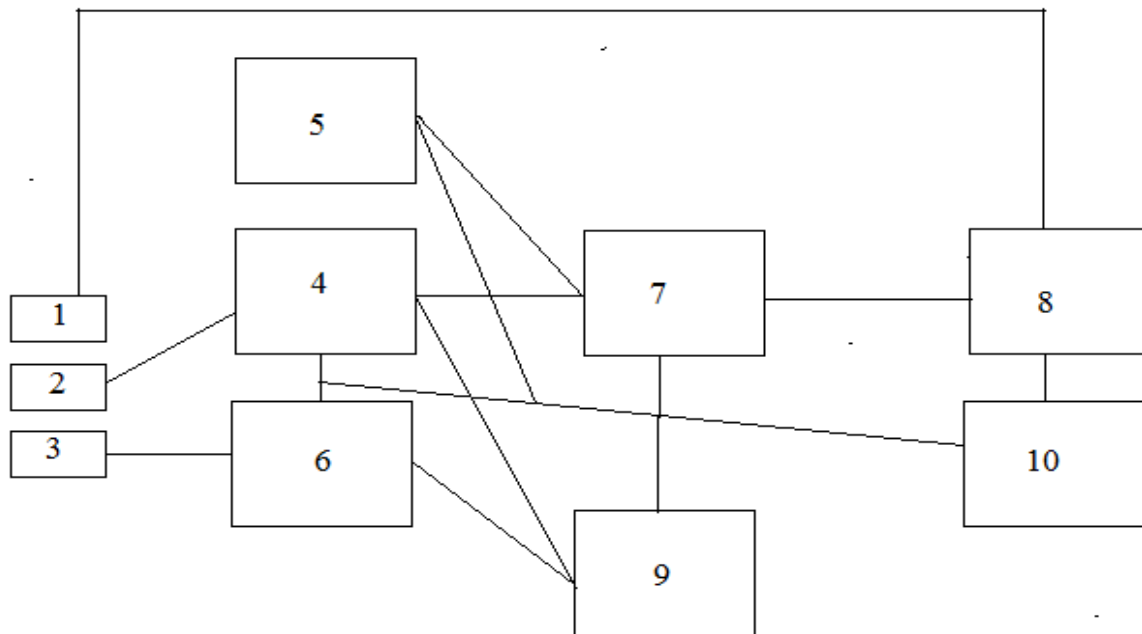


Рисунок 4.14 – Загальна електрична схема газового датчика

На інший вхід компаратора 7 надходить сигнал у вигляді напруги $U_{оп}$ з виходу генератора опорної напруги 5. На виході компаратора 7, який керує роботою електронного ключа 8, вихідний сигнал приймає негативне значення, якщо $E_T \cdot k_1 > U_{оп}$. В цьому випадку електронний ключ 8 замикається, струм через резистивний шар датчика 1 відсікається і, відповідно, розігрів чутливого шару 3 датчика припиняється. Поступово чутливий елемент 3 остигає, зменшується сигнал E_T термопари. Коли починає виконуватися нерівність $E_T \cdot k_1 > U_{оп}$, то сигнал на виході компаратора 7 стає позитивним, електронний ключ 8 відмикається, через резистивний шар 1 починає протікати струм і відбувається розігрів чутливого елемента 3. Таким чином, запропонована електрична схема підтримує значення температури на рівні, при якому виконується умова $E_T \cdot k_1 = U_{оп}$, що забезпечує необхідну стабілізацію робочої температури

чутливого шару.

Блок вимірювання електропровідності 6 призначений для перетворення величини електричної провідності газочутливого шару 3 датчика у відповідну їй величину напруги, зручну для реєстрації в блоці індикації 9. До блока індикації 9 також надходить сигнал E_{T-k_1} з виходу термопарного підсилювача 4, величина якого визначається температурою газочутливого шару 3 датчика, що дозволяє вести контроль за точністю підтримки температури, необхідної для обраного режиму роботи датчика.

Блок живлення забезпечує стабілізованою напругою всі інші блоки приладу. Вхідна напруга блоку живлення становить 17 В, вихідна напруга становлять +15 В і -15 В при струмі до 300 мА. Конструктивно в блок живлення входить модуль опорної напруги +10 В, яка подається в блок вимірювання електропровідності чутливого елемента. Джерело опорної напруги, що використовується, забезпечує відносну похибку не гірше 10^{-3} . Крім того, з блоку живлення в ланцюг живлення електронного ключа 8 надходить регульована напруга 20-80В.

Блок вимірювання електропровідності чутливого шару представляє собою операційний підсилювач, охоплений негативним зворотним зв'язком через один з комутованих ручним перемикачем калібрувальних резисторів і постійно підключений між входом і виходом операційного підсилювача резистора 1 МОм. Описана схема комутації дозволяє отримати шість меж вимірювання електропровідності чутливого шару: (1, 3, 10, 100, 300) $\cdot 10^{-7}$ Ом. Електропровідність вимірюється за величиною струму, що протікає через чутливий шар датчика.

Розроблений макет газового датчика був тестований для використання в системах моніторингу надзвичайних ситуацій на промислових підприємствах хімічного профілю, що займаються виробництвом азотної кислоти (табл. 4.1).

Оскільки при розкладанні азотної кислоти в атмосферу надходить діоксид азоту NO_2 , то в роботі за методикою, описаною в пункті 2.4, за формулою 4.2 визначалася величина газочутливості до цього окислюючого газу.

Для проведення тестування були використані 5 каліброваних балонів, що містять суміш діоксиду азоту з повітрям, в яких концентрація діоксиду азоту становила 11, 21, 43, 645 ppm відповідно. Аналіз таблиці 4.1 показує, що робочі температури, при яких спостерігається максимальна газочутливість, становить 300- 350°C. У цій області температур при

збільшенні концентрації діоксиду азоту від 11 ppm до 645 ppm чутливість зростає від 2,4 до 28,3.

Таблиця 4.1

Залежність електропровідності G і газочутливості S від концентрації C_1 NO_2 при різних температурах роботи датчика (T_p)

$T_p, ^\circ\text{C}$	C_1, ppm	$G \cdot 10^7, \text{Om}$	$S, \text{відн. од.}$
200	11	0,16	0,87
	21	0,05	3,0
250	11	0,54	1,13
	21	0,21	3,3
300	11	1,7	2,29
	21	0,92	5,09
	43	0,32	7,4
	645	0,20	16,0
350	11	4,4	2,4
	21	2,1	6,38
	43	0,75	7,83
	645	0,3	28,3
400	11	4,5	3,2
	21	3,0	5,7
	43	2,5	5,8
	645	0,9	14,6
450	11	3,8	3,86
	23	3,5	5,71
	43	2,7	4,63
	625	1,4	20,4

Висновки до глави 4

1. Експериментально показано, що в плівках оксиду олова, отриманих методом магнетронного розпилення на постійному струмі при температурах осадження 150- 350°C, спостерігається зворотній адсорбційної-десорбційний механізм змінення електропровідності в

процесі відпалу на повітрі при температурі 500°C. При цьому величина діапазону змінення електропровідності залежить від температури осадження плівок, оскільки вона визначає співвідношення між аморфною і кристалічною фазами діоксиду олова і наявність в шарі субоксидів.

2. Встановлено, що відпал плівок діоксиду олова на повітрі при температурі 500°C протягом 1 год призводить до стабілізації електропровідності по відношенню до подальшого відпалу. При цьому відмінність у величині відносного змінення електропровідності в процесі відпалу в плівках, отриманих при різних температурах осадження і мають різну товщину, зберігається.

3. Виявлено два конкуруючих термічно активованих структурних процесів, які впливають на технічні параметри плівкових газових датчиків з чутливим шаром на основі діоксиду олова, отриманих методом магнетронного розпилення на постійному струмі. С одного боку, з підвищенням температури підкладки до 350°C при осадженні плівок оксиду олова товщиною 450 нм підвищується стабільність газових датчиків на їх основі при роботі в агресивних середовищах, оскільки в даних шарах зменшується вміст хімічно нестійких субоксидів, які частково зберігаються після стабілізуючого відпалу на повітрі. З іншого боку, при зменшенні температури осадження до 150°C, в плівках оксиду олова товщиною 450 нм спостерігається збільшення частки аморфної фази, яка при проведенні наступного відпалу кристалізується і формує розвинену зернограничну поверхню з високою газочутливістю.

4. Показано, що в плівках оксиду олова товщиною 50 нм, отриманих при температурі осадження 150°C, при подальшому відпалі на повітрі при температурі 500°C в результаті ступінчастої кристалізації формується дрібнокристалічна фаза з розвиненою поверхнею і високою газочутливістю. При цьому утворюється дрібнокристалічна фаза, яка відрізняється підвищеною температурною стійкістю, що є проявом стабілізації термодинамічно нерівноважної структури в тонких плівках, обумовленої розмірним фактором.

5. Встановлений фізичний механізм невідтворюваності газочутливих властивостей плівок діоксиду олова товщиною не більше 100 нм, який обумовлений фактором випадковості при протіканні в шарах вибуховий кристалізації. При цьому показано, що додаванням парів води в розпилювальний газ дозволяє забезпечити зростання відтворюваності і розширити діапазон товщини плівок діоксиду олова, для яких відсутнє

явище некерованої вибухової кристалізації.

6. В якості активного шару газового резистивного датчика, що поєднує високу газочутливість і відтворюваність зі стабільністю робочих параметрів в агресивних середовищах, пропонується методом магнетронного розпилення при температурі осадження 350°C отримувати плівку оксиду олова товщиною 450 нм, а потім при температурі 150°C формувати на її поверхні аморфний прошарок товщиною 50 нм і проводити відпал на повітрі при температурі 500°C протягом 1 години.

7. Вивчено можливість заміни плівкових контактів з благородних металів до чутливого шару діоксиду олова на алюмінієві. При цьому встановлено, що при температурі вище 400°C в результаті міжфазної взаємодії в плівкових гетеросистемах SnO₂/Al спостерігається взаємодія сполучених шарів з виділенням рідких частинок металевого олова, які знижують газочутливість шару SnO₂.

8. Розроблено конструкцію чутливого елемента газового датчика, в якій передбачено розмежування температур чутливого шару і контактних площадок, що дозволяє використовувати Al в якості матеріалу для плівкових контактних площадок до шарів діоксиду олова.

9. Апробація макета розробленого газового датчика показала, що робочі температури, при яких спостерігається його максимальна чутливість до парів діоксиду азоту, становлять 300- 350°C. У цій області температур при збільшенні концентрації діоксиду азоту від 11 ppm до 645 ppm газочутливість зростає від 2,4 до 28,3, що дозволяє використовувати такі газові датчики в системах екологічного моніторингу підприємств хімічного профілю, що займаються виробництвом азотної кислоти.

ГЛАВА 5

ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНИХ ПРОШАРКІВ ДІОКСИДУ ОЛОВА НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ CdS/CdTe

5.1. Вплив фронтальних електродів ITO і SnO₂:F на ефективність сонячних елементів на основі CdS/CdTe

Були проведені порівняльні дослідження плівкових СЕ на основі CdS/CdTe на скляних підкладках з підшарком ITO і SnO₂:F. Спочатку були виміряні світлові ВАХ (рис. 5.1) СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au, при отриманні яких «хлоридна» обробка проводилася з використанням шарів хлориду кадмію (d_{CdCl_2}) різної товщини.

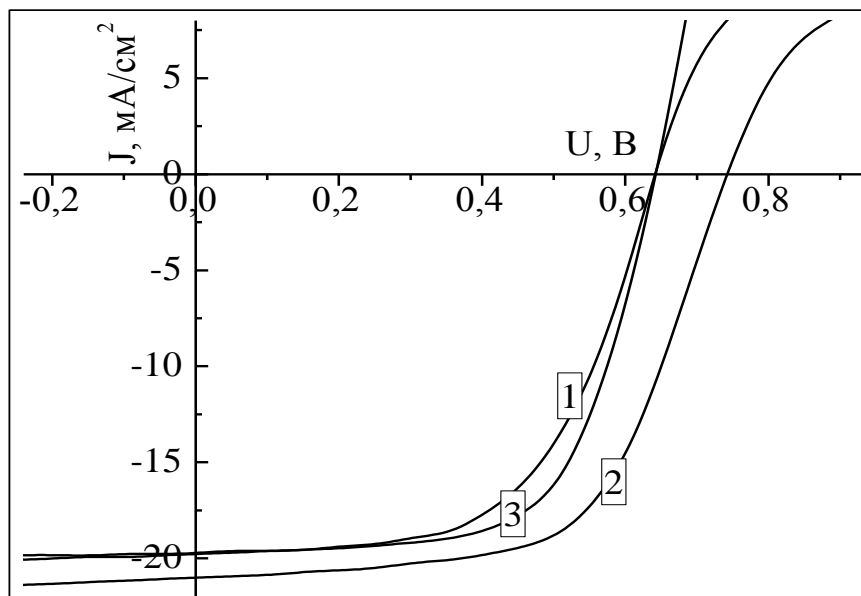


Рисунок 5.1 – Світлові ВАХ СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au:

1 – $d_{\text{CdCl}_2}=0,20$ мкм; 2 – $d_{\text{CdCl}_2}=0,4$ мкм; 3 – $d_{\text{CdCl}_2}=0,6$ мкм

Шляхом аналітичної обробки світлових ВАХ були визначені вихідні параметри і світлові діодні характеристики виготовлених СЕ. При цьому було виділено кілька характерних діапазонів товщини шару хлориду кадмію, які відповідають зміні фізичних механізмів впливу d_{CdCl_2} на ефективність приладових структур η . Ефективність, вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ, які відповідають цим діапазнам, представлені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au і SnO₂:F/CdS/CdTe/Cu/Au

Вихідні параметри і світлові діодні характеристики	ІТО			SnO ₂ :F		
	d _{CdCl2} = 0,20мкм	d _{CdCl2} = 0,40мкм	d _{CdCl2} = 0,60мкм	d _{CdCl2} = 0,40 мкм	d _{CdCl2} = 0,60 мкм	d _{CdCl2} = 0,80 мкм
J _{кз} , мА/см ²	19,8	21,1	19,7	16,9	19,6	19,2
U _{хх} , мВ	640	734	643	758	778	719
FF, от. ед.	0,58	0,62	0,64	0,56	0,64	0,67
η, %	7,4	9,5	8,1	7,2	9,8	9,3
J _ф , мА/см ²	19,9	21.1	19.8	17,5	19,8	19,5
R _п , Ом·см ²	2,8	5.0	3.0	7,2	4,0	3,8
R _ш , Ом·см ²	855	580	624	405	680	556
A, от. ед.	2,8	2,5	2,6	2,3	2,0	2,7
J ₀ , А/см ²	4,4 ·10 ⁻⁷	6,3 ·10 ⁻⁸	5,3 ·10 ⁻⁷	5,7 ·10 ⁻⁸	2,5 ·10 ⁻⁸	4,1 ·10 ⁻⁸

Аналіз таблиці 5.1 показує, що зростання d_{CdCl2} до 0,4 мкм призводить до зростання η до 9,5% в результаті зростання напруги холостого ходу до U_{хх} = 734 мВ, щільності струму короткого замикання до J_{кз} = 21,1 мА/см² і фактора заповнення світлової ВАХ до FF = 0,64. Подальше зростання d_{CdCl2} до 0,6 мкм приводить до зниження ефективності до 8,1% за рахунок зменшення U_{хх} і J_{кз}.

Для аналізу кількісного впливу світлових діодних характеристик на експериментально спостережувану зміну ефективності проводилось математичне моделювання впливу світлових діодних характеристик на теоретичну світлову ВАХ. Для моделювання були обрані світлові діодні характеристики СЕ з d_{CdCl2} = 0,2 мкм і d_{CdCl2} = 0,4 мкм (табл. 5.1). При фіксованому наборі чотирьох світлових діодних характеристик, які були отримані шляхом аналітичної обробки експериментальної світлової ВАХ СЕ з d_{CdCl2} = 0,2 мкм, проводилось моделювання впливу на ефективність зміни у експериментально визначеному діапазоні значень тієї діодної характеристики, що залишилася. Для цього в теоретичний вираз світлової

вольт-амперної характеристики підставлялись значення п'яти світлових діодних характеристик, будувалась теоретична світлова ВАХ і по ній визначалась теоретична ефективність СЕ. Потім операція багаторазово повторювалась для інших наборів світлових діодних характеристик. В результаті ми отримували теоретичну залежність ефективності СЕ від зміни однієї діодної характеристики в обраному інтервалі значень при фіксованих чотирьох інших (див., наприклад, рис. 5.2).

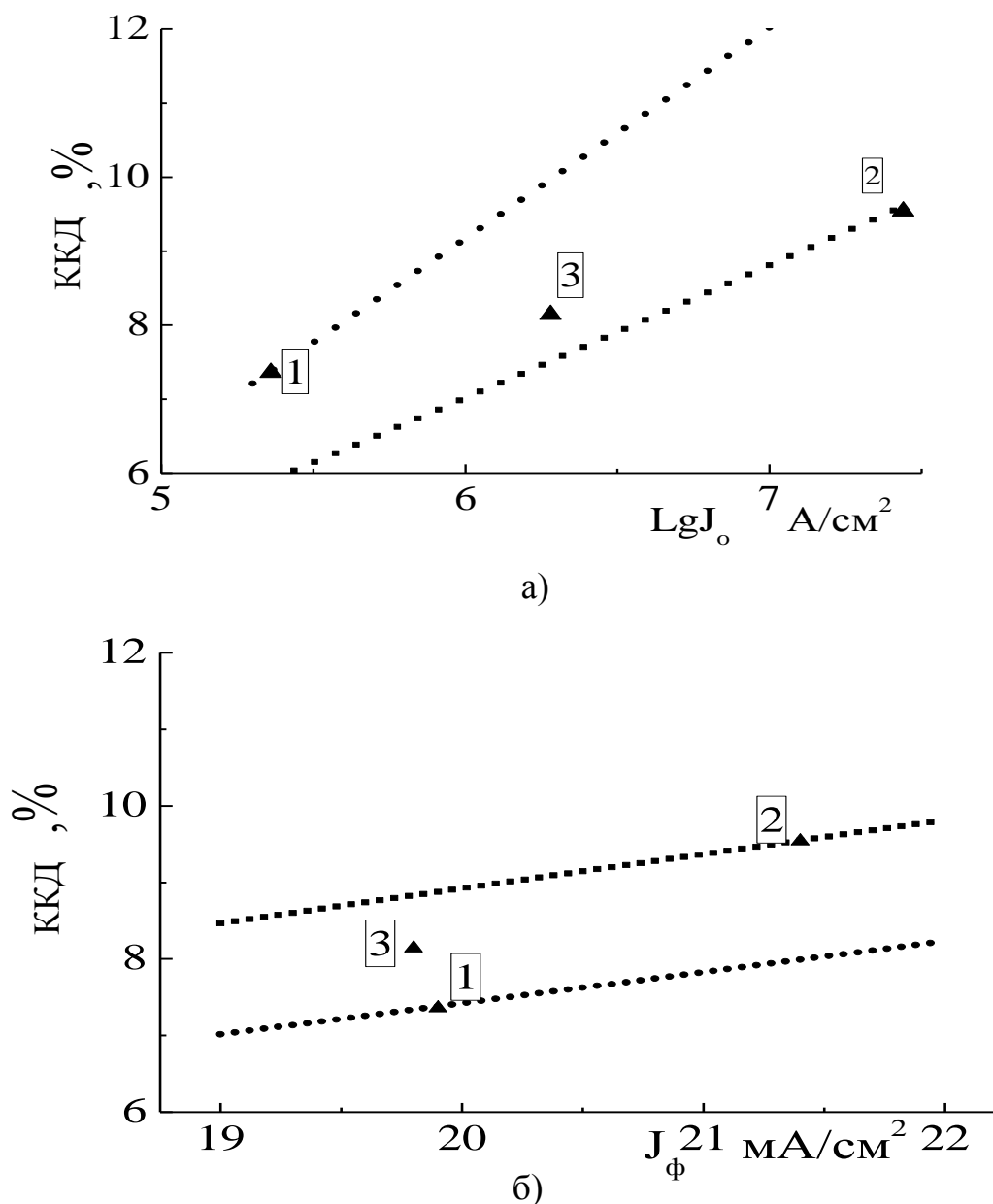


Рисунок 5.2 – Моделювання впливу світлових діодних характеристик на ефективність СЕ ІТО/СdS/СdTe/Сu/Аu:

1 – $d_{\text{CdCl}_2} = 0,2$ мкм; 2 – $d_{\text{CdCl}_2} = 0,4$ мкм; 3 – $d_{\text{CdCl}_2} = 0,6$ мкм.

Було встановлено, що зростання ефективності СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au від $\eta = 7,4\%$ до $\eta = 9,5\%$ при збільшенні товщини хлориду кадмію від $d_{\text{CdCl}_2} = 0,2$ мкм до $d_{\text{CdCl}_2} = 0,4$ мкм обумовлений зниженням щільності діодного струму насичення від $J_0=4,4 \cdot 10^{-7}$ А/см² до $J_0=6,3 \cdot 10^{-8}$ А/см². При цьому зміна інших діодних характеристик не робить істотного впливу на експериментально спостережувану зміну ефективності (наприклад, рис. 5.2, б). Зниження щільності діодного струму насичення свідчить про поліпшення якості сепарувального бар'єру і зростанні часу життя генерованих під дією світла нерівноважних носіїв заряду при збільшенні d_{CdCl_2} до 0,4 мкм. Було показано, що експериментально спостережуване зниження ефективності від $\eta = 9,5\%$ до $\eta = 8,1\%$ при подальшому збільшенні товщини хлориду кадмію від $d_{\text{CdCl}_2} = 0,4$ мкм до $d_{\text{CdCl}_2} = 0,6$ мкм може бути промодельовано зростанням щільності діодного струму насичення від $J_0=6,3 \cdot 10^{-8}$ А/см² до $J_0=5,3 \cdot 10^{-7}$ А/см².

Було досліджено вплив товщини шару хлориду кадмію на вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ SnO₂:F/CdS/CdTe/Cu/Au. Аналітична обробка світлових ВАХ СЕ SnO₂:F/CdS/CdTe/Cu/Au (рис. 5.3, табл. 5.1) показує, що при товщині шару CdCl₂ = 0,6 мкм спостерігається максимальна ефективність на рівні 9,7%.

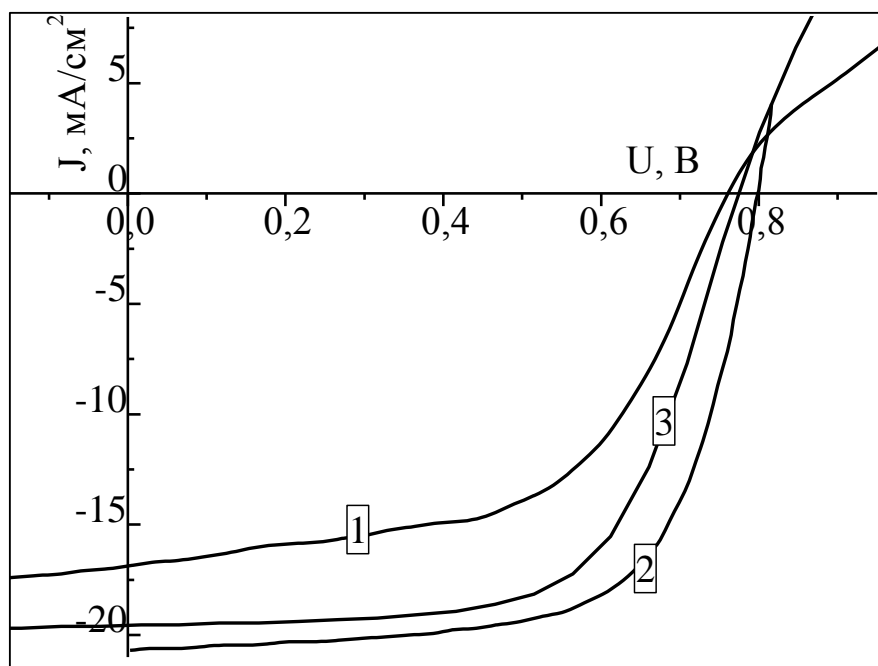


Рисунок 5.3 – Світлові ВАХ СЕ SnO₂:F/CdS/CdTe/Cu/Au:

1 – $d_{\text{CdCl}_2}=0,4$ мкм; 2 – $d_{\text{CdCl}_2}=0,6$ мкм; 3 – $d_{\text{CdCl}_2}=0,8$ мкм

Аналіз таблиці 5.1 показує, що збільшення η до 9,7%, при зростанні товщини шару хлориду кадмію до $d_{\text{CdCl}_2} = 0,6$ мкм, відбувається в результаті зростання всіх вихідних параметрів. Подальше збільшення d_{CdCl_2} до 0,8 мкм приводить до зниження ефективності до $\eta = 9,3\%$ за рахунок зниження всіх вихідних параметрів.

Аналіз кількісного впливу світлових діодних характеристик на експериментально спостережуване змінення ефективності показав, що зростання η при збільшенні d_{CdCl_2} до 0,6 мкм в рівній мірі обумовлений зниженням послідовного опору, зменшенням щільності діодного струму насичення і зростанням щільності фотоструму. Зниження $\eta = 9,3\%$ при зростанні d_{CdCl_2} до 0,8 мкм, згідно з результатами моделювання, обумовлено зростанням J_0 і зменшенням J_ϕ .

Зіставлення вихідних характеристик і світлових діодних параметрів SE ITO/CdS/CdTe/Cu/Au і SnO₂:F/CdS/CdTe/Cu/Au показує, що більша напруга і більший фактор заповнення світлових ВАХ приладових структур з прозорим фронтальним електродом SnO₂:F обумовлені меншими значеннями щільності діодного струму насичення і послідовного опору. У той же час необхідно відзначити, що SE з фронтальним електродом ITO мають велику щільність струму короткого замикання, що обумовлено великим значенням щільності фотоструму.

Самою високотемпературною технологічною операцією при виготовленні плівок SE на основі CdS/CdTe є «хлоридна» обробка, яка передбачає відпал приладових структур на повітрі при температурі 430°C протягом 25 хвилин. Тому в роботі була досліджена кристалічна структура, оптичні та електричні властивості плівок ITO і SnO₂:F до і після відпалу у режимі, який відповідає режиму проведення «хлоридної» обробки.

Було встановлено, що в плівках ITO після проведення «хлоридної» обробки приладової структури CdS/CdTe спостерігається зміна переважної орієнтації з напрямку [001] на напрямок [111], що оцінювалось по зміні співвідношення величин відповідних дифракційних максимумів. Згідно з літературними даними [159, 160] при нестачі кисню формуються плівки ITO, орієнтовані в напрямку [001], а при надлишку – в напрямку [111]. Це обумовлено кількісним співвідношенням між атомами кисню та індію в кристалографічних площинах (002) і (222), які відповідають зазначеним вище кристалографічним напрямкам. Тому зафіксоване експериментально

змінення напрямку переважної орієнтації в досліджуваних нами плівках ІТО є закономірним наслідком їх високотемпературного відпалу на повітрі. Було також встановлено, що відпал на повітрі призводить до розширення дифракційних максимумів, що свідчить про зниження якості кристалічної структури плівок ІТО за рахунок одного або одночасно декількох негативних структурних механізмів: зростання мікрODEформацій, зменшення розмірів областей когерентного розсіювання, збільшення щільності дефектів упаковки і двійників.

Після відпалу на повітрі в плівках ІТО було зафіксовано зростання в кілька разів питомої опору (ρ) з відповідним зростанням поверхневого опору (R_{\square}) (табл. 5.2). Дослідження рухливості носіїв (μ) і концентрації основних носіїв заряду (n) в плівках ІТО до і після відпалу свідчить про те, що спостережуване зниження питомого опору обумовлено зменшенням n (табл.5.2). Зменшення концентрації основних носіїв заряду в плівках ІТО після відпалу на повітрі може бути пов'язано із закономірним зниженням концентрацій вакансій кисню, які є дрібними донорами. Крім того, зниження n може бути обумовлено переходом олова з електрично активного стану (вузли підґратку індію) в електрично активний стан, що обумовлено формуванням в процесі відпалу оксидів олова на розвиненій зерномежевій поверхні плівок ІТО.

Таблиця 5.2

Вплив відпалу на повітрі при температурі 430°C протягом 25 хвилин на оптичні і електричні властивості плівок ІТО і SnO₂:F

Фронтальні електроди	До відпалу		Після відпалу	
	ІТО	SnO ₂ :F	ІТО	SnO ₂ :F
d (нм)	120	380	120	380
μ (см ² /В)	27	34	30	33
n (см ⁻³)	$1,8 \cdot 10^{21}$	$3,9 \cdot 10^{20}$	$6,0 \cdot 10^{20}$	$3,8 \cdot 10^{20}$
ρ (Ом·см)	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
R_{\square} (Ом)	10,8	12,4	29,6	13,1
$T_{450-900}$ (%)	82,8	78,3	86,8	78,5

Дослідження оптичних властивостей плівок ІТО показало, що відпал на повітрі призводить до збільшення середнього коефіцієнту пропускання

плівки на скляній підкладці ($T_{450-900}$) в діапазоні (450-900) нм, який відповідає спектральному інтервалу фоточутливості базових шарів телуриду кадмію. Мабуть, це обумовлено зменшенням концентрації вакансій кисню в плівках при їх відпалі на повітрі.

Змінення електричних і оптичних властивостей (табл. 5.2) плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$ після відпалу на повітрі зафіксовано не було. Це обумовлено хімічною інертністю фтору по відношенню до кисню та, ймовірно, більш низькою концентрацією вакансій кисню в плівках діоксиду олова. Крім того, після відпалу на повітрі змінювань кристалічної структури плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$, також зафіксовані не були. Велика стійкість до відпалу кристалічної структури плівок $\text{SnO}_2:\text{F}$ зумовила отримання більш якісного сепарувального бар'єру в СЕ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$, який характеризується більш низькими значеннями щільності струму діодного насичення, в порівнянні з СЕ $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$. Менше значення послідовного опору СЕ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$ обумовлено меншим поверхневим опором шару $\text{SnO}_2:\text{F}$ після відпалу на повітрі, в порівнянні з відпаленими шарами ІТО (таблиця 5.2) і більшою оптимальною товщиною шару хлориду кадмію при проведенні «хлоридної» обробки, що дозволило більш ефективно пролегувати базовий шар телуриду кадмію.

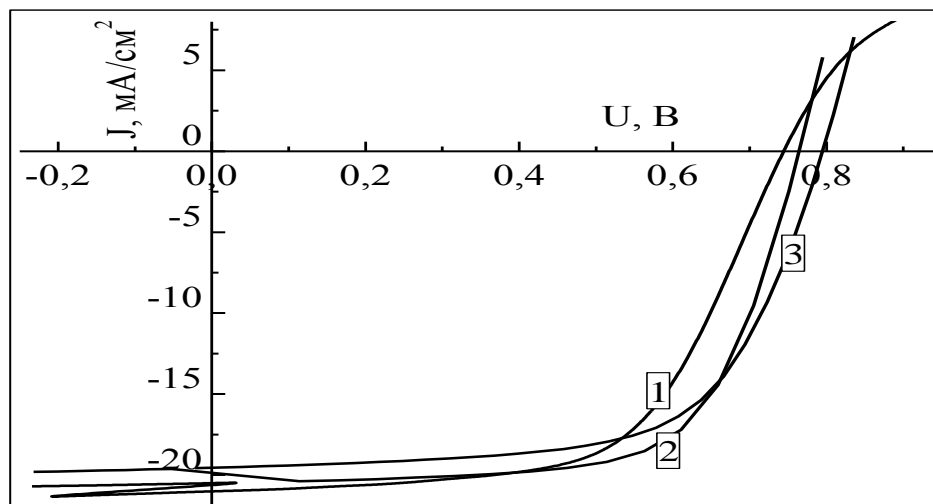
Більше значення щільності фотоструму в СЕ $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$, в порівнянні з СЕ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$ обумовлено великим коефіцієнтом пропускання шарів ІТО, в порівнянні з шарами $\text{SnO}_2:\text{F}$ (табл. 5.2), що забезпечує надходження в базовий шар більшої щільності потоку фотонів.

5.2. Дослідження СЕ $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$, сформованих на скляних підкладках

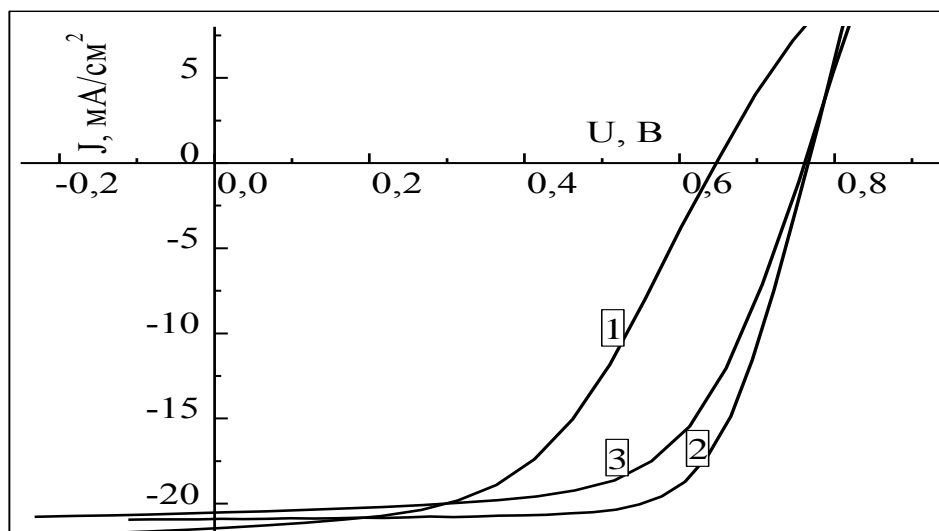
Для об'єднання високої прозорості фронтальних електродів ІТО і стабільності фронтальних електродів $\text{SnO}_2:\text{F}$ для формування СЕ на основі CdS/CdTe були використані двошарові фронтальні електроди ITO/SnO . Товщина хлориду кадмію при проведенні «хлоридної» обробки СЕ $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$ становила 0,6 мкм, що відповідало оптимальним значенням d_{CdCl_2} для СЕ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$.

Аналітична обробка світлових ВАХ (рис. 5.4) показала, що зростання товщини плівок оксиду олова (d_{SnO_2}) в складі двухшарових електродів ITO/SnO_2 до $d_{\text{SnO}_2} = 50\text{нм}$ призводить до зростання ефективності СЕ

ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au до $\eta = 10,5\%$. Було встановлено, що напруга холостого ходу і фактор заповнення світлової ВАХ в СЕ ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au вище, ніж в СЕ з фронтальним електродом ITO, а щільність струму короткого замикання – вище, ніж для СЕ з фронтальним електродом SnO₂:F (табл.5.1 і табл. 5.3).



a)



б)

Рисунок 5.4 – Світлові ВАХ СЕ ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au:

а) $d_{\text{CdS}} = 0,4 \text{ мкм}$: 1– $d_{\text{SnO}_2} = 0 \text{ нм}$; 2– $d_{\text{SnO}_2} = 50 \text{ нм}$ $d_{\text{SnO}_2} = 80 \text{ нм}$; б) 1– $d_{\text{CdS}} = 0,2 \text{ мкм}$; $d_{\text{SnO}_2} = 50 \text{ нм}$; 1– $d_{\text{CdS}} = 0,2 \text{ мкм}$; $d_{\text{SnO}_2} = 80 \text{ нм}$; 3– $d_{\text{CdS}} = 0,2 \text{ мкм}$, $d_{\text{SnO}_2} = 100 \text{ нм}$

Таблиця 5. 3

Вихідні параметри та світлові діодні характеристики СЕ
ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au

Вихідні параметри та світлові діодні характеристики	d _{CdS} =0,4 мкм			d _{CdS} =0,2 мкм		
	d _{SnO₂} =0 нм	d _{SnO₂} =50 нм	d _{SnO₂} =80 нм	d _{SnO₂} =50 нм	d _{SnO₂} =80 нм	d _{SnO₂} =120 нм
J _{кз} , мА/см ²	21,1	20,5	19,6	21,4	20,9	20,5
U _{хх} , мВ	734	761	792	649	765	760
FF, відн. од.	0,62	0,67	0,64	0,52	0,71	0,63
η, %	9,5	10,5	9,9	7,2	11,4	9,9
J _ф , мА/см ²	21,1	20,8	20,3	21,6	21,3	20,7
R _п , Ом·см ²	5,0	2,2	5,4	1,8	2,8	4,2
R _ш , Ом·см ²	580	760	1200	450	800	700
A, відн. од.	2,5	2,3	1,9	2,7	2,1	2,2
J ₀ , А/см ²	6,3 ·10 ⁻⁸	2,7 ·10 ⁻⁸	1,1 ·10 ⁻⁸	4,3 ·10 ⁻⁷	2,5 ·10 ⁻⁸	2,8 ·10 ⁻⁸

Моделювання показує, що зростання ефективності сонячних елементів ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, в порівнянні з СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au обумовлений зниженням щільності діодного струму насичення і зменшенням послідовного опору. Моделювання також показало, що зростання ефективності СЕ ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, в порівнянні з СЕ SnO₂:F/CdS/CdTe/Cu/Au, обумовлений збільшенням щільності фотоструму.

Подальше зростання товщини прошарку діоксиду олова до d_{SnO₂}=80нм призводить до зростання напруги холостого ходу до U_{хх} = 792 мВт, проте при цьому знижуються щільність струму короткого замикання і фактор заповнення світлової ВАХ, що призводить до зниження η до 9,9%. Моделювання показує, що визначальний вплив на зниження ККД надають зниження щільності фотоструму і зростання послідовного опору.

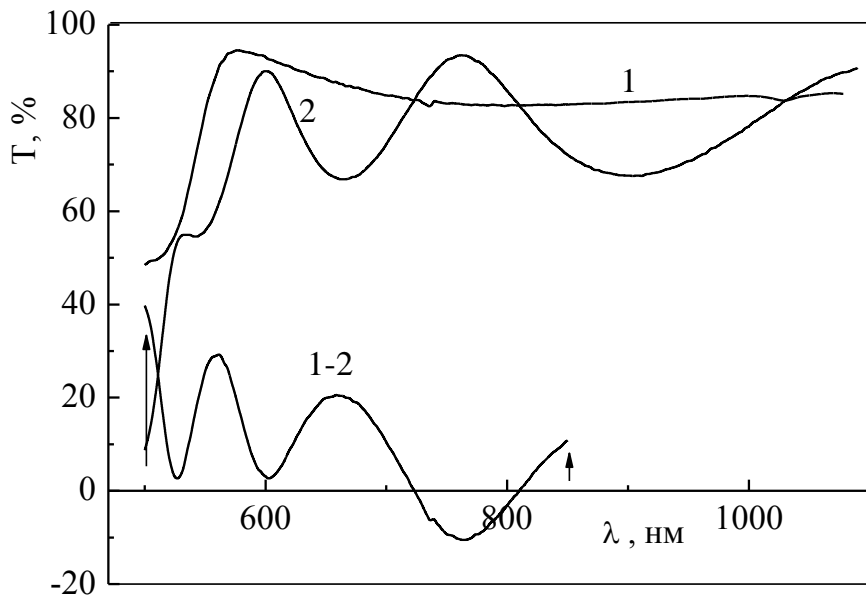
Як було показано в пункті 1.6 літературного огляду, значні втрати фотоструму обумовлені поглинанням світла в шарі сульфїду кадмію. Тому

нами були виготовлені СЕ ІТО/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, у яких товщина шару сульфідів кадмію була знижена з $d_{\text{CdS}} = 0,4$ мкм до $d_{\text{CdS}} = 0,2$ мкм. Товщина шару оксиду олова становила $d_{\text{SnO}_2} = 50$ нм, що відповідало максимальній ефективності СЕ ІТО/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au при $d_{\text{CdS}} = 0,4$ мкм. Зниження товщини шару сульфідів кадмію від 0,4 мкм до 0,2 мкм при товщині шару оксиду олова 50 нм призводить до зростання щільності струму короткого замикання, що обумовлено збільшенням щільності потоку фотонів, що надходять до базового шару, в результаті зареєстрованого експериментально збільшення коефіцієнта пропускання шару сульфідів кадмію в широкому спектральному діапазоні (рис. 5.5, а). Однак при цьому спостерігалось зниження напруги холостого ходу і фактора заповнення, що призводить до зниження ефективності.

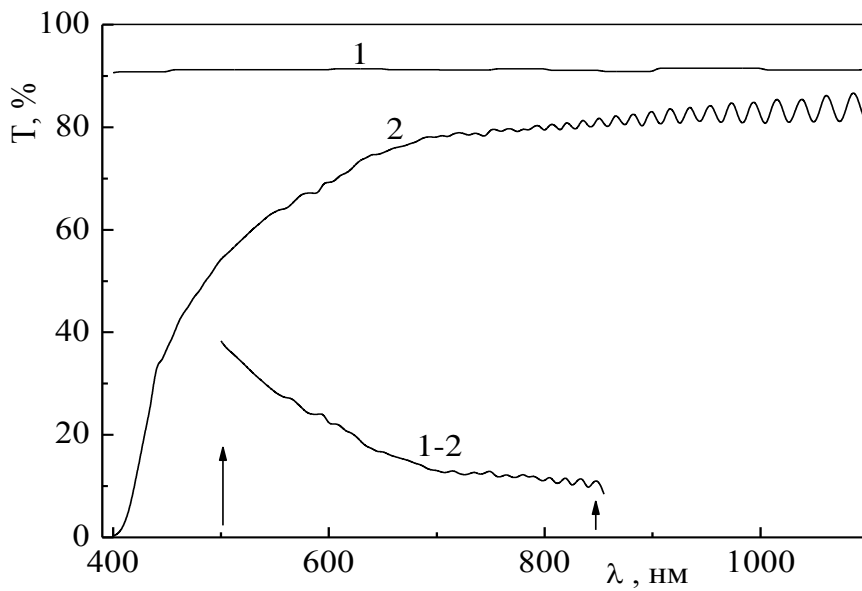
Моделювання показало, що зниження η обумовлено зниженням шунтувального опору і зростанням щільності діодного струму насичення. Ми вважаємо, що зниження ККД при зниженні товщини шару сульфідів кадмію обумовлена шунтуванням основного сепаруючого бар'єру гетеропереходів nІТО-pCdTe, який в силу суттєвої різниці в періодах решітки гетеропартнерів має високу щільність діодного струму насичення і менше шунтувальний опір.

Тому нами при товщині шару сульфідів кадмію 0,2 мкм, для виключення шунтування основного сепарувального бар'єру, була збільшена товщина шару оксиду олова. Було встановлено, що при товщині шару сульфідів кадмію 0,2 мкм збільшення товщини шару оксиду олова до $d_{\text{SnO}_2} = 80$ нм призводить до зростання ефективності до $\eta = 11,4\%$, що обумовлено зростанням напруги холостого ходу і фактора заповнення світлової ВАХ. Спостережувана оптимізація фотоелектричних процесів, згідно з результатами моделювання, обумовлена зростанням шунтувального опору і зниженням щільності діодного струму насичення. Таким чином, зростання товщини шару діоксиду олова до $d_{\text{SnO}_2} = 80$ нм компенсує зниження товщини шару сульфідів кадмію до 0,2 мкм і призводить до зростання ефективності за рахунок збільшення щільності фотоструму і зниження послідовного опору.

При подальшому збільшенні товщини шару діоксиду олова до $d_{\text{SnO}_2} = 100$ нм спостерігається зниження ефективності, що обумовлено зменшенням щільності струму короткого замикання і фактору заповнення світлової ВАХ.



а)



б)

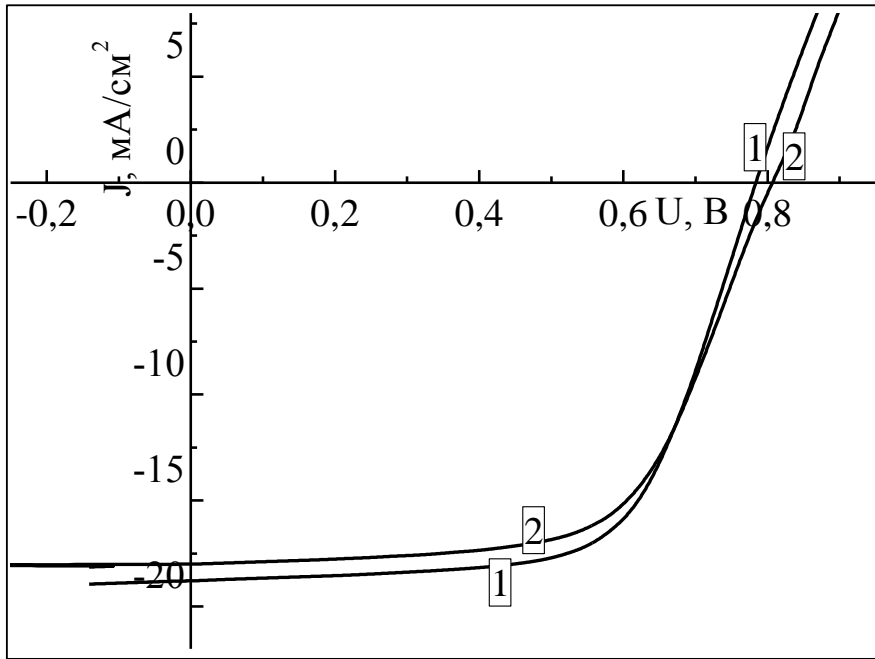
Рисунок 5.5 – Спектральні залежності коефіцієнту пропускання:
 а) плівок CdS: 1 – $d_{\text{CdS}} = 0,2$ мкм; 2 – $d_{\text{CdS}} = 0,4$ мкм;
 б) підкладок: 1 – скляна підкладка; 2 – поліамідна плівка.

Моделювання впливу діодних характеристик на ефективність СЕ показує, що зниження ефективності обумовлено зменшенням щільності фотоструму і зростанням послідовного опору. Необхідно відзначити, що при товщині сульфїду кадмію 0,2 мкм збільшення товщини шару діоксиду олова до $d_{\text{SnO}_2} = 100$ нм не призводить до зростання напруги холостого ходу, на відміну від спостережуваного експериментально зростання цього вихідного параметра для СЕ з товщиною шару сульфїду кадмію 0,4 мкм, при збільшенні товщини шару діоксиду олова до $d_{\text{SnO}_2} = 80$ нм. Таким чином, подальше зниження товщини шару сульфїду кадмію вже не може компенсуватися подальшим зростанням товщини шару діоксиду олова.

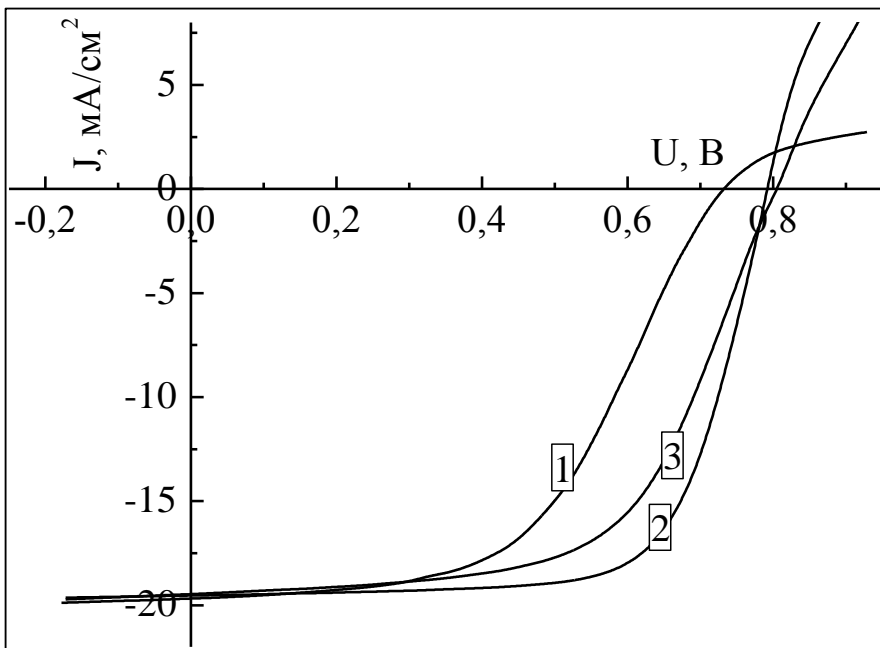
5.3. Дослідження СЕ ІТО/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на гнучких підкладках

Для дослідження впливу прошарків діоксиду олова на ефективність гнучких СЕ були досліджені світлові ВАХ СЕ ІТО/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, які були сформовані на поліамідних плівках. Дослідження вихідних та світлових діодних характеристик СЕ дозволили виділити інтервали товщини шарів оксиду олова, які відповідають зміні фізичних механізмів впливу діелектричного прошарку на ефективність фотоелектричних процесів приладових структур. Типові світлові ВАХ СЕ ІТО/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на гнучких підкладках, наведені на рис. 5.6. Вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ ІТО/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на поліамідних плівках, представлені в таблиці 5.4. Аналітична обробка світлових ВАХ (табл. 5.4) показала, що зміна підкладки призвела до зниження щільності струму короткого замикання, що обумовлено зниженням щільності потоку фотонів, що надходять до базового шару телуриду кадмію в результаті ідентифікованого експериментально зниження коефіцієнту пропускання плівок поліамиду, в порівнянні зі скляною підкладкою в широкому спектральному діапазоні (рис. 5.5, б).

При товщині шару CdS 0,4 мкм зростання товщини шару діоксиду олова (d_{SnO_2}) в складі двошарових електродів ІТО/SnO₂ до $d_{\text{SnO}_2} = 50$ нм, на відміну від приладових структур, сформованих на скляних підкладках, призводить до зниження ефективності СЕ. Це обумовлено зниженням щільності фотоструму через закономірне зменшення коефіцієнту пропускання шару діоксиду олова в процесі зростання його товщини.



a)



б)

Рисунок 5.6 – Світлові ВАХ СЕ ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au на поліамідній плівці:

а) $d_{\text{CdS}} = 0,4 \mu\text{м}$: 1– $d_{\text{SnO}_2} = 0 \text{ нм}$; 2– $d_{\text{SnO}_2} = 50 \text{ нм}$;

б) $d_{\text{CdS}} = 0,2 \mu\text{м}$: 1– $d_{\text{SnO}_2} = 50 \text{ нм}$, 2– $d_{\text{SnO}_2} = 80 \text{ нм}$

Для збільшення щільності потоку фотоструму, що надходять до базового шару телуриду кадмію, нами була виготовлені гнучкі СЕ ІТО/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, у яких товщину шару сульфід кадмію було знижено від $d_{CdS} = 0,4$ мкм до $d_{CdS} = 0,2$ мкм. Товщина шару діоксиду олова становила $d_{SnO_2}=50$ нм. Зниження товщини шару сульфід кадмію при товщині шару діоксиду олова 50 нм призводить до зростання ККД до 10,8%. При цьому напруга холостого ходу збільшується до $U_{xx} = 792$ мВ, фактор заповнення світлової ВАХ зростає до $FF = 0,70$, а щільність струму короткого замикання знижується до $J_{K3} = 19,5$ мА/см².

Таблиця 5.4

Вихідні параметри та світлові діодні характеристики СЕ ІТО/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на поліамідних підкладках (2)

Вихідні параметри та світлові діодні характеристики	$d_{CdS}=0,4$ мкм		$d_{CdS}=0,2$ мкм		
	$d_{SnO_2}=0$ нм	$d_{SnO_2}=50$ нм	$d_{SnO_2}=0$ нм	$d_{SnO_2}=50$ нм	$d_{SnO_2}=80$ нм
J_{K3} , мА/см ²	18,8	18,0	19,8	19,5	19,0
U_{xx} , мВ	784	808	735	792	802
FF, відн. од .	0,65	0,63	0,52	0,70	0,60
η , %	9,6	9,2	7,4	10,8	9,2
J_{Φ} , мА/см ²	19,0	18,3	20,2	19,6	19,2
R_{II} , Ом·см ²	2,5	3,2	1,5	2,1	2,3
R_{III} , Ом·см ²	900	1400	600	1100	1300
A, відн. од.	2,0	1,7	2,5	1,9	1,8
J_0 , А/см ²	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$

Згідно з результатами математичного моделювання кількісний вплив світлових діодних характеристик на ефективність зростання η обумовлено збільшенням шунтувального опору до $R_{ш} = 1100$ Ом·см² та зменшенням щільності діодного струму насичення до $J_0=1,5 \cdot 10^{-8}$ А/см². Подальше зростання товщини шару діоксиду олова приводить до зменшення ефективності. Результати моделювання показали, що це обумовлено тим, що позитивний вплив на ККД триваючого зростання шунтувального опору

і зниження щільності діодного струму насичення перестає компенсувати негативний вплив на ККД зменшення щільності фотоструму.

Проведені дослідження вихідних параметрів і світлових діодних характеристик були доповнені дослідженнями спектральних залежностей коефіцієнтів квантових ефективностей характерних СЕ (рис. 5.7 і 5.8). Було експериментально встановлено, що інтервал fotocутливості сонячних елементів ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на скляних підкладках, становить 300-900 нм (рис. 5.7, а).

З ростом товщини шару діоксиду олова до 80 нм спостерігається зростання fotocутливості в спектральному інтервалі 300-500 нм і зниження fotocутливості в спектральному інтервалі 500-900 нм (рис. 5.7, б). Оскільки зі зменшенням довжини хвилі зменшується глибина поглинання світла, то зростання вкладу у фотовідгук в спектральному діапазоні 300-400 нм свідчить про зниження поверхневої рекомбінації при збільшенні товщини шару діоксиду олова до 80 нм. Про це також свідчить спостережуване зростання шунтувального опору і зменшення щільності діодного струму насичення. Подальше зростання товщини призводить до зниження fotocутливості у всьому спектральному діапазоні fotocутливості 300-800 нм (рис 5.7, в).

На відміну від приладових структур на скляних підкладках, спектральний інтервал fotocутливості СЕ ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на поліамідних плівках, становить 400-900 нм (рис. 5.8). З ростом товщини шару діоксиду олова спостерігається зниження fotocутливості у всьому спектральному діапазоні fotocутливості. Оптичні дослідження спектрів пропускання скляної підкладки, поліамідної плівки і сульфїду кадмію (рис. 5.5) свідчать про те, що зміщення короткохвильового кордону fotocутливості гнучких СЕ в довгохвильову область обумовлено відсутністю пропускання поліамідної плівки в спектральному інтервалі 300-400 нм.

Таким чином, більш низький коефіцієнт пропускання поліамідної плівки в спектральному інтервалі 400-900 нм призводить до експериментально спостережуваного зниження щільності струму короткого замикання гнучких СЕ на основі CdS/CdTe. У той же час такі гнучкі СЕ мають великі значення шунтувального опору і менші щільності діодного струму насичення, що, з нашої точки зору, пов'язано з переходом від скляної підкладки на поліамідну плівку.

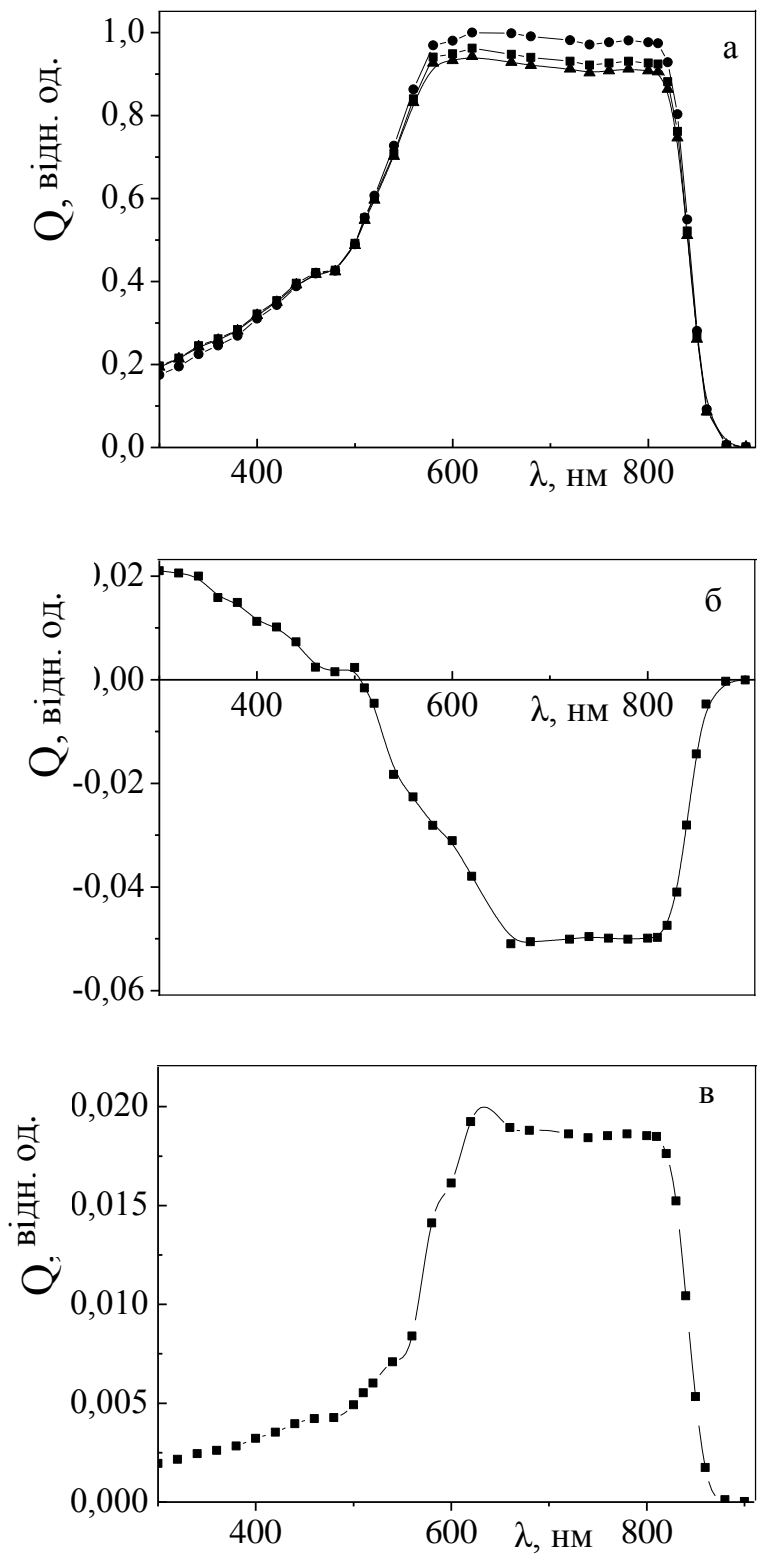


Рисунок 5.7 – Спектральні залежності коефіцієнту квантової ефективності:
 а) $Q(\lambda)$ SE ITO/ SnO_2 / $\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$, сформованих на скляних підкладках
 \diamond – $d_{\text{SnO}_2}=50$ нм, \blacksquare – $d_{\text{SnO}_2}=80$ нм, \blacktriangledown – $d_{\text{SnO}_2}=120$ нм;
 б) $Q(\lambda)_{d_{\text{SnO}_2}=80 \text{ нм}} - Q(\lambda)_{d_{\text{SnO}_2}=50 \text{ нм}}$; B) $Q(\lambda)_{d_{\text{SnO}_2}=80 \text{ нм}} - Q(\lambda)_{d_{\text{SnO}_2}=120 \text{ нм}}$

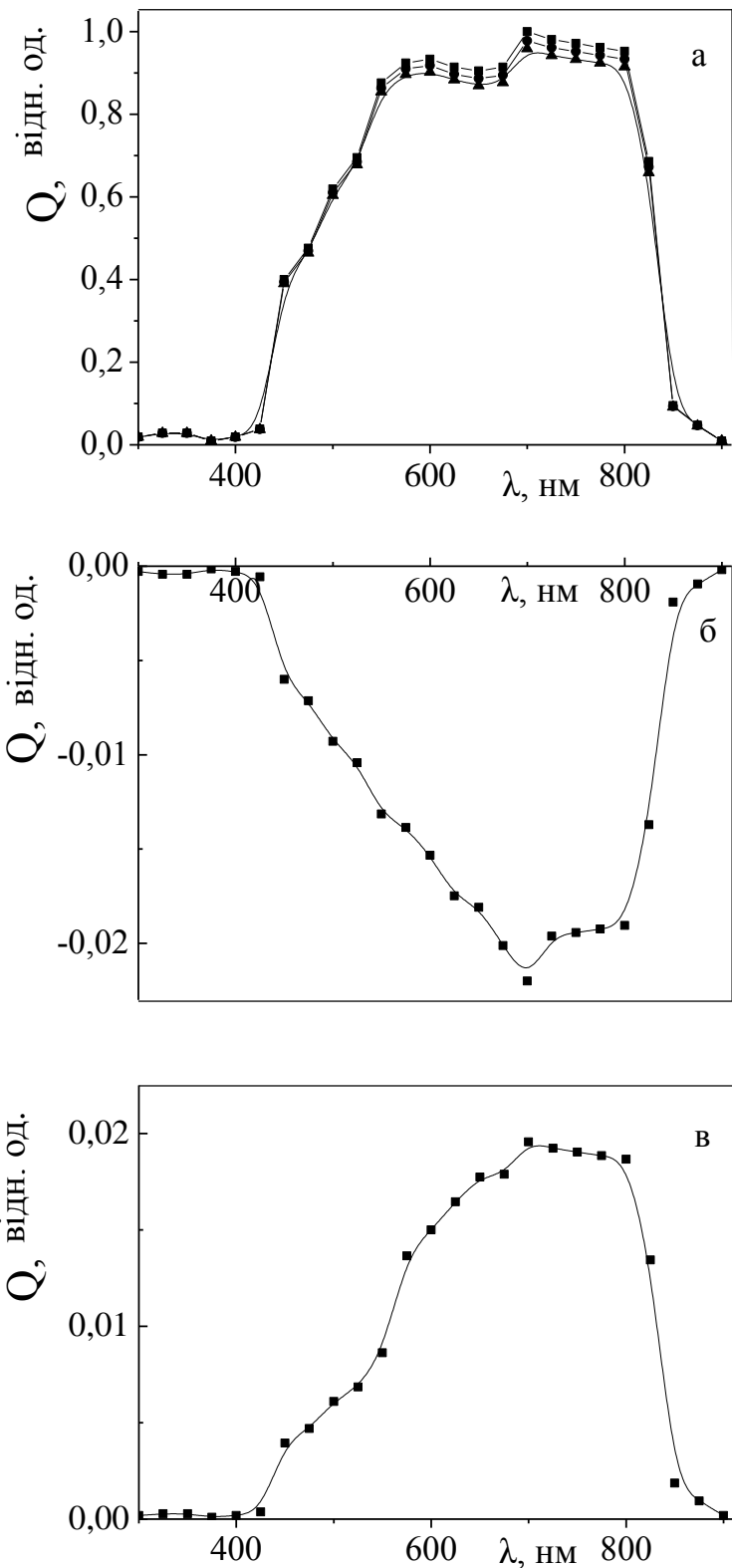


Рисунок 5.8 – Спектральні залежності коефіцієнту квантової ефективності: а) $Q(\lambda)$ СЕ ІТО/ SnO_2 / CdS / CdTe / Cu / Au , сформованих на гнучких підкладках: \blacklozenge – $d_{\text{SnO}_2}=0$ нм; \blacksquare – $d_{\text{SnO}_2}=50$ нм; \blacktriangledown – $d_{\text{SnO}_2}=80$ нм;

б) $Q(\lambda)_{d_{\text{SnO}_2}=50 \text{ нм}} - Q(\lambda)_{d_{\text{SnO}_2}=0 \text{ нм}}$; B) $Q(\lambda)_{d_{\text{SnO}_2}=50 \text{ нм}} - Q(\lambda)_{d_{\text{SnO}_2}=80 \text{ нм}}$

Пошаровий елементний аналіз гетеросистем ITO/CdS/CdTe/Cu/Au (рис. 5.9, а), сформованих нами на скляних підкладках, свідчить про значну концентрацію Na в базових шарах CdTe.

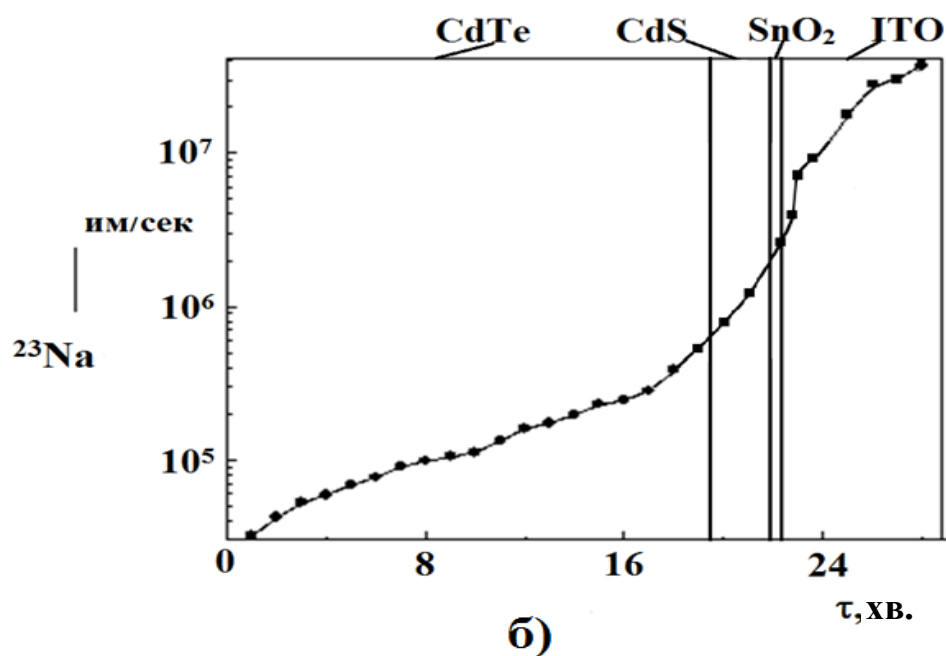
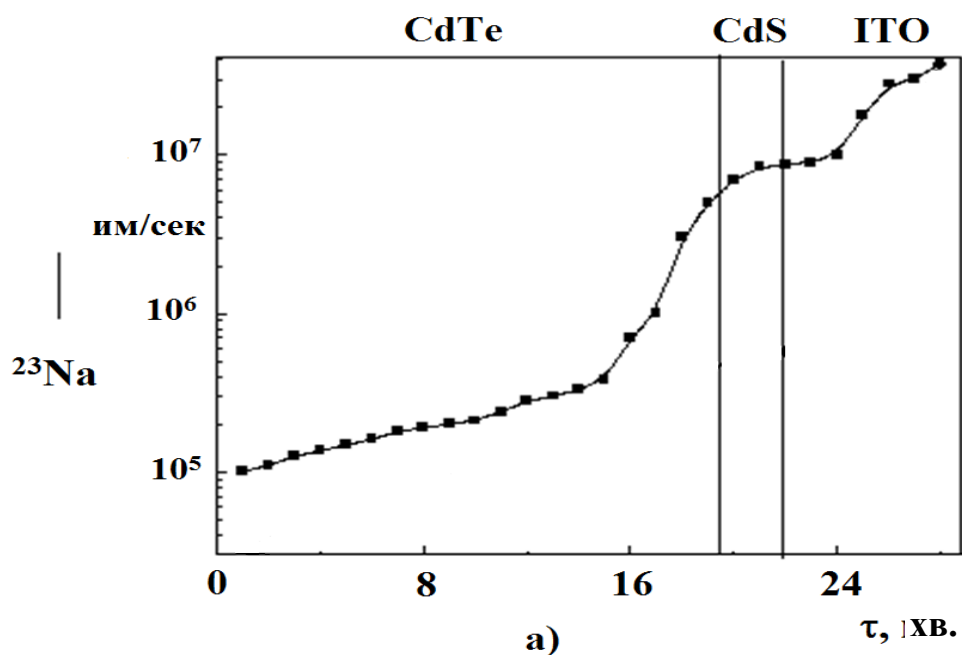


Рисунок 5.9 – Розподіл натрію в СЕ, сформованих на скляних підкладках: а) ITO/CdS/CdTe/Cu/Au;

б) ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au при $d_{\text{SnO}_2}=50$ нм

Таким чином, застосування в якості підкладок натрієвмісного скла викликає дифузію натрію в приладову структуру. Згідно з літературними даними [161, 162], в базових шарах CdTe атом натрію, який займає позицію кадмію (Na_{Cd}), являє собою акцептор, донорно-акцепторна пара $\text{Na}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ - глибокий центр рекомбінації. Наявність Na_{Cd} і $\text{Na}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ на зерномежевій поверхні в області гетеропереходу шунтує сепарувальний бар'єр, що викликає зниження $R_{\text{ш}}$.

Формування в обсязі зерен базового шару дефектних комплексів $\text{Na}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ зменшує час життя нерівноважних носіїв заряду, що призводить до збільшення J_0 . Пошаровий елементний аналіз гетеросистем ІТО/ SnO_2 /CdS/CdTe/Cu/Au (рис. 5.9, б), показує, що використання в конструкції СЕ прошарку діоксиду олова приводить до істотного зменшення концентрації натрію в шарі телуриду кадмію.

Висновки до глави 5

1. Використання в складі фронтальних електродів плівкових сонячних елементів ІТО/ SnO_2 /CdS/CdTe/Cu/Au нанорозмірних прошарків діоксиду олова при проведенні «хлоридної» обробки приладових структур CdS/CdTe мінімізує надходження кисню до плівок ІТО. Це дозволяє уникнути обмеження ефективності СЕ, пов'язаного із зростанням послідовного опору приладової структури в результаті зниження концентрації основних носіїв заряду в плівках ІТО. Крім того, при використанні фронтальних контактів ІТО/ SnO_2 в конструкції СЕ на основі CdS/CdTe експериментально зафіксовано зростання напруги холостого ходу, який обумовлений зниженням щільності діодного струму насичення в результаті стабілізації кристалічної структури плівок ІТО до «хлоридної» обробки.

2. Наявність нанорозмірною прошарку високоомного діоксиду олова на міжфазній межі ІТО/CdS дозволяє запобігти шунтування основного сепарувального бар'єру гетеропереходів $n\text{ІТО-pCdTe}$ при зниженні товщини шару CdS для збільшення щільності потоку фотонів, що надходить до базового шару CdTe. При зниженні товщини шару сульфїду кадмію до 0,2 мкм, товщині шару діоксиду олова 80 нм ефективність лабораторних зразків плівкових сонячних елементів ІТО/ SnO_2 /CdS/CdTe/Cu/Au досягає 11,4%.

3. Було встановлено, що тип підкладки визначає оптимальну

товщину діелектричного прошарку діоксиду олова, при якій спостерігається максимальний коефіцієнт корисної дії в плівкових сонячних елементах ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au. Для гнучких сонячних елементів на поліамідних плівках максимальна ефективність 10,8% спостерігається при товщині шару діоксиду олова 50 нм.

4. Експериментально показано, що в СЕ на основі CdS/CdTe, сформованих на скляних підкладках, спостерігається дифузія натрію у базовий шар телуриду кадмію, що призводить до зафіксованим експериментально: збільшення щільності діодного струму насичення та зниження коефіцієнту квантової ефективності в короткохвильовій частини спектрального діапазону fotocутливості приладової структури.

5. Великі оптимальні значення прошарку діоксиду олова для СЕ на скляних підкладках, в порівнянні з гнучкими приладовими структурами, обумовлені тим, що в першому випадку нанорозмірні шари діоксиду олова не тільки перешкоджають шунтуванню гетероперехода за рахунок контакту телуриду кадмію з фронтальним електродом ITO, але і служать дифузійним бар'єром для натрію.

6. Зниження коефіцієнту корисної дії СЕ ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au при переході від скляної на гнучку підкладку обумовлено відсутністю пропускання поліамідної плівки в спектральному інтервалі 300-400 нм і більш низьким коефіцієнтом пропускання в спектральному інтервалі 400-900 нм, що призводить до відповідного зниження коефіцієнту квантової ефективності у всьому діапазоні fotocутливості та зменшення щільності струму короткого замикання.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що відтворюваності питомої електропровідності базових шарів діоксиду олова газових датчиків товщиною 300 мкм, отриманих методом магнетронного розпилення на постійному струмі, перешкоджає рекристалізація мішені при трансформації в її поверхневому шарі фази діоксиду олова в монооксид, інтенсивність якої зростає зі збільшенням потужності магнетрона. Збільшення концентрації кисню в складі розпилювального газу знижує енергетичний вплив на поверхню мішені і відновлює діоксид олова. Тому для підвищення відтворюваності електричних властивостей плівок діоксиду олова доцільно знижувати потужність магнетрона до 5 Вт і збільшувати вміст кисню в розпилювальному газі до 50%.

2. Для плівок діоксиду олова товщиною 50 нм, які входять до складу фронтальних електродів плівкових сонячних елементів на основі CdTe/CdS, відтворюваність питомої електропровідності, поряд з описаними вище фізичними механізмами, визначається критичною товщиною кристалізації, при якій відбувається фазова релаксація шарів, що виражається в наявному імовірнісному характері їх часткової кристалізації. Встановлено, що за рахунок домішково-розмірного фактору вологість розпилювального газу не тільки стримує процес кристалізації, а й перешкоджає утворенню нижчих субоксидів, наявність яких разом з аморфною фазою знижує деградаційну стійкість електричних властивостей плівок діоксиду олова.

3. Встановлено, що відпал на повітрі при температурі 500°C протягом 1 год призводить до стабілізації тимчасової залежності питомої електропровідності при подальшому відпалі. У той же час відмінність у величині відносної зміни електропровідності в процесі відпалу в плівках, отриманих при різних температурах осадження і мають різну товщину, зберігається.

4. Виявлено два конкуруючих термічно активованих структурних процеси, що впливають на технічні параметри плівкових газових датчиків з чутливим шаром на основі діоксиду олова, отриманих методом магнетронного розпилення на постійному струмі. С одного боку, зі зростанням температури підкладки до 350°C при осадженні плівок діоксиду олова товщиною 450 нм підвищується стабільність газових датчиків на їх основі при роботі в агресивних середовищах, оскільки при

цьому в даних шарах зменшується вміст хімічно нестійких субокислів, які частково зберігаються після стабілізаційного відпалу на повітрі. З іншого боку, при зменшенні температури осадження до 150°C в плівках діоксиду олова товщиною 450 нм спостерігається збільшення частки аморфної фази, яка при проведенні послідуєчого відпалу кристалізується і формує розвинену зернограничну поверхню з високою газочутливістю.

5. Показано, що в плівках діоксиду олова товщиною 50 нм, отриманих при температурі осадження 150°C, при подальшому відпалі при температурі 500°C в результаті ступінчастої кристалізації формується дрібнокристалічна фаза з розвиненою поверхнею. Утворена дрібнокристалічна фаза відрізняється підвищеною температурною стабільністю, що є проявом стабілізації термодинамічно нерівноважної структури в тонких плівках, обумовленої розмірним фактором.

6. В якості активного шару газового резистивного датчика, що поєднує високу газочутливість і відтворюваність зі стабільністю, пропонується методом магнетронного розпилення при температурі осадження 350°C отримувати плівку діоксиду олова товщиною 450 нм, а потім при температурі 150°C формувати на її поверхні аморфний прошарок товщиною 50 нм та проводити відпал на повітрі при температурі 500°C протягом 1 години.

7. Показана можливість заміни плівкових контактів до чутливого шару газового датчика з благородних металів на алюмінієві. Встановлено, що при температурі вище 400°C в результаті міжфазної взаємодії в двошарових композиціях SnO₂/Al має місце твердофазна реакція з виділенням рідких частинок металевого олова, здатних порушити властивості чутливого шару SnO₂. Розроблена та апробована конструкція газового датчика, в фазочутливому елементі якого передбачено розмежування температур робочого шару діоксиду олова і контактних майданчиків, що дозволяє використовувати Al в якості струмознімального електрода.

8. Встановлено, що наявність нанорозмірного прошарку високоомного діоксиду олова на міжфазній межі ITO/CdS дозволяє збільшити ефективність до 11,4% для СЕ ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au, сформованих на скляних підкладках, а для СЕ, сформованих на гнучких поліамідних плівках, до 10,8%, за рахунок зниження товщини шару сульфиду кадмію до 0,2 мкм.

9. Оптимальна товщина шару діоксиду олова в СЕ на основі

CdS/CdTe, сформованих на скляних підкладках, становить 80 нм, а на гнучких підкладках – 50 нм. Відмінність оптимальних товщин обумовлено тим, що для СЕ на скляних підкладках прошарок діоксиду олова не тільки перешкоджає шунтуванню основного сепарувального бар'єру гетеропереходів nІТО-pCdTe, який має високу щільність діодного струму насичення і менший шунтувальний електроопір, а й служить бар'єром для дифузії зі скляної підкладки до базового шару атомів натрію, що являються для телуриду кадмію центрами рекомбінації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Liu X. A survey on gas sensing technology / X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang and H. Ning // *Sensors*. – 2012. – Vol.12. – P. 9635–9665.
2. Yamazoe N. Toward innovations of gas sensor technology / N. Yamazoe // *Sensors and Actuators*. – 2005. – Vol. B.108. – P.2–14.
3. Al-Hardan N.H. Sensing mechanism of hydrogen gas sensor based on RF-sputtered ZnO thin films / N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A. Abdul Aziz // *International journal of hydrogen energy*. – 2010. – Vol.35. – P. 44284–434.
4. Meixner H. Metal Oxide Sensors /H. Meixner, U. Lampe // *Sensors and Actuators*. – 1996. – Vol. B. 33. – P.198–202.
5. Gopel W. SnO₂ sensors: current status and future prospects / W. Gopel, K. D Shierbaum // *Sensors and Actuators*. – 1995. – Vol. B. 262– №7. – P.1–129.
6. Williams B. L. Challenges and prospects for developing CdS/CdTe substrate solar cells on Mo foils / B. L Williams, J. D. Major, L. Bowen , L. Phillips, G Zoppi, I. Forbes , K. Durose // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Vol. 124. – P. 3–138.
7. Nakamura K. Influence of CdS window layer on 2- μ m thick CdS/CdTe thin film solar cells / K. Nakamura , M.Gotoh, T. Fujihara, T.Toyama, H.Okamoto // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2003. – Vol. 75. № 1–2. – P.185–192.
8. Han J. An optimized multilayer structure of CdS layer for CdTe solar cells application /J. Han, Ch. Liao, T. Jiang, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, K.Zhao, A. Klein, W. Jaegermann // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. –№ 17. – P.5285–5289.
9. Jahn U. Doping and intermixing CdS/CdTe solar cell fabricated under difference conditions / U. Jahn, T. Okamoto, A. Yamada, M. Kanagai // *Journal Applied Physics*. – 2001. – Vol. 90. – № 5. – P.2553–2557.
10. Хрипунов Г.С. Влияние технологических параметров на воспроизводимость электрических свойств пленок SnO₂, полученных методом магнетронного распыления / Г.С.Хрипунов, О.В.Пирогов, В.О.Новиков, А.Л. Хрипунова // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2014. – Т.11. – №3. – С. 42–48.
11. Хрипунов Г.С. Разработка токопроводящих покрытий для пленочных слоев диоксида олова газовых датчиков абсорбционно-полупроводникового типа / Г.С. Хрипунов , А.В. Пирогов, В.А. Новиков,

Р.В. Зайцев, Л.В.Зайцева, А.Л.Хрипунова // Журнал нано і електронної фізики. – 2014. –Т.6. – №2. – С. 02016-1 – 02016-5.

12. Хрипунов Г.С. Влияние термически активированных структурных превращений в пленках оксида олова на их электрические свойства / Г.С. Хрипунов, А.В. Пирогов, В.А. Новиков // Фізична інженерія поверхні. – 2014. –Т. 12. – №3. – С. 329–338.

13. Хрипунов Г.С. Пленочные солнечные элементы ITO/SnO₂/CdS/CdTe/ Cu/Au / Г.С.Хрипунов, А.В.Пирогов, Н.А.Ковтун, Д.А. Кудий, А.Л.Хрипунова // Фізична інженерія поверхні. –2014. – Т. 12. –№4. – С. 466–475.

14. Klochko N.P. Nanoscale tin dioxide films and zinc oxide hierarchical nanostructures for gas sensing applications / N.P. Klochko, K.S. Klepikova, G.S. Khrypunov, O.V. Pirohov, V.A. Novikov // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. –2014. – Vol.17 – №4. – P. 358–367.

15. Хрипунов Г.С. Получение пленок диоксида олова для энергосберегающих газовых датчиков / Г.С. Хрипунов, С.Ю.Кривошеев, В.А.Новиков, А.В. Пирогов // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. –2014. – Т.1. – С.138–142.

16. Хрипунов Г.С. Влияние наноразмерных слоев диоксида олова на эффективность пленочных солнечных элементов на основе CdS/CdTe Г.С. Хрипунов, А.В. Пирогов, Т.А. Горстка, В.А. Новиков, Н.А. Ковтун // Физика и техника полупроводников. – 2015. –Т. 49. – №3. – С. 406–413.

17. Хрипунов Г.С. Влияние наноразмерной прослойки оксида олова на эффективность фотоэлектрических процессов в пленочных солнечных элементах на основе теллурида кадмия / Г.С. Хрипунов, А.В. Пирогов, Д.А. Кудий, Р.В.Зайцева, А.Л. Хрипунова, В.А. Геворкян, П.П. Гладышев // Журнал нано и електронної фізики. – 2015. – Т. 6. – №2. – С. 02016-1 – 02016-5.

18. Sokol E. I., Pirohov O.V., Klochko N. P., Novikov V.A., Khrypunov G.S., Klepikova K.S. Crystal structure of nanoscale tin dioxide films produced by magnetron sputtering // Conference proceeding 34th International Scientific Conference on Electronics and nanotechnology (ELNANO) – K., 2014.– P. 27-31.

19. Хрипунов Г.С., Новиков В.А., Пирогов А.В. // Тези доповідей XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» – Харків Ч. II., 2014. – С.100.

20. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: ИФМЛ, 1961. – 860с.
21. Пальгуйев С.Ф. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств /С.Ф.Пальгуйев, В.К. Гильдерман, В.И. Земцов – М. : Наука, 1990. –197с.
22. Leja E. Phase composition of SnO₂ thin films obtained by reactive D.C. sputtering / E. Leja., J.Korecki, K. Krop // Thin Solid Films. –1979. – Vol. 59. – P.147–155.
23. Uen T.M. Preparation and characterization of some tin oxide films / T.M., Uen, K.F. Huang, M.S. Chen, Y.S. Gou // Thin Solid Films. – 1988. – Vol.158.– №1. – P.69–80.
24. Lawson F. Tin oxide–Sn₃O₄ / F. Lawson // Nature. – 1967. – Vol. 215. – P. 55– 65.
25. L. Luxmann, R. Dobner, Metall (Berlin). – 1980. –Vol.34. – P. 821.
26. Heiland G. and Kohl D. Problems and possibilities of oxidic and organic semiconductor gas sensor // Proc. Intern. Conference on Solid State, Sensors and actuators. –1985. – P. 260 – 263.
27. Hermida. D. P. Development Of Co Gas Sensing Based SnO₂ Thin – Film / D. P. Hermida, Y. R. Tayubi, R. Nopriyanti // International Journal of Engineering & Technology. – 2013. – Vol.13 – № 1. – P. 70–74.
28. Abdullah M. M. Fabrication and Testing of SnO₂ Thin Films as a Gas Sensor / M. M. Abdullah, M. H. Suhail, S.I. Abbas // Archives of Applied Science Research– 2012.– Vol. 4. – № 3. – P.1279 – 1288
29. Tripathy S. K. Influence of the Substrates Nature on Optical and Structural Characteristics of SnO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Technique / S. K. Tripathy, B. P. Hota // Journal of nano and electronic physics.– 2014. – Vol.5. – №3. – P. 03012(1) - 03012(5).
30. Бойко Б.Т. Влияние состава и структуры на электросопротивление и оптическое пропускание пленок диоксида олова/ Б.Т. Бойко, Н.П. Ключко В.Р, Копач // Известия вузов: Физика. –1991. – №2. – С.119 –121.
31. Madhusudhana М.Н. The effect of heat treatment on the structural properties of electron-beam evaporated SnO₂ films / М.Н., Madhusudhana, S.R. Javalekar , A.N. Chandorkar // Thin Solid Films. – 1989. –Vol. 169. – №1. – P.117 – 126.
32. Mishra K.C. Electronic-structure of antimony doped tin oxide / K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt // Physical Reviver : B. – 1995. – Vol. 51.

– № 1. – P.13972-13976.

33. Montero J. Preparation of reactively sputtered Sb-doped SnO₂ thin films: Structural, electrical and optical properties / J. Montero, J. Herrero, C. Guille // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2010. – Vol. 94. – P. 612–616.

34. Shanti E. Dopant effects in sprayed tin oxide films/ E. Shanti, A. Banerjee, K.L. Chopra, // *Thin Solid Films*. – 1982. – Vol. 88 – P.93–100.

35. Suzuki K. Structural, electrical and optical properties of r.f.-magnetron-sputtered SnO₂: Sb film / K. Suzuki, M. Mizuhashi // *Thin Solid Films*. – 1982. – Vol. 97. – №2. – P.119 – 127.

36. Sanon . G. Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films / G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh // *Physical Review*. – 1991. – Vol. B 44. – P. 5672-5680.

37. Wagner J.F. /Transparent electronics J.F. Wagner // *Science*. – 2003. – Vol.300. – P.1245 – 1245.

38. Hoffman R.L. ZnO-based transparent thin-film transistors / R.L. Hoffman, B.J. Norris, J.F. Wagner // *Applied Physical Letter*. – 2003. – Vol.82.– №5. – P.733 – 735.

39. Masuda S. Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electric properties / S.Masuda, K. Kitamura, Y.Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, T. Kawai // *Japanize Applied Physical Letter*. – 2003. – Vol. 93. – P. 1624-1627.

40. Presley R.E. Tin oxide transparent thin-film transistors / R.E. Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J.F. Wager, D.A. Keszler // *Journal Physics D: Applied Physics*. – 2004. – Vol.37. – № 20. – P. 2810 – 2813.

41. Lewis B.G. Applications and processing of transparent conducting oxides / B.G. Lewis, D.C. Paine, *MRS Bulletin*. – 2000. – Vol. 25. – № 8. – P. 22 – 27.

42. Tieying Yang Preparation and characterization of p-type transparent conducting SnO thin films Tieying Yang, Zhao Jun, Li Xiaolong, Xingyu, Gao Xue Chaofan, Wu Yanqing, Tai Renzhong // *Materials Letters*. – 2015. – Vol.139. – P. 39–41.

43. Sivasankar Reddy A. Nanocrystalline Au: Ag: SnO₂ films prepared by pulsed magnetron sputtering / A. Sivasankar Reddy, N.M. Figueiredo, A. Cavaleiro // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2013. – Vol.74. – P.825–829

44. Rafael Alvarez Growth of silver on ZnO and SnO₂ thin films

intended for low emissivity applications / Alvarez Rafael, C Juan, González, P Juan, R. Agustin, González-Eliepe, A. Cuevas, F. Villuendas // Applied Surface Science 2013. –Vol.268. – P.507–515.

45. Sharma Anjali A low temperature operated NO₂ gas sensor based on TeO₂/SnO₂ p–n heterointerface / Anjali Sharma, Monika Tomar, Vinay Gupta // Sensors and Actuators B. – 2013. –Vol.176. – P.875– 883.

46. Gaiduk P.I. Physical properties of polycrystalline Cr-doped SnO₂ films grown on glasses using reactive dc magnetron co-sputtering technique / P.I. Gaiduk, J. Chevallier, S.L. Prokopyev, B.A. Nylandsted // Applied Surface Science. –2011. – Vol.257. – P. 2254–2258.

47. Kormunda Martin Characterization of off-axis single target RF magnetron co-sputtered iron doped tin oxide films / Martin Kormunda, Jaroslav Pavlik, Anna Mackova, Petr Malinsky // Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol.205 – P. 120–124.

48. Liu X.F. Nitrogen doping-mediated room-temperature ferromagnetism in insulating Co-doped SnO₂ films / X.F. Liu, Javed Iqbal, S.L. Yang, B. He, R.H. Yu // Applied Surface Science. – 2010. –Vol. 256. – P. 4488–4492.

49. Yanbai Shen Hydrogen sensing properties of Pd-doped SnO₂ sputtered films with columnar nanostructures / Shen Yanbai, Yamazaki Toshinari, Liu Zhifu, Meng Dan, Kikuta Toshio // Thin Solid Film. – 2009. – Vol.517 – P. 6119–6123.

50. Shiu-Jen Liua Physical properties of polycrystalline Cr-doped SnO₂ films grown on glasses using reactive dc magnetron co-sputtering technique / Shiu-Jen Liua, Liang-Yu Chenb, Chai-Yun Liuc, Hau-Wei Fang, Jang-Hsing Hsiehb, Jenh-Yih Juang // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257 – P. 2254–2258.

51. Nathera A.A. Crystalline Structure and Surface Morphology of Tin Oxide Films Grown by DC-Reactive Sputtering / A.A Nathera, Al-Tememe, Mohammed, A. Hmeed and T. Fuad //International Journal of Current Engineering and Technology. –2014 (April). – Vol.4. –№. 2 – P.516-519.

52. Sensato F.R. Periodic study on the structural and electronic properties of bulk oxidized and reduced SnO₂ (110) surfaces and the interaction with O₂, Surf / F.R. Sensato, R. Custodio, M. Calatayud, A. Beltran Andres, J. Sambrano and E. Longo // Sci. – 2002. – Vol.511. – P.408-420.

53. Gadkari S.C. Effect of Sm³⁺ ion addition on gas sensing properties of Mg_{1-x}Cd_xFe₂O₄ system / S.C. Gadkari, T.J. Shinde, P.N. Vasambekar

//Sensors and Actuators B. – 2013. – Vol.178. – P. 34-39.

54. Deshpandea N.G. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications / N.G. Deshpandea, Y.G. Gudagea, R. Sharmaa, J.C.Vyasb, J.B. Kim, Y.P. Lee // Sensor and Actuators B.– 2009. – Vol.38. –№1. – P.76-84.

55. Chacko S. Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of spray pyrolytically grown nanocrystalline SnO₂ thin films

/ S. Chacko, N. Sajeeth and V. K. Vaidyan // Physica status solid applications and Materials. – 2007. –Vol.204. – №10.– P. 3305-3315.

56. Shikha Bansal Growth ambient dependence of defects, structural disorder and photoluminescence in SnO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering

/ Shikha Bansal , D.K. Pandya , A. Subhash, C. Kashyap, D. Haranath // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 583 – P.186–190.

57. C. Korber J. Surface energy controlled preferential orientation of thin films C. Korber, J. Suffner, A. Klein, // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol.43. – №5. – P. 055301.1 – 055301.4.

58. H.R. Kim Effects of hydrogen plasma treatment on the structural and electrical properties of sputter-deposited SnO₂ thin films / H.R. Kim, G.H. Lee, D.H. Kim // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 43.– № 18. – P. 185203.1- . 185203.4.

59. Gu F. Luminescence of SnO₂ thin films prepared by spin-coating method / F. Gu, S.F. Wang, M.K. Lu , X.F. Cheng, S.W Liu, G.J. Zhou, D. Xu, D.R. Yuan // J. Cryst. Growth. – 2004. – P.182-185.

60. De A. A study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films / A. De, S. Ray // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1991. –Vol. 24. – № 5. – P.719-726.

61. Moss T. S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide /T. S. Moss // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1954. – Vol.67. – №10. – P.775 – 778.

62. Yanbai Shen Porous SnO₂ sputtered films with high H₂ sensitivity at low operation temperature / Shen Yanbai, Yamazaki Toshinari , Liu Zhifu, Jin Chengji, Kikuta Toshio, Nakatani Noriyuki // Thin Solid Films. – 2008. – Vol.516. – P.5111–5117.

63. Camacho-López M. A. Characterization of nanostructured SnO₂ films deposited by reactive DC-magnetron sputtering / M. A. Camacho-López, J.R.

Galeana-Camacho, A. Esparza-García, C. Sánchez-Pérez, C.M. Julien // *Superficies y Vacío*. – 2013. – Vol.26 – № 3. – P. 95-99.

64. Zhiwen Chen Pulsed laser ablation for tin dioxide: nucleation, growth, and microstructures / Zhiwen Chen, L. Wu, C. H. Shek, L. Lai, Z. Jiao, M. H. Wu // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2008. – Vol.33. – № 3. – P.197-209.

65. Kong L. Synthesis of orthorhombic structure epitaxial tin oxide film/ L.Kong, J. Ma, Z. Zhu, C. Luan, X. Yu, Q. Yu // *Materials Letters*. – 2010. – Vol.64. – № 12. – P.1350-1353.

66. Weidner K. Sputter-deposited polycrystalline tantalum-doped SnO₂ layers / K. Weidner, J. Brötz, A. Klein // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol.555 – P.173–178

67. Gui T. Structural and feature of SnO₂ thin film prepared by RF reactive sputtering / T. Gui, L. Hao, J. Waing, L. Yan, W. Jia, X. Dong // *Chinese optics letters*. – 2010. – Vol.8 – P.134-136.

68. D. Leng, L. Wu, H. Jiang, Y. Zhao, J. Zhang, W. Li, L. Feng Preparation and Properties of SnO₂ Film Deposited by Magnetron Sputtering / D. Leng, L. Wu, H.Jiang, Y. Zhao, J. Zhang, W. Li, L.Feng // *International Journal of Photoenergy*. – 2012. – Vol. 2 – P. 235971 -235971.

69. Suzuki K. Structural, electrical and optical properties of r.f.-magnetron-sputtered SnO₂: Sb film / K. Suzuki and M. Mizuhashi // *Thin Solid Films*. – 1982. – Vol.97. – № 2. – P.119–127.

70. Kilic C. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂ C / C. Kilic. and A. Zunger // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol.88. – № 9. – P. 095501.1–095501.4

71. Tang I. T. Investigation of piezoelectric ZnO film deposited on diamond like carbon coated onto Si substrate under different sputtering conditions / I. T. Tang, Y. C. Wang, W. Hwang // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 252. – №13. – P. 190–198.

72. Jousse D. Highly conductive and transparent amorphous tin oxide / D. Jousse, C. Constantino and I. Chambouleyron // *Journal of Applied Physics*. – 1983. – Vol 54. – №1. – P.431–434.

73. Muranaka S. Preparation by reactive deposition and some physical properties of amorphous tin oxide films and crystalline SnO₂ films / S. Muranaka, Y. Bando and T. Takada // *Thin Solid Films*. – 1981. – Vol. 86. – № 1. – P.11–19.

74. De A. A study of the structural and electronic properties of magnetron

sputtered tin oxide films / A. De and S. Ray// Journal of Physics D. –1991. – Vol. 24. – № 5. –719 p.

75. Eun-Kyung Kim S.Structural, electrical, and optical properties of reactively sputtered SnO₂ thin films / S. Eun-Kyung Kim and M. Oliver// Metals and Materials International.– 2010. –Vol.16. – № 3. – P.441–446.

76. Lee. J. Effects of oxygen concentration on the properties of sputtered SnO₂: Sb films deposited at low temperature / J. Lee // Thin Solid Films. – 2008. –Vol. 516. – № 7. – P.1386–1390.

77. Brus L.E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state / L. E. Brus // Journal of Chemical Physics. – 1984. – Vol. 80. – P. 4403.1– 4403.7.

78. Ahna H. Effect of annealing and argon-to-oxygen ratio on sputtered SnO₂ thin film sensor for ethylene gas detection / H. Ahna, J. H. Noha, S.B. Kima, R. A. Overfelta, Y.S. Yoonb, D.J. Kima // Materials Chemistry and Physics. – 2010 – № 124. – P.63–568

79. Saipriya S. Effect of environment and heat treatment on the optical properties of RF-sputtered SnO₂ thin films / S. Saipriya, M. Sultan, R. Singh // Physica B – 2011. – №406. – P.812–817.

80. Ding X. Electrical and optical properties of N-doped SnO₂ thin films prepared by magnetron sputtering / X. Ding, F. Fang , J. Jiang // Surface & Coatings Technology. – 2013. – №231. – P.67–70

81. Khan A.F. Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO₂ thin films /A. F. Khan , M. Mehmooda, A.M. Rana, M.T. Bhatti // Applied Surface Science. – 2009. – № 255. – P.8562–8565.

82. Бутурлин А.И. Газочувствительные датчики на основе металлоокисных полупроводников. / А.И., Бутурлин, Т.А. Гарбузян, Н.А. Голованов [и др.] // М.: Изд-во ЦНИИ «Электроника», 1983. –С. 3–9.

83. Komornicki S. Single crystal and sintered ceramic gas sensors / S. Komornicki, Z Szklarski // Bull. of the Polish Ac. of Sc. Chemistry. –1989. – Vol.37. – № 5-6. – P. 221–230.

84. Mizokawa Y. Nakamura S., ESR study of adsorbed oxygen on tin dioxide //Y.Mizokawa, S.Nakamura // Oyo Buturi. – 1977. –Vol. 46. – P. 580-584.

85. Chang S.C. Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR / S.C. Chang // measurements, J. Vac. Sci.

Technol. – 1980. – № 17 – P. 366-369.

86. Maiti A. SnO₂ nanoribbons as NO₂ sensors: insights from first principles calculations / A. Maiti, J.A. Rodriguez, M. Law, P. Kung, J.R. McKinney, P. Yang // Nano Lett.– 2003.– Vol.3. – P. 1025-1028.

87. Oviedo J. First-principles study of the interaction of oxygen with the SnO₂(110) surface / J. Oviedo, M.J. Gillan // Surface Science. –2001.– Vol.490. – № 3. – P. 221–236.

88. Maki-Jaskari M.A. Band structure and optical parameters of the SnO₂(110) surface / M.A Maki-Jaskari, T.T. Rantala // Phys. Rev. B.– 2001. – Vol.64. – P. 075407-1 – 075407-7.

89. Maki-Jaskari M.A. Theoretical study of oxygen-deficient SnO₂(110) surfaces / M.A. Maki-Jaskari, T.T. Rantala // Phys.Rev. B. –2002.–Vol. 65. – P.245428-1 – 255428-8.

90. Oviedo J. Reconstructions of strongly reduced SnO₂(110) studied by first-principles methods / J/ Oviedo, M.J Gillan // Surf. Sci. – 2002. –Vol.513. – P.26–36.

91. Slater B.C. Dissociation of O₂ on the reduced SnO₂(110) surface / B.C. Slater, R. A. Catlow, D. E Williams., A.M. Stoneham // Chemical Communication. –2000. – Vol.14. –P.1235–1236.

92. Batzill M. Oxygen chemistry of a gas sensing material: SnO₂ (101) / M. Batzill , A.M. Chaka, U. Diebold // Europhys. Lett. – 2004. – № 65. – P.61–65.

93. Batzill M. Gas phase-dependent properties of SnO₂ (110), (100), and (101) single crystal surfaces: structure, composition, and electronic properties / M. Batzill, K. Katsiev, J.M. Burst, U Diebold, A.M. Chaka, B. Delley // Gas Phys. Rev. B – 2005. – № 72. – P.165414-1–165414-20.

94. Batzill M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill U. Diebold // Prog. Surf. Sci – 2005. – Vol.79. – P.147–154.

95. Batzill M. Characterizing solid state gas responses by surface charging in photoemission: Water adsorption on SnO₂(101) / M. Batzill M., U. Diebold // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006 –Vol.18. – P.1–4.

96. Batzill M. Tuning surface properties of SnO₂(101) by reduction / M.Batzill, K. Katsiev, J.M. Burst, Y. Losovyj, W. Bergermayer, I.Tanaka , U. Diebold // J. Phys. Chem. Mater. – 2006. – Vol.67. – P.1923–1929.

97. M. Batzill Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO₂ //Sensors – 2006. – Vol. 6. – P.1345-1366.

98. Тхоржевский В.П. Автоматический анализ химического состава

газов / В.П. Тхоржевский. – М.: Химия, 1969.– 324с.

99. Huang X. Quantitative analysis of residue based on the dynamic response of a single SnO₂ gas sensor / Huang X., Wang L., Sun Y., Meng F., Liu J. *Sens // Sensors and Actuators B : Chemical*. – 2014. – Vol.99. – № 2-3. – P.3303–35.

100. Althainza P. Low-Temperature Deposition of Glass Membranes for Gas Sensors / P. Althainza , A. Dahlke , J. Goschnick , H.J.Ache // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol.241.–№ 12. – P. 344–347.

101. Ryzhikov A. Al₂O₃(M = Pt, Ru) catalytic membranes for selective semiconductor gas sensors/ A. Ryzhikov, M. Labeau, A. Gaskov // *Sensitive Actuators : B*. –2005.– Vol.109.– № 1– P.91–96.

102. Румянцева М.Н. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / М.Н. Румянцева, Е.А. Макеева, А.М. Гаськов – Ж.: *Рос. Хим.*, 2008. – Т. 52. –№ 2. – С. 122–129.

103. Румянцева М.Н. Легирующие примеси в нанокристаллическом диоксиде олова / М.Н Румянцева, О.В Сафонова, М.Н Булова, Л.И Рябова, А.М Гаськов. // *Изв. РАН, Сер. Хим.*, 2003.– Т. 52. – №6. – С. 124–136.

104. Yan Liu A study of hydrogen sensing properties and microstructure for highlydispersed Pd SnO₂ thin films with high response magnitude/ Liu Yang, Chenbo Yin, Zili Zhang, Bin Zhu // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol.311. – P.74–82.

105. Haridasa D. Study of collective efforts of catalytic activity and photoactivation to enhance room temperature response of SnO₂ thin film sensor for methane / D. Haridasa, V. Gupta // *Sensors and Actuators B*. – 2013. – Vol.182. – P. 741–746.

106. Sharmaa A. WO₃ nanoclusters–SnO₂ film gas sensor heterostructure with enhanced response for NO₂ /A. Sharmaa, M. Tomarb, V. Guptaa // *Sensors and Actuators B*. – 2013. –Vol.176. – P. 675– 684.

107. Sharmaa A. Enhanced response characteristics of SnO₂ thin film based NO₂ gas sensor integrated with nanoscaled metal oxide clusters /A. Sharmaa, M. Tomar, V. Gupta // *Sensors and Actuators B*. – 2013. –Vol. 181. – P.735– 742.

108. Gaman V.I. The effect of water vapor on the electrical properties and sensitivity of thin-film gas sensors based on tin dioxide / V.I. Gaman, O.V. Anisimov, N.K. Maksimova, N.V. Sergeichenko, E.Yu. Sevastyanov, E.V. Chernikov // *Russian Physics Journal*. –2008. – Vol.51. – P. 831–839.

109. Henderson M.A The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited / M.A. Henderson // Surface Science reports. – 2002. – Vol.46. – P.1–308.
110. Fort A. Modeling of the influence of H₂O on metal oxide sensor responses to CO/ A. Fort, M. Mugnaini, I. Pasquini, S. Rocchi, V. Vignoli // Sensors and Actuators B. – 2011. –Vol.159– P. 82– 91.
111. Mcaleer J.F. Tin dioxide gas sensors / J.F Mcaleer, P.T. Moseley, J.O. Norris // Chem. Soc. – 1987. – Vol.4. – № 83. – P.1323– 1346.
112. Бутурлин А.И. Газочувствительные датчики на основе металло-ксидных полупроводников / Бутурлин А.И., Габузян Т.А., Голованов Н.А. // Зарубежная электронная техника. – 1983. – № 10. – С. 3– 39.
113. Choi Y. Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity / Y. Choi, I. Hwang, J. Park, K.J. Choi, J. Lee // Nanotechnology. – 2008. – Vol.19. – P. 095508 (1) – 095508(4)
114. Smytyna A. Morphology and optical properties of SnO₂ nanofilms / A. Smytyna, L.N. Filevskaya, V.S. Grinevich // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2008. –Vol.11. – №2. – P.163-166.
115. Popova L.I. Structure and morpholo of thin SnO₂ films / L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev, A. Shopov // Thin Solid Films. – 1990. –Vol. 186. – № 1. – P.107–112.
116. Simon I. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance / I. Simon , N. Barsan , M. Bauer, U.Weimar // Sensors and Actuators. B. – 2001. – Vol.73– P.1–26.
117. Nonaka A. A micromachined methane sensor based on SnO₂ thin film for battery operation of gas leak alarms /A. Nonaka, H. Onish, Y. Dangi, S. Tabata, M. Okamura, T. Naeda, T. Suzuki //International Gas Union Research Conference. – 2008. – P.1–8.
118. Белянкин С.Е. Сенсоры контроля концентрации газовых компонентов. (Обзор) / С.Е. Белянкин // Фундаментальные исследования.– 2006.– № 2– С. 49–51.
119. Chu V.W-F. Chemische Sensoren /Chu V.W-F., K. Zucholl K // Grundlagen, Trends und Anwendungen. Technische Rudschan. – 1988. – Vol. 80. – № 42. – P.154-159.
120. Bosio A. Polycrystalline CdTe thin film mini-modules monolithically integrated by fiber laser / A. Bosio, M. Sozzi, D. Menossi, S.

Selleri, A. Cucinotta, N. Romeo // *Thin Solid Film.* – 2014. – Vol. 562. –P. 638–647.

121. Bosio A. Manufacturing of CdTe thin film photovoltaic modules / A. Bosio, D. Menossi, S. Mazzamuto, N. Romeo // *Thin Solid Films.* – 2011. – Vol. 519. – P. 7522–7525.

122. Siepchen B. Thin film CdTe solar cells by close spaced sublimation: Recent results from pilot line /B. Siepchen, C. Drost, B. Späth, V. Krishnakumar, H. Richter, M. Harr, S. Bossert, M. Grimm, K. Häfner, T. Modes, O. Zywitzki, H. Morgner // *Thin Solid Films.* – 2013. – Vol. 535. – P. 224–228.

123. Salavei A. Study of difluoro chloromethane activation treatment on low substrate temperature deposited CdTe solar cells / A. Salavei, I. Rimmaudo, F. Piccinelli, P. Zabierowski, A. Romeo // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2013. – Vol.112. – P.190–195.

124. Ghosh B. A novel CdCl₂ treatment for glass/SnO₂/CBD-CdS/CdTe solar cell B. Ghosh, D. Ghosh, S. Hussain, G. Amarendra, B.R. Chakraborty, M.K. Dalai, G. Sehgal, R. Bhar, A.K. Pal // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2014. – Vol. 24. – P.74–82.

125. Krishnakumar V. A possible way to reduce absorber layer thickness in thin film CdTe solar cells / V. Krishnakumar, A. Barati, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann // *Thin Solid Films.* – 2013. – Vol. 535. – P. 233–236.

126. Korevaar B.A. High efficiency CdTe cells using manufacturable window layers and CdTe thickness /B.A. Korevaar, A. Halverson, J. Cao, J. Choi, C. Collazo-Davila, W. Huber // *Thin Solid Films.* – 2013. –Vol. 535.– P. 229–232.

127. Kosyachenko L. Current–voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells / L. Kosyachenko, T. Toyama // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2014. – Vol120. – P. 512–520.

128. Gretener C. Development of MoO_x thin films as back contact buffer for CdTe solar cells in substrate configuration / C. Gretener, J. Perrenoud, L. Kranz, C. Baechler, S. Yoon, Y.E. Romanyuk, S. Buecheler, A.N.Tiwari // *Thin Solid Films.* – 2013. – Vol. 535. – P.193–197.

129. Hsiao K.J. Energy-band barrier to improve open-circuit voltage of CdTe solar cells / K.J. Hsiao // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2014. – Vol. 120. – P. 647–653.

130. W. Xia Te/Cu bi-layer : A low-resistance back contact buffer for thin film CdS/CdTe solar cells W. Xia, H. Lin, H.N. Wu, C.W. Tang, I. Irfan, C. Wang, Y. Gao // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. –2014. –Vol.128. – P.411–420.

131. K. Jeyadheepan, M. Thamilselvan, K. Kim, J. Yi, C. Sanjeeviraja, Photo- electronic properties of R-F magnetron sputtered Cadmium Tin Oxide (Cd_2SnO_4) thin films for CdS/CdTe thin film solar cell // *Applications Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. –Vol.620. – P.185–191.

132. Meng T. Cadmium tin oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering for photovoltaic applications / T. Meng, B. Mc.Candless, W. Buchanan, E. Kimberly, R. Birkmire // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. –Vol.556. –P.39–44.

133. Perrenoud J. The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells / J. Perrenoud, L. Kranz, S. Buecheler, F. Pianezzi, A.N. Tiwari // *Thin Solid Films*. – 2011. –Vol.519. – P.7444–7448.

134. Vatavu S. A comparative study of (ZnO , In_2O_3 : SnO_2 , SnO_2)/CdS/CdTe/(Cu)/Ni heterojunctions / S. Vatavu, C. Rotaru, V. Fedorov, T.A. Stein, M. Caraman, I. Evtodiev, C. Kelch, M. Kirsch, P. Chetruş, P. Gaşin, M. Ch. Lux-Steiner, M. Rusu // *Thin Solid Films*. – 2013. –Vol. 535. – P.244–248.

135. Halverson A. Side-by-side characterization of non-optimized and optimized CdS/CdTe solar cells on commercial transparent conductive oxide/glass / A. Halverson, A. Yakimov, A. Vert, O. Sulima, B. Korevaar // *Thin Solid Films*. –2013. –Vol. 535. – P. 249–252.

136. Lee U. Structural, electrical, and optical properties of antimony-doped tin oxide films prepared at room temperature by radio frequency magnetron sputtering for transparent electrodes / U. Lee, B. Hong and W. S. Choi // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. –2009. – Vol.27. – № 4. – P.996–1000.

137. Amanullah F. M. Development of spray technique for the preparation of thin films and characterization of tin oxide transparent conductors / F. M. Amanullah, M. Saleh Al-Mobarak, A.M. Al-Dhafiri and K. M. Al-Shibani // *Materials Chemistry and Physics*. –1999. – Vol.59 – № 3. – P.247–253.

138. Wang J.Q. Testing results analysis of contact materials' electrical contact performance / J. Q. Wang, H. T. Wang, M. Wen and Y. C. Zhu //

- Journal of Zhejiang University Science A. –2007. – Vol.8. – № 3. – P.459–463.
139. Masayuk Low temperature deposition of SnO₂ thin films as transparent electrodes by spray pyrolysis of tetra-n-butyltin / Masayuk, Dkyua, Shojikaneko// European Ceramic Society. –2000. – Vol.21. –P.2099–2102.
140. Patil P. S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique / P. S. Patil // Materials Chemistry and Physics. –1999. – Vol.59. – № 3. – P.185–198.
141. Yao F. Properties of SnO₂ polycrystalline thin films prepared by magnetic reactive sputtering / F. Yao and L. Feng // Semiconductor Optoelectronics. –2007. – Vol.28. – P.367–369.
142. Кузьмичёв А. И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. / А. И. Кузьмичёв // Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: «Аверс», 2008. – 244 с.
143. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.
144. Синдо Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Т. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
145. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: [в двух книгах. пер. с англ.] Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Ф. Лифшин – М. : Мир, 1984. – 303 с.
146. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л.П. Павлов. – М. : Высшая школа, 1987. –239 с.
147. Hajmammadov Rashad Effect of “CdCl₂ treatment” on the properties of CdTe-based solar cells prepared by physical vapor deposition and close-spaced sublimation methods / Rashad Hajmammadov, Nasser Fathi, Ayaz Bayramov, Gennadiy Khrypunov, Nataliya Klocko and Tatyana Li // Japanese Journal of Applied Physics. –2011. –Vol.50. – P.05FH01-1 – 05FH01-2.
148. Raushenbach H.S. Solar Cells Array Design / H.S Raushenbach // New York: Litton Uducation Publishing, 1980. – P.250.
149. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. – М. : Наука, 1972. – 320с.
150. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок: Размерные и структурные эффекты / Ю.Ф. Комник. – М. : Атомиздат, 1979. – 264с.
151. Муляр В.И. Процессы, протекающие при росте поликристаллических пленок германия на изолирующих подложках.

Сб.науч.трудов Академии Наук СССР Рост Кристаллов / В.И. Муляр, С.А. Семилетов, А.А. Тихонова. – М. : Наука, 1979. – 270с.

152. Ishibashi S. Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films. Effect of introducing H₂O or H₂ gas during direct current magnetron sputtering / S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y.Ota // Vac. Sci. Technol. –1990. –Vol. A8. – №3. – P.1399–1402.

153. Uen T.M. Preparation and characterization of some tin oxide films / T.M. Uen, K.F. Huang, M.S. Chen, Y.S. Gou // Thin Solid Films. – 1988. – Vol.158– №1. – P.69–80.

Підписано до друку 30.11.17 . Формат 60x84/16.
Папір 80 г/м². Друк різнограф. Ум. друк. арк. 8,05.
Тираж 300 прим. Вид. № 103/12. Зам. № 609/17. Обл. вид арк. 5,5.
Відділення редакційно-видавничої діяльності
Національного університету цивільного захисту України
61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94