

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Ильин Александр Сергеевич

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

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Форш Павел Анатольевич**,
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Рыльков Владимир Васильевич**
доктор физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник Курчатовского комплекса
НБИКС-природоподобных технологий
Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт»

Тамеев Алексей Раисович
доктор физико-математических наук, главный
научный сотрудник лаборатории электронных и
фотонных процессов в полимерных
наноматериалах Института физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Козюхин Сергей Александрович
доктор химических наук, главный научный
сотрудник лаборатории химии
координационных полиядерных соединений
Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «7» июня 2018 года в 18:00 на заседании Диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, корпус кафедры физики низких температур и сверхпроводимости, конференц-зал.

Email: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/109309118/>

Автореферат разослан «___» мая 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.01.18
кандидат физ.-мат. наук, доцент

А.И. Ефимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Известно, что для снижения рабочей температуры резистивных газовых сенсоров возможно использование освещения. При этом в результате взаимодействия с газом регистрируется уже изменение не темновой проводимости, а фотопроводимости. Фотопроводимость, в отличие от темновой проводимости, сильно зависит от процессов рекомбинации и генерации носителей заряда. В связи с чем изменение проводимости нанокристаллического In_2O_3 при взаимодействии с детектируемым газом в условиях освещения может определяться генерационно-рекомбинационными процессами. Однако до сих пор влияние адсорбции на данные процессы в нанокристаллическом In_2O_3 не были детально изучены. В имеющихся немногочисленных статьях, посвященных изучению чувствительности нанокристаллических оксидов металлов к детектируемым газам при освещении, процессы генерации и рекомбинации носителей заряда практически не рассматривались. В то же время исследования фотоэлектрических свойств нанокристаллического In_2O_3 с

различной структурой позволит связать структурные параметры с процессами генерации и рекомбинации носителей заряда и, следовательно, установить оптимальные параметры для использования нанокристаллического In_2O_3 в газовых сенсорах. В данной работе проведены комплексные исследования влияния как газов-восстановителей, так и газов-окислителей на стационарную и нестационарную фотопроводимость при разных спектральных характеристиках и режимах освещения нанокристаллического In_2O_3 с различным размером нанокристаллов, площадью удельной поверхности, а также модифицированного нанокристаллического In_2O_3 .

Цель работы заключалась в установлении механизмов, определяющих фотоэлектрические свойства нанокристаллического In_2O_3 при взаимодействии с газами-окислителями и газами-восстановителями, а также подборе оптимальных параметров использования нанокристаллического In_2O_3 в газовых сенсорах, работающих при комнатной температуре в условиях подсветки.

Научная новизна. В результате проведенных в работе исследований был получен ряд новых данных по влиянию поверхностного покрытия нанокристаллов на электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического In_2O_3 . Показано существенное различие механизмов воздействия при адсорбции диоксида азота (NO_2) и водорода (H_2) на темновую проводимость и фотопроводимость нанокристаллического In_2O_3 . Предложена единая модель изменения фотоэлектрических свойств нанокристаллического In_2O_3 в условиях адсорбции газов-окислителя и газа-восстановителя при комнатной температуре. Показана возможность детектирования водорода и диоксида азота с помощью нанокристаллического In_2O_3 в условиях освещения видимым светом при комнатной температуре.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость определяется установленными закономерностями и разработанными моделями по изменению фотоэлектрических свойств нанокристаллического In_2O_3 с различной структурой в условиях адсорбции как газов-окислителей, так и газов-восстановителей. Полученные в работе результаты по влиянию структуры и условий освещения на чувствительность нанокристаллического In_2O_3 к диоксиду азота и водороду могут быть использованы для усовершенствования и

расширения сфер применения резистивных полупроводниковых сенсоров на основе оксидов металлов.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны нанокристаллические пленки In_2O_3 и композиты на основе оксидов индия и цинка ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) с различными размерами нанокристаллов (от 7 нм до 80 нм). Эксперименты проводились с помощью следующих методов:

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)
- Метод рентгеновской дифракции
- Метод низкотемпературной адсорбции азота
- Измерение температурных зависимостей проводимости и фотопроводимости
- Измерение спектральных зависимостей фотопроводимости
- Импедансная спектроскопия
- Измерение релаксации фотопроводимости
- Измерение влияния адсорбции газов NO_2 и H_2 на проводимость и фотопроводимость

Положения, выносимые на защиту.

1. Фотопроводимость нанокристаллического In_2O_3 уменьшается при адсорбции молекул NO_2 . Уменьшение фотопроводимости In_2O_3 при адсорбции NO_2 связано с уменьшением времени релаксации фотопроводимости. Время релаксации фотопроводимости может уменьшаться за счет возникновения дополнительных рекомбинационных центров на границах нанокристаллов при адсорбции молекул NO_2 .
2. Зависимости сенсорного отклика нанокристаллического In_2O_3 на NO_2 от размеров нанокристаллов при освещении и в темноте различаются. Это может объясняться тем, что изменение темновой проводимости связано с изменением концентрации равновесных носителей заряда при адсорбции NO_2 , в то время как изменение фотопроводимости определяется изменением темпа рекомбинации неравновесных носителей заряда.
3. Эффект изменения фотопроводимости нанокристаллического In_2O_3 при адсорбции NO_2 обратим и может быть использован для создания газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре и освещении.

Детектирование молекул NO_2 на уровне предельно-допустимой концентрации рабочей зоны может осуществляться нанокристаллическим оксидом индия с размером нанокристаллов 7-10 нм при освещении ультрафиолетовым светом 385 нм и интенсивностью 2 мВт/см².

4. Фотопроводимость нанокристаллического In_2O_3 и нанокомпозитов на основе нанокристаллических In_2O_3 и ZnO увеличивается с повышением содержания водорода в воздухе. В то же время темновая проводимость нанокристаллического In_2O_3 практически не изменяется при добавлении водорода при комнатной температуре. Возможно детектирование водорода с помощью нанокompозита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при комнатной температуре в условиях подсветки зеленым светом (515-530 нм) на уровне значительно меньше нижнего предела взрываемости.
5. Время релаксации фотопроводимости немонотонно зависит от содержания ZnO в нанокompозите $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. При этом сенсорный отклик на водород при освещении коррелирует с временем релаксации фотопроводимости нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Эта корреляция подтверждает, что сенсорный отклик также, как и время релаксации, определяется рекомбинационными процессами, происходящими на границах нанокристаллов.

Достоверность полученных результатов определяется применением набора современных взаимно-дополняющих экспериментальных методик, согласием полученных экспериментальных данных на различных образцах, а также сопоставлением некоторых данных экспериментов с результатами работ других авторов, выполненных на схожих образцах.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертации, представлены в 24 докладах на профильных всероссийских и международных конференциях, среди которых Курчатовская молодежная школа (Москва, Россия, 2012-2015), 19-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Архангельск, Россия, 2013), международная молодежная научная конференция «Ломоносов» (Москва, Россия, 2013-2016), научная конференция МФТИ (Москва, Россия, 2013, 2014), международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-

Петербург, Россия, 2014, 2016), XII Российская конференция по физике полупроводников (Звенигород, Россия, 2015), Международная конференция «3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering» (Кишинев, Молдова, 2015), Международная конференция «8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics» (Кишинев, Молдова, 2016), Всероссийская научная конференция «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики» (Чебоксары, Россия, 2016, 2017), Первый российский кристаллографический конгресс (Москва, Россия, 2016), научная конференция «Ломоносовские чтения – 2017. Секция физики» (Москва, Россия, 2017).

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

Личный вклад автора. В основу диссертации легли результаты исследований, проведенные автором в период 2012 – 2018 г. на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в проведении всех описанных в диссертационной работе экспериментов, обработке и анализе полученных результатов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 105 наименований. Работа изложена на 110 страницах и содержит 41 рисунок и 3 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации и её практической значимости, а также сформулированы цели работы, её научная новизна и приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор работ, посвященных исследованиям электрических и фотоэлектрических свойств нанокристаллического In_2O_3 в различных атмосферах. В разделе 1.1 рассмотрены методы получения и структура нанокристаллического In_2O_3 . Приведены разные методы синтеза нанокристаллического In_2O_3 , но основное внимание уделено золь-гель методу,

как сравнительно простому и дешевому, но обладающему большими возможностями по варьированию структуры получающегося In_2O_3 . Отмечено, что с помощью золь-гель метода можно создавать нанокристаллический In_2O_3 с развитой поверхностью порядка $100 \text{ м}^2/\text{г}$, состоящий из нанокристаллов определенного размера с малым разбросом. Размер нанокристаллов может быть снижен до 5–7 нм, перспективного для высокочувствительных газовых сенсоров. С помощью золь-гель метода обычно синтезируется нанокристаллический In_2O_3 , зерна которого имеют кристаллическую структуру биксбиита. Приведена также информация о возможных дефектах в нанокристаллическом In_2O_3 .

В разделе 1.2 описаны электрические свойства нанокристаллического In_2O_3 . Оксид индия является полупроводником n-типа, основными донорными центрами в котором являются вакансии кислорода. Поверхность In_2O_3 покрыта хемосорбированным кислородом и другими молекулами. Для нанокристаллического In_2O_3 с большой удельной поверхностью состояние поверхности оказывает сильное влияние на проводимость. Хемосорбированный кислород захватывает электрон из зоны проводимости и создает истощенный слой. Представлены исследования по влиянию размера нанокристаллов и состава окружающей атмосферы на проводимость. Отмечается, что при уменьшении размеров нанокристаллов обычно наблюдается уменьшение проводимости, что связано с увеличением удельной поверхности и концентрации хемосорбированного на поверхности кислорода.

Приведены данные по влиянию парциального давления и концентрации кислорода, диоксида азота и водорода в окружающей среде на проводимость нанокристаллического In_2O_3 в разных температурных диапазонах. Отмечено, что, в зависимости от температуры, газы адсорбируются в разном виде (с диссоциацией или без нее). Диоксид азота взаимодействует с поверхностью оксида по механизму, аналогичному взаимодействию кислорода с поверхностью. При комнатной температуре проводимость In_2O_3 уменьшается при адсорбции диоксида азота, однако десорбция происходит очень медленно. Механизм взаимодействия водорода с поверхностью нанокристаллического In_2O_3 отличается от механизма взаимодействия кислорода и диоксида азота. Наличие водорода в окружающей среде, как правило, не влияет на проводимость

нанокристаллического In_2O_3 при комнатной температуре. Использование композитов на основе нанокристаллических In_2O_3 и ZnO позволяет увеличить влияние водорода на проводимость.

В разделе 1.3 содержатся данные по фотоэлектрическим свойствам нанокристаллического In_2O_3 . Представлены сведения о ширине запрещенной зоны нанокристаллического In_2O_3 . Приведены значения стационарной фотопроводимости нанокристаллического In_2O_3 при освещении ультрафиолетовым светом и отмечено, что исследований фотопроводимости In_2O_3 при освещении светом видимого диапазона практически нет. Отмечено, что кинетики нарастания и спада фотопроводимости нанокристаллического In_2O_3 имеют долговременный характер. Описаны объяснения долговременных кинетик фотопроводимости, предложенные в литературе. Однако исследования в литературе были проведены только в инертных атмосферах, вакууме и при разных давлениях кислорода, тогда как кинетики в средах с диоксидом азота и водорода не изучены.

Представлены имеющиеся данные по влиянию адсорбции диоксида азота на проводимость нанокристаллического In_2O_3 при освещении. Отмечено, что исследований проводимости при освещении в атмосфере водорода проведено не было. Были проведены такие исследования на ZnO , однако только при ультрафиолетовом освещении.

В заключении первой главы подведены краткие итоги имеющихся литературных данных по оптическим, электрическим и фотоэлектрическим свойствам нанокристаллического In_2O_3 и сформулированы основные задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описано изготовление и структура образцов и приведено описание методик исследования проводимости и фотопроводимости в различных спектральных диапазонах и газовых атмосферах.

В работе исследовались две серии образцов. Первая серия пленок нанокристаллического In_2O_3 отличалась менее крупными нанокристаллами и состояла из 3 типов образцов: со средними размерами 7 нм, 20 нм и 40 нм. Первая серия имела развитую поверхность и использовалась для исследования влияния адсорбции диоксида азота на фотоэлектрические свойства

нанокристаллического In_2O_3 . Создание первой серии с меньшими размерами нанокристаллов преследовало также и практическую цель – в газовой сенсорике важно детектирование диоксида азота на уровне нескольких ppm. Использование именно нанокристаллов с размерами около 10 нм позволяет достичь такой чувствительности к диоксиду азота (было показано в темноте).

Вторая серия образцов была изготовлена для исследования влияния адсорбции водорода на фотоэлектрические свойства пленок на основе нанокристаллического In_2O_3 . Пленки второй серии состояли из более крупных нанокристаллов с размером около 80 нм и представляли собой как пленки нанокристаллического In_2O_3 , так пленки на основе смесей нанокристаллических In_2O_3 и ZnO . Использование композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ было продиктовано тем фактом, что такие смеси обладают большей чувствительностью к водороду в темноте при повышенных температурах, чем чистые In_2O_3 и ZnO . В связи с этим представляло интерес сравнить чувствительность к водороду указанных материалов при комнатной температуре в условиях подсветки. Прикладное значение имеет возможность детектирования водорода на уровне 1%, поэтому пленки второй серии состояли из более крупных нанокристаллов (для детектирования на указанном уровне не требуется слишком большая удельная поверхность).

Синтез первой серии образцов проводили золь-гель методом. Структура нанокристаллического In_2O_3 первой серии исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе и с помощью метода рентгеновской дифракции. Было получено распределение нанокристаллов по размерам и подтверждено, что In_2O_3 имеет структуру биксибиита. Образцы второй серии изготавливались из коммерческих порошков In_2O_3 (AnalaR grade, 99.5%, BDH/Merck Ltd., Lutterworth, Leicestershire, UK) и оксида цинка (99.9%, Sigma-Aldrich Chemical Co., Gillingham, UK). Для образования пленки порошки оксидов в определенной пропорции смешивались с некоторым количеством воды, после чего их перетирали в ступке до получения однородной пасты. Пасту наносили на диэлектрическую подложку и отжигали при температуре 500 °C.

Для проведения исследований проводимости образцов в темноте и при освещении образец устанавливался в криостат, в котором для создания

атмосферы с определенным содержанием диоксида азота или водорода была организована продувная система. Концентрированный газ из баллона разбавлялся сухим воздухом из генератора сухого воздуха, и полученная смесь продувалась через криостат с образцом. Проводимость на постоянном токе измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487, проводимость на переменном токе измерялась с помощью импеданс-анализатора. Образец освещался через окошко криостата либо светодиодами, либо ксеноновой лампой, сфокусированный свет от которой проходил через монохроматор. Величина фотопроводимости (σ_{ph}) определялась как разность проводимости образца при освещении (σ_{ill}) и темновой проводимости (σ_d).

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

Основные экспериментальные результаты и их обсуждение приведены в **третьей и четвертой главах**. В разделе 3.1 рассмотрено влияние диоксида азота на проводимость нанокристаллического In_2O_3 в темноте и при освещении ультрафиолетовым светом. Исследования проводились при комнатной температуре. Продемонстрировано, что при напуске диоксида азота σ_d и σ_{ill} уменьшаются. Однако наблюдается восстановление σ_{ill} при удалении диоксида азота из атмосферы, в то время как темновая проводимость не восстанавливается.

Для оценки изменения проводимости в атмосфере, содержащей диоксид азота, вводится сенсорный отклик S

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

где σ – проводимость (темновая или фотопроводимость в зависимости от того, что измеряется) в атмосфере чистого воздуха без диоксида азота, $\sigma(\text{NO}_2)$ – проводимость в атмосфере, содержащей диоксид азота. Сенсорный отклик увеличивается при увеличении концентрации диоксида азота в атмосфере.

При освещении сенсорный отклик нанокристаллического In_2O_3 на диоксид азота увеличивается с уменьшением размеров нанокристаллов. Однако в темноте сенсорный отклик изменяется немонотонно с уменьшением размера нанокристаллов. Полученные данные о том, что σ_d в атмосфере диоксида азота меняется необратимо, тогда как σ_{ill} изменяется обратимо, а также то, что

зависимости сенсорного отклика от размеров нанокристаллов при освещении и в темноте качественно различаются, свидетельствует о различии механизмов сенсорного отклика в темноте и при освещении.

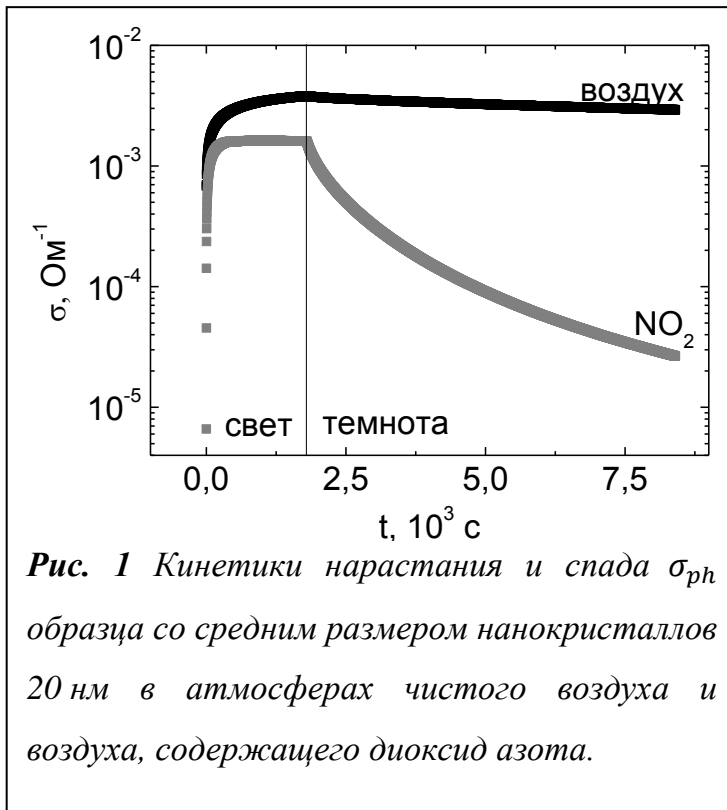


Рис. 1 Кинетики нарастания и спада σ_{ph} образца со средним размером нанокристаллов 20 нм в атмосферах чистого воздуха и воздуха, содержащего диоксид азота.

нарастания и спада фотопроводимости в атмосфере чистого воздуха и в атмосфере воздуха с диоксидом азота. На рис. 1 приведены кинетики нарастания и спада фотопроводимости нанокристаллического In_2O_3 (на примере образца со средним размером нанокристаллов 20 нм, для других образцов наблюдался аналогичный характер зависимостей) в атмосфере чистого воздуха и в атмосфере воздуха с диоксидом азота.

Кинетики фотопроводимости имеют достаточно сложную неэкспоненциальную зависимость. Полученные зависимости можно аппроксимировать растянутой экспонентой. Кинетики спада фотопроводимости аппроксимируются зависимостью

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

а кинетики нарастания фотопроводимости аппроксимируются зависимостью

$$\sigma_{ph}(t) = \sigma_{ph} \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \right), \quad (2)$$

При освещении ультрафиолетовым светом выполняется соотношение $\sigma_d \ll \sigma_{ph}$, поэтому можно считать, что $\sigma_{ph} \approx \sigma_{ill}$. Сенсорный отклик при освещении заключается в изменении стационарной фотопроводимости нанокристаллического In_2O_3 . Для анализа изменения фотопроводимости при адсорбции NO_2 были исследованы кинетики

где τ — "эффективное" время релаксации фотопроводимости, β — показатель экспоненты. Следует отметить, что растянутой экспонентой аппроксимируются зависимости нарастания и спада фотопроводимости как в воздухе, так и при наличии NO_2 .

Значение параметров τ и β приведены в таблице 1. Видно, что и при нарастании фотопроводимости, и при спаде значение времени релаксации τ сильно уменьшается при добавлении диоксида азота в атмосферу. Значение показателя экспоненты β незначительно меняется при смене атмосферы.

Таблица 1 Значения параметров аппроксимации кинетик фотопроводимости

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

Несмотря на то, что аппроксимирование изменения фотопроводимости со временем законом растянутой экспоненты широко используется [1,2], однако физический смысл получаемых аппроксимацией параметров τ и β остается до конца неясен. В связи с этим приводятся рассуждения о возможном физическом смысле параметров τ и β для рассматриваемого случая.

Другим способом изучения кинетик фотопроводимости может быть исследование изменения мгновенного времени релаксации $\tau_{\text{МГН}}$. Мгновенные времена релаксации выражаются непосредственно из дифференциального уравнения для фотопроводимости [3,4]

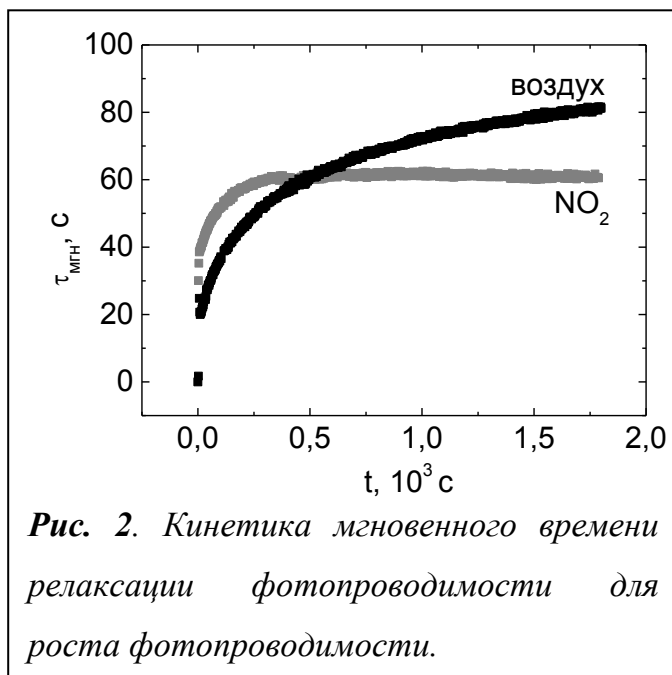
$$\frac{d\sigma_{ph}(t)}{dt} = e(\mu_n + \mu_p)g + \frac{\sigma_{ph}(t)}{\tau_{\text{МГН}}(t)}, \quad (3)$$

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

Со временем фотопроводимость выходит на стационарное значение, определяемое из уравнения (3), в котором фотопроводимость не зависит от времени (стационарная фотопроводимость) и выражается формулой

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

где τ – стационарное время релаксации фотопроводимости.

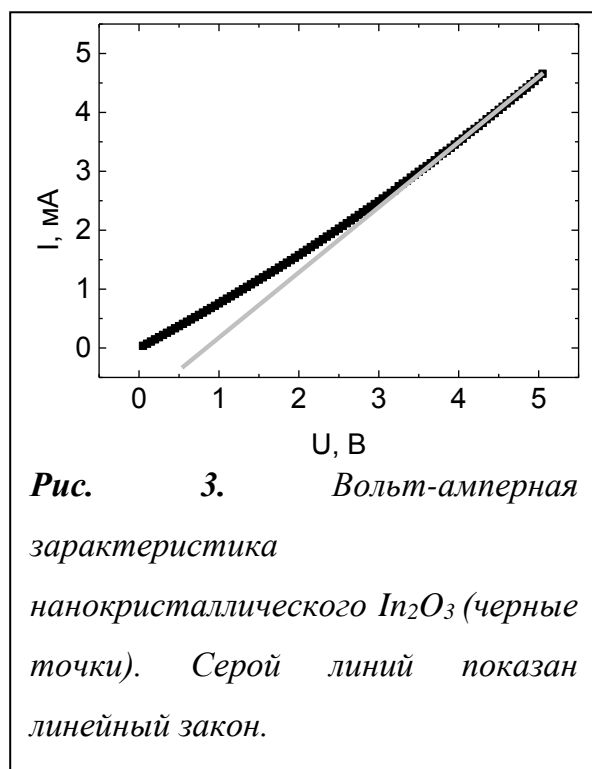


На рис. 2 представлено изменение мгновенного времени жизни при нарастании фотопроводимости, определенное по формуле (3). Видно, что в атмосфере диоксида азота мгновенное время релаксации при нарастании фотопроводимости выходит на стационарное значение, равное 61 с. Сравнивая получившееся значение времени релаксации в

стационарном случае с параметром τ из таблицы 1 (63.5 с), видно, что эти значения приблизительно равные, то есть в данном случае аппроксимирование кинетики роста растянутой экспонентой дает значение близкое к значению стационарного времени релаксации. В воздухе мгновенное время релаксации гораздо медленнее выходит на стационарное значение. Можно предположить, что адсорбция диоксида азота создает дополнительные рекомбинационные центры на поверхности нанокристаллов In_2O_3 , увеличивает темп рекомбинации неравновесных носителей заряда и уменьшает стационарное время жизни фотопроводимости, а, следовательно, и величину фотопроводимости.

В разделе 3.2 исследуется влияние напряжения смещения, поданного на образец для измерения σ_{ill} , на сенсорный отклик нанокристаллического In_2O_3 к диоксиду азота. Сенсорный отклик измерялся при освещении ультрафиолетовым светом и при поданном напряжении от 0.05 В до 5 В. Исследования показали, что сенсорный отклик увеличивается с увеличением напряжения. Однако наблюдаемый рост сенсорного отклика достаточно слабый – при увеличении

напряжения на два порядка сенсорный отклик образцов увеличивается не более, чем на 10%. Данный факт указывает на возможность снижения энергопотребления сенсора на основе нанокристаллического In_2O_3 за счет уменьшения (вплоть до 50 мВ) подаваемого напряжения. Сенсорный отклик определяется количеством молекул диоксида азота, которые хемосорбируются на поверхности, что, в свою очередь, определяется состоянием поверхности или, конкретнее, поверхностных дефектов, на которых происходит хемосорбция



диоксида азота. При изменении напряжения может происходить перезарядка поверхностных дефектов, которая приводит к изменению количества адсорбированных молекул диоксида азота. Подтверждением того, что при изменении напряжения происходит изменение изгиба зон, может являться нелинейность вольт-амперной характеристики образцов (рис. 3). Изменение количества хемосорбируемых молекул диоксида азота приведет к изменению сенсорного отклика при изменении

напряжения.

В разделе 3.3 было показано, что детектирование диоксида азота возможно при мигающем освещении, что может значительно снизить энергопотребление. На рис. 4 приведены результаты для двух режимов освещения, когда светодиод горит 1с (1с-14с) и 4с (4с-11с) из 15с. При значительном уменьшении времени освещения In_2O_3 сенсорный отклик снижается незначительно.

В разделе 3.4

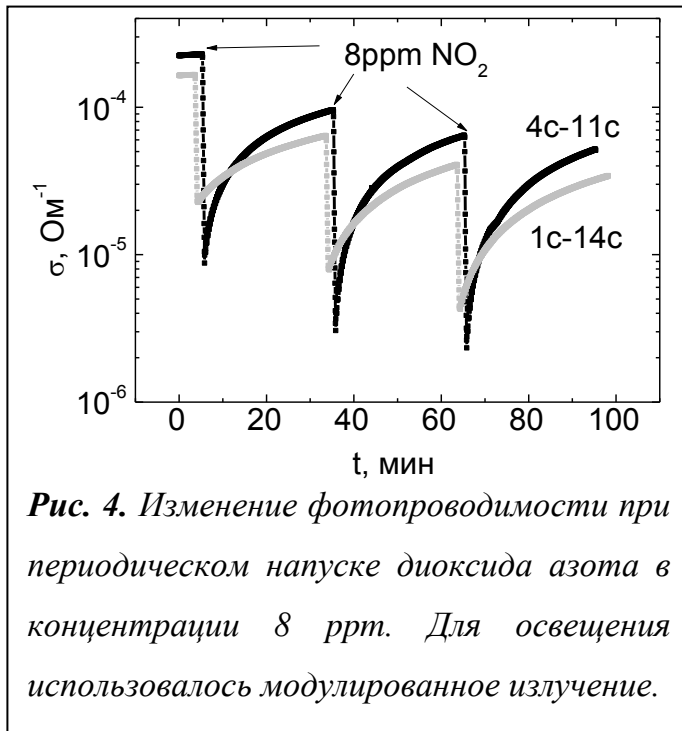


Рис. 4. Изменение фотопроводимости при периодическом напуске диоксида азота в концентрации 8 ppm. Для освещения использовалось модулированное излучение.

рассмотрено влияние диоксида азота на σ_{ill} нанокристаллического In_2O_3 при освещении зеленым светом (525 нм). Показано, что при освещении зеленым светом, также как и в случае ультрафиолетовой подсветки, σ_{ill} восстанавливается после удаления диоксида азота из атмосферы. Однако обратимость σ_{ill} частичная.

Частичная обратимость может быть связана с тем, что при зеленом освещении σ_{ph} того же порядка, что и σ_d . Поэтому на изменение σ_{ill} при адсорбции диоксида азота влияет как изменение σ_{ph} , так и изменение σ_d . Темновая проводимость при адсорбции диоксида азота изменяется необратимо, тогда как фотопроводимость изменяется обратимо. Поэтому σ_{ill} может восстанавливаться не до конца, что и наблюдается в эксперименте.

Глава 4 посвящена электрическим свойствам нанокристаллических композитов In_2O_3/ZnO и влиянию водорода на эти свойства. **Раздел 4.1** посвящен исследованию температурных зависимостей In_2O_3 и ZnO . Было установлено, что температурные зависимости в диапазоне температур от 270 К до 470 К состоят из двух активационных участков с разными энергиями активации. Полученные температурные зависимости проводимости можно объяснить присутствием двух эффективных донорных уровней. Происхождение этих уровней может быть различным. Это могут быть как дефектные состояния внутри нанокристаллов, так и поверхностные состояния на границах нанокристаллов. Также это могут быть состояния кислородных вакансий. **В разделе 4.2** описаны электрические и фотоэлектрические свойства композитов In_2O_3/ZnO . Обнаружено, что σ_d изменяется немонотонно с увеличением массовой доли ZnO в композите. Известно [5], что для описания

двухкомпонентных композитов часто прибегают к модели эффективной среды. Однако эта модель дает монотонную зависимость проводимости от соотношения компонент. Неприменимость данной модели может быть связана с наличием потенциальных барьеров между нанокристаллами композита. Также возможно появление промежуточной фазы, так как оксид цинка может в небольших количествах растворяться в In_2O_3 [6]. Однако оценить долю этой промежуточной фазы не представляется возможным.

При освещении композитов зеленым светом наблюдается рост фотопроводимости, который также можно описать законом растянутой экспоненты (2). Параметр β для всех исследованных пленок оказался близким к единице. Это означает, что кинетики фотопроводимости описываются законом близким к экспоненциальному, и, следовательно, параметр τ играет роль стационарного времени релаксации фотопроводимости. Практически экспоненциальный закон для нарастания и спада фотопроводимости в образцах второй серии (в отличие от образцов первой серии) может быть связан с большим, чем для образцов первой серии, размером нанокристаллов. В работе [7] связывают параметр β с процессом диффузии адсорбированных атомов кислорода. В свою очередь процесс диффузии может зависеть от размера нанокристаллов.

Раздел 4.3 посвящен влиянию водорода на σ_d и σ_{ill} нанокристаллического In_2O_3 и композитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Было обнаружено, что при комнатной температуре σ_{ill} изменяется при появлении водорода в атмосфере, тогда как на σ_d водород не влияет. В качестве примера на рис. 5 представлено изменение σ_d и σ_{ill} (при освещении зеленым светом) образца 2-1 при периодическом напуске водорода при комнатной температуре.

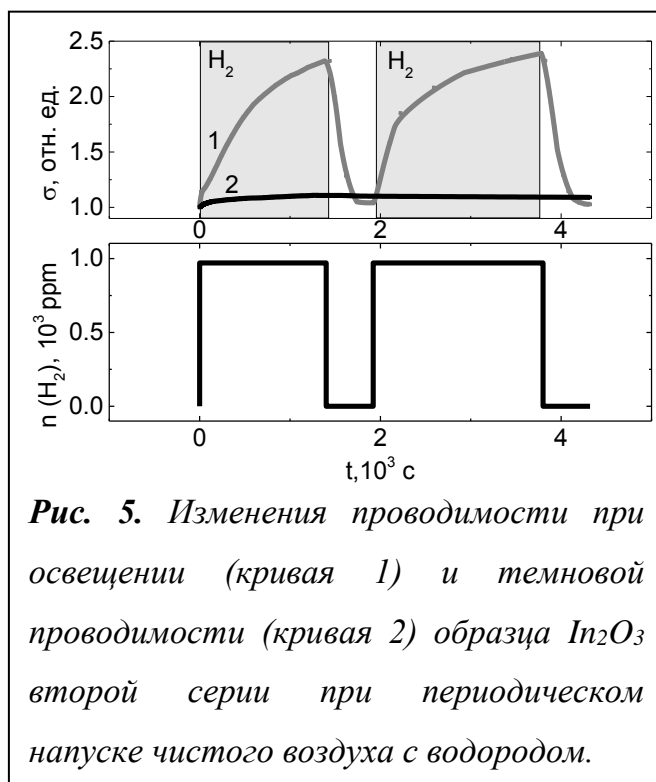


Рис. 5. Изменения проводимости при освещении (кривая 1) и темновой проводимости (кривая 2) образца In_2O_3 второй серии при периодическом напуске чистого воздуха с водородом.

Из рисунка видно, что σ_{ill} увеличивается при возникновении водорода в камере, причем это увеличение обратимое. При этом σ_d практически не изменяется при появлении водорода. Аналогичные результаты были получены и на остальных образцах второй серии.

Изменение σ_{ill} при отсутствии изменения σ_d при напуске водорода свидетельствует о том, что

меняется только фотопроводимость σ_{ph} . Так как параметры освещения не изменяются, изменение σ_{ph} должно обуславливаться изменением концентраций и положений рекомбинационных центров. Известно, что на поверхности In_2O_3 (и ZnO) молекулы водорода могут связываться с хемосорбированными ионами кислорода и вызывать их десорбцию [8]. Согласно предположению, сделанному в Главе 3, хемосорбированные ионы кислорода могут действовать как рекомбинационные центры. Поэтому можно заключить, что водород изменяет концентрацию рекомбинационных центров, приводя к десорбции кислорода. Подтверждением того, что сенсорный отклик на водород при освещении определяется изменением процессов рекомбинации, может быть полученная корреляция между сенсорным откликом и временем релаксации фотопроводимости композитов, представленная на рис. 6.

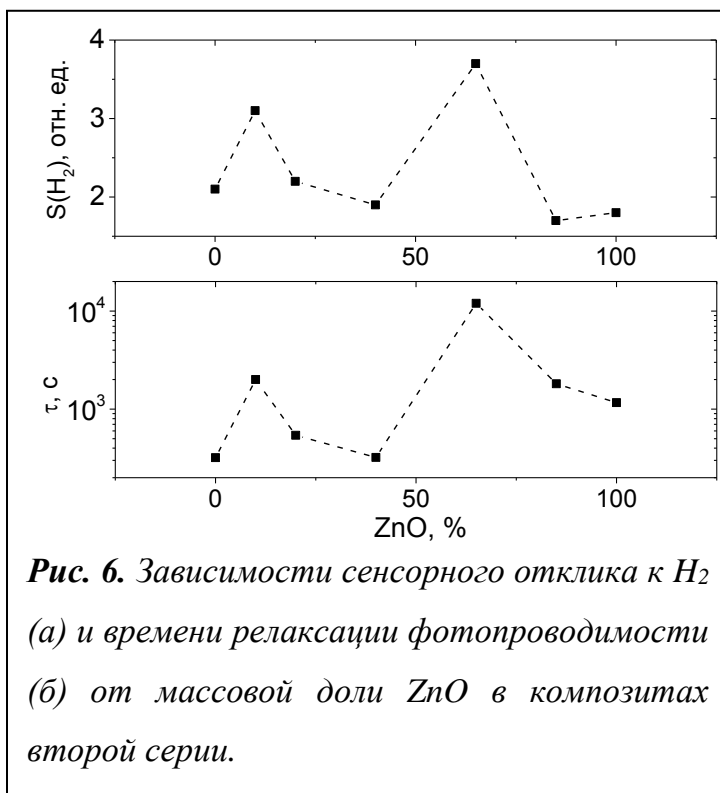


Рис. 6. Зависимости сенсорного отклика к H_2 (а) и времени релаксации фотопроводимости (б) от массовой доли ZnO в композитах второй серии.

Можно предположить, что в композитах ZnO/In_2O_3 с изначально (до напуска водорода) большими значениями τ темп рекомбинации неравновесных носителей заряда достаточно мал. Поскольку концентрация напускаемого водорода для всех образцов одинаковая, то и изменение концентрации рекомбинационных центров при этом также будет примерно одинаковым.

Изменение концентрации рекомбинационных центров будет сказываться на темпе рекомбинации. В относительных единицах изменение темпа рекомбинации должно сказываться сильнее для образцов с изначально более низким темпом рекомбинации, т.е. для таких образцов отношение фотопроводимости при напуске водорода к начальной фотопроводимости будет больше. Это и объясняет наблюдаемую корреляцию между сенсорным откликом и временем релаксации фотопроводимости.

Кроме того, было получено, что при освещении и при нагреве до рабочей температуры ($400\text{ }^\circ\text{C}$) сенсорный отклик нанокompозитов ZnO/In_2O_3 по разному зависит от соотношения компонент ZnO и In_2O_3 . Данный факт также подтверждает, что при освещении механизм сенсорного отклика совершенно другой, нежели при нагреве.

В заключении представлены основные результаты и выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что фотопроводимость нанокристаллического оксида индия уменьшается при адсорбции молекул NO_2 . Анализ спектральных зависимостей стационарной фотопроводимости, нарастания и спада

фотопроводимости в условиях адсорбции NO_2 и без адсорбции позволил установить, что уменьшение фотопроводимости In_2O_3 при адсорбции NO_2 связано с уменьшением времени релаксации фотопроводимости за счет возникновения дополнительных рекомбинационных центров на границах нанокристаллов.

2. Обнаружено, что изменение проводимости нанокристаллического In_2O_3 при адсорбции диоксида азота в зависимости от размеров нанокристаллов при освещении и в темноте различается. Предложено объяснение данного факта, учитывающее, что темновая проводимость и фотопроводимость определяются различными электронными процессами.
3. Показано, что эффект изменения проводимости при освещении ультрафиолетовым светом нанокристаллического In_2O_3 при адсорбции диоксида азота обратим и может быть использован для создания газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре. Были определены оптимальные условия для детектирования молекул диоксида азота на уровне ПДК рабочей зоны. Кроме того, выявлено, что при освещении зеленым светом изменение проводимости при адсорбции диоксида азота обратимо лишь частично. Предложено объяснение этому факту, связанное с тем, что фотопроводимость изменяется обратимо, а темновая проводимость изменяется необратимо.
4. Установлено, что температурные зависимости темновой проводимости нанокристаллического In_2O_3 и нанокомпозитов на основе In_2O_3 и ZnO в диапазоне температур от 270 К до 470 К состоят из двух активационных участков с разными энергиями активации. Предложена модель, описывающая полученные зависимости и учитывающая наличие локализованных состояний в запрещенной зоне нанокристаллических оксидов индия и цинка.
5. Обнаружено, что фотопроводимость нанокристаллического оксида индия и композитов на основе нанокристаллических оксидов индия и цинка увеличивается с повышением содержания водорода в воздухе. В то же время темновая проводимость нанокристаллического In_2O_3 практически не изменяется при добавлении водорода при комнатной температуре.

Увеличение фотопроводимости при росте содержания водорода в воздухе может объясняться уменьшением рекомбинационных центров на границах нанокристаллов и, соответственно, увеличением времени релаксации фотопроводимости.

6. Обнаружено, что время релаксации фотопроводимости немонотонно зависит от концентрации нанокристаллов оксида цинка в нанокристаллическом оксиде индия. При этом сенсорный отклик на водород при освещении коррелирует с временем релаксации фотопроводимости нанокомпозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$. Предложено объяснение этой корреляции, учитывающее, что изменение фотопроводимости нанокомпозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при напуске водорода связано с изменением темпа рекомбинации неравновесных носителей заряда, который зависит от соотношения компонент In_2O_3 и ZnO .
7. Продемонстрирована возможность детектирования водорода с помощью нанокомпозита $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при комнатной температуре в условиях подсветки зеленым светом (515–530 нм). Определено соотношение компонент в нанокомпозите $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ для достижения максимальной чувствительности к водороду.

Цитированная литература:

1. Reemts J., Kittel A. Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 13709.
2. Madel M. et al. Persistent photoconductivity in ZnO nanowires: influence of oxygen and argon ambient // J. Appl. Phys. 2017. Vol. 121, № 12. P. 124301.
3. Рывкин С. Фотоэлектрические явления в полупроводниках М. Физматгиз. 1963.
4. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М. Наука, 1977.
5. Снарский А.А., Безсуднов И.В., Севрюков В.А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах. Москва: ЛКИ, 2007. 304 р.
6. Zakrzewska K. Mixed oxides as gas sensors // Thin Solid Films. 2001. Vol. 391, № 2. P. 229–238.

7. Forsh E.A. et al. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains // *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 595. P. 25–31.
8. Rout C.S., Kulkarni G.U., Rao C.N.R. Room temperature hydrogen and hydrocarbon sensors based on single nanowires of metal oxides // *J. Phys. D-Applied Phys.* 2007. Vol. 40, № 9. P. 2777–2782.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

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

- A1. Ilin A.S., Ikim M.I., Forsh P.A., Belysheva T. V., Martyshov M.N., Kashkarov P.K., Trakhtenberg L.I. Green light activated hydrogen sensing of nanocrystalline composite ZnO-In₂O₃ films at room temperature// *Scientific Reports*. 2017. Vol.7. P. 12204.
- A2. Ilin A., Martyshov M., Forsh E., Forsh P., Rumyantseva M., Abakumov A., Gaskov A., Kashkarov P. UV effect on NO₂ sensing properties of nanocrystalline In₂O₃ // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2016. Vol. 231. P. 491–496.
- A3. Бельшева Т.В., Иким М.И., Ильин А.С., Кашкаров П.К., Мартышов М.Н., Paltiel Y., Трахтенберг Л.И., Фантина Н.П., Форш П.А. Особенности электрических и фотоэлектрических свойств пленок нанокристаллических оксидов индия и цинка. // *Химическая физика*. 2016. Т. 35. Стр. 42–48.
- A4. Ильин А.С., Фантина Н.П., Мартышов М.Н., Форш П.А., Чижов А.С. Влияние квантовых точек селенида кадмия на проводимость и фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. // *Физика и техника полупроводников*. 2016. Т. 50. Стр. 619–623.
- A5. Ильин А.С., Мартышов М.Н., Фантина Н.П., Форш П.А. Детектирование диоксида азота нанокристаллическим оксидом индия, содержащим квантовые точки селенида кадмия. // *Ядерная физика и инжиниринг*. 2015. Т. 6. Стр. 536–540.
- A6. Ilin A., Forsh E., Fantina N., Martyshov M., Forsh P., Kashkarov P. Influence of In₂O₃ nanocrystal size on the conductivity and photoconductivity in the

NO₂ atmosphere. // Journal of nanoelectronics and optoelectronics. 2015. Vol. 10. P. 680–682.

- A7. Ильин А.С., Фантина Н.П., Мартышов М.Н., Форш П.А., Воронцов А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Кашкаров П.К. Влияние напряжения на чувствительность нанокристаллического оксида индия к диоксиду азота в условиях ультрафиолетовой подсветки. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 5. Стр. 97–102.
- A8. Форш Е.А., Ильин А.С., Мартышов М.Н., Форш П.А., Кашкаров П.К. Релаксация фотопроводимости в нанокристаллическом оксиде индия. // Российские Нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 10–11. Стр. 18–21.

Иные публикации:

- A9. Ильин А.С., Воронин К.А., Мартышов М.Н. Фотопроводимость нанокристаллического оксида индия.// Сборник аннотаций работ 10-й курчатовской молодежной школы, 23–26 октября 2012, Москва, стр.71.
- A10. Ильин А.С., Форш Е.А., Мартышов М.Н. Кинетики нарастания и спада фотопроводимости нанокристаллического оксида индия. // Материалы 19-й Всероссийской научной конференция студентов-физиков и молодых ученых, 28 марта – 4 апреля 2013, Архангельск, стр. 160.
- A11. Ильин А.С., Форш Е.А., Ситников И.А. Изучение спектральной зависимости фотопроводимости нанокристаллического оксида индия. // Сборник тезисов докладов XX международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 8–13 апреля 2013, Москва, стр. 459–460.
- A12. Forsh E., Ilyin A., Martyshov M., Forsh P., Kashkarov P. Stretched-exponential photoconductivity decay in nanocrystalline indium oxide.// Proceedings of 2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, 18–20 April 2013, Republic of Moldova, p.281–285.
- A13. Ильин А.С., Ситников И.А., Фантина Н.П., Мартышов М.Н. Влияние размера кристаллов на чувствительность нанокристаллического оксида индия к диоксиду азота в условии ультрафиолетовой подсветки. // Сборник аннотаций работ 11-й курчатовской молодежной школы, 12–15 ноября 2013, Москва, стр. 70.
- A14. Ситников И.А., Ильин А.С., Фантина Н.П., Мартышов М.Н. Влияние адсорбции диоксида азота на фотоэлектрические свойства

- нанокристаллического оксида индия. // Труды 56-й научной конференции МФТИ, 25–30 ноября 2013, Москва-Долгопрудный-Жуковский, стр. 52.
- A15. Ильин А.С., Фантина Н.П., Ситников И.А. Влияние ультрафиолетовой подсветки на изменение проводимости нанокристаллического оксида индия при адсорбции диоксида азота. // Сборник тезисов докладов XXI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», 8–13 апреля 2014, Москва, стр. 288.
- A16. Ситников И.А., Ильин А.С.. Фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. // Сборник тезисов докладов XXI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2014», 8–13 апреля 2014, Москва, стр. 222–223.
- A17. Ильин А.С., Мартышов М.Н., Ситников И.А., Фантина Н.П., Форш П.А., Кашкаров П.К. Детектирование диоксида азота с помощью нанокристаллического оксида индия при комнатной температуре. // Сборник трудов IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 7–10 июля 2014 года, Санкт-Петербург, стр. 331–332.
- A18. Ситников И.А., Ильин А.С., Фантина Н.П., Мартышов М.Н.. Исследование электрофизических свойств нанокристаллического оксида индия с квантовыми точками селенида кадмия методом импедансной спектроскопии. // Труды 57-й научной конференции МФТИ с международным участием, 24–29 ноября 2014, Москва-Долгопрудный-Жуковский, стр. 32–33.
- A19. Фантина Н.П., Ильин А.С., Ситников И.А., Мартышов М.Н., Чижов А.С.. Влияние квантовых точек CdSe на электропроводность нанокристаллического оксида индия. // Сборник аннотаций 12-й курчатовской молодежной научной школы, 28–31 октября 2014, Москва, стр. 83.
- A20. Ильин А.С., Фантина Н.П., Мартышов М.Н. Влияние квантовых точек селенида кадмия на спектральную фотопроводимость нанокристаллического оксида индия. // Сборник тезисов докладов XXII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2015», 13–17 апреля 2015, Москва.

- A21. Фантина Н.П., Ильин А.С. Влияние квантовых точек CdSe на проводимость и фотопроводимость нанокристаллического In_2O_3 // Сборник аннотаций 13-й курчатовской молодежной научной школы, 27–30 октября 2015, Москва
- A22. Ильин А.С., Мартышов М.Н., Фантина Н.П., Форш П.А., Кашкаров П.К. Электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия с квантовыми точками CdSe// Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников, 21–25 сентября 2015, Звенигород, стр. 230.
- A23. Ilin A., Fantina N., Martyshov M., E. Forsh and P. Kashkarov. UV Effect on NO_2 Sensing Properties of Nanocrystalline In_2O_3 // Proceedings of 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, September 23–25, 2015, Moldova, Chisinau, S3–1.7.
- A24. Фантина Н.П., Ильин А.С., Иким М.И. Исследование электрических и фотоэлектрических свойств пленок нанокристаллических оксидов индия и цинка // Сборник тезисов докладов XIII Международной научной конференции «Ломоносов-2016», 11–15 апреля 2016, Москва, том 2, стр. 290–291.
- A25. Ильин А.С., Мартышов М.Н., Фантина Н.П., Форш П.А., Кашкаров П.К. Электронные процессы в металлоксидных пленках с квантовыми точками селенида кадмия. // Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 4–7 июля 2016 года, Санкт-Петербург, стр. 285–286.
- A26. Фантина Н.П., Ильин А.С., Иким М.И., Форш П.А., Кашкаров П.К. Электропроводность и фотопроводимость нанокристаллических оксидов индия и цинка// Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 4–7 июля 2016 года, Санкт-Петербург, стр. 321–322.
- A27. Forsh P. A., Ilin A. S., Fantina N. P., Martyshov M. N., Kahkarov P. K., Effect of cadmium selenide quantum dots implantation on electrical and photoelectrical properties of indium oxide. // Book of Abstracts of 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 12 – 15 September 2016, Chisinau, Moldova, p. 206.
- A28. Ильин А.С., Мартышов М.Н., Форш П.А., Кашкаров П.К. Фотоэлектрические свойства композита на основе нанокристаллического оксида индия с внедренными квантовыми точками селенида кадмия. // Сборник трудов IV Всероссийской научной конференции

"Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики", 29–30 сентября 2016, Чебоксары, стр. 102–106.

- A29. Фантина Н. П., Ильин А. С., Король В. В. Сравнение и интерпретация электрических и фотоэлектрических свойств нанокристаллических оксидов индия и цинка. // Сборник аннотаций XIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы, 8–11 ноября 2016, Москва, с.171.
- A30. Ильин А. С., Мартышов М. Н., Форш П. А., Кашкаров П. К. Нанокристаллический оксид индия для сенсоров: структура и электронные свойства. // Сборник тезисов Первого российского кристаллографического конгресса, Москва, ВДНХ, 21–26 ноября 2016, с. 407.
- A31. Мартышов М. Н., Ильин А. С., Форш П. А., Иким М. И., Трахтенберг Л.И., Кашкаров П.К. Особенности электронного переноса в нанокристаллических оксидах индия и цинка. // Сборник тезисов докладов. Ломоносовские чтения - 2017. Секция физики. Москва, 17–26 апреля 2017, с. 49–51.
- A32. Форш П. А., Ильин А. С., Мартышов М. Н., Кашкаров П. К. Электрические и фотоэлектрические свойства нанокристаллического оксида индия с квантовыми точками селенида кадмия. // Сборник трудов V Всероссийской научной конференции «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики». Чебоксары, 27–28 октября 2017, с. 26–30.