ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Ment

ТАМБАСОВ ИГОРЬ АНАТОЛЬЕВИЧ

Тонкие In₂O₃, Fe – In₂O₃ и Fe₃O₄ – ZnO пленки, полученные твердофазными реакциями: структурные, оптические, электрические и магнитные свойства

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,

В.Г. Мягков

КРАСНОЯРСК 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ	11
1.1.1 Методы получения прозрачных проводящих оксидов	11
1.1.2 Структура и морфология ППО	23
1.1.3 Электрические свойства ППО	30
1.1.4 Оптические свойства ППО	40
1.2 ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАГНИТНЫЕ ОКСИДЫ	46
1.2.1 Особенности структуры и морфологии ППМО	47
1.2.2 Магнитные свойства ППМО	50
1.3 ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКИХ ППО И ППМО ПЛЕНОК	52
1.4 Выводы по литературному обзору	53
2 НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА И	
ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК	54
2.1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК	54
2.2 НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И	
СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК	56
2.3 НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ	
СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК	57
2.4 НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙС	TB
ТОНКИХ ПЛЕНОК	59
2.5 НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙС	ΓВ
ТОНКИХ ПЛЕНОК	60
3 ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АВТОВОЛНОВ	ыМ
ОКИСЛЕНИЕМ	61

3.1 Особенности метода автоволнового окисления для получения тонких	
ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ	61
3.2 Структура и морфология пленок оксида индия	62
3.3 Электрические свойства пленок оксида индия	66
3.4 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ	67
3.5 Сравнительный анализ и предполагаемый механизм автоволнового	
ОКИСЛЕНИЯ	69
4 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ФОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ Н	łΑ
ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА In ₂ O ₃ ТОНКИХ ПЛЕНОК	71
4.1 ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛЕНОК ОКСИ	ІДА
ИНДИЯ	71
4.2 Динамическое изменение сопротивления пленки оксида индия в	
ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФОТООБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ	73
4.3 РЕЛАКСАЦИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИ	я
ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ ПОСЛЕ ФОТООБЛУЧЕНИЯ	75
4.4 Индуцированный при помощи УФ облучения переход металл –	
ПОЛУПРОВОДНИК В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ИНДИЯ	79
5 КОМПОЗИТНЫЕ FE – In ₂ O ₃ И Fe ₃ O ₄ - ZnO ТОНКИЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ	
ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ	84
5.1 Особенности синтеза тонких композитных Fe – In ₂ O ₃ пленок	84
5.2 Структурные свойства тонких композитных Fe – In ₂ O ₃ пленок	86
5.3 НАМАГНИЧЕННОСТЬ И СОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ТОНКИХ КОМПОЗИТНЫХ FE –	_
IN2O3 ПЛЕНОК	90
5.4 Структурные свойства тонких композитных Fe ₃ O ₄ – ZnO пленок	91
5.5 НАМАГНИЧЕННОСТЬ ТОНКИХ КОМПОЗИТНЫХ FE ₃ O ₄ – ZNO ПЛЕНОК	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	101
ЛИТЕРАТУРА	102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. В настоящее время широко исследуются полупроводниковые прозрачные оксиды, такие как In₂O₃, ZnO, SnO₂, CdO, Ga₂O₃, TiO₂ и более сложные двойные и тройные оксиды. Это связанно с тем, что такие материалы обладают одновременно прозрачностью (~ 90 %) в видимом диапазоне и способностью проводить электрический ток. Представленные оксиды применяются при изготовлении тонких дисплеев, органических светоизлучающих диодов, солнечных батарей, тонкопленочных транзисторов, газовых сенсоров, космических аппаратов и т.д. Для увеличения проводимости эти оксиды обычно легируют атомами Sb, In, Sn, Ti, F, Al, Ga и т.д. На сегодняшний день одним из самых промышленно востребованным проводящим оксидом является In₂O₃ легированный атомами Sn (ITO).

В научной литературе достаточно хорошо освещен класс полупроводниковых прозрачных оксидов. Однако до сих пор остается нерешенным вопрос о природе электрической проводимости в таком классе материалов, что является предметом непрерывных теоретических и экспериментальных исследований.

В большинстве случаев проводящие оксиды используются в формате тонких пленок. Существует различные методы синтеза плёнок на основе In₂O₃, включающие: термическое вакуумное осаждение, магнетронное распыление, импульсно-лазерное осаждение, газофазное осаждение, послойное атомное осаждение, золь-гель метод и др. Также существуют методы вакуумного термического напыления чистого индия с последующим термическим окислением при атмосферном давлении. Однако эти методы требуют при осаждении нагрев подложки до 500°C или последующий отжиг осажденных пленок при температурах до 700°С. Представленные методы изготовления требуют дорогого технологического оборудования и не просты для промышленной В реализации. условиях развития оптоэлектроники, микроэлектроники И наноэлектроники на полимерных подложках и с применением полимерных материалов, которые чувствительны к высоким температурам обработки, появляются определенные технологические трудности при синтезе пленок оксида индия на термочувствительных подложках. Кроме этого, современное производство тонких пленок направленно на

упрощение технологии и снижение стоимости производства. Поэтому, разработка низкотемпературных недорогих и простых методов получения тонких пленок оксида индия является актуальной проблемой.

В научном и прикладном аспектах важную роль занимают исследования, посвященные взаимодействию электромагнитного излучения на электрические и оптические свойства тонких пленок прозрачных проводящих оксидов. В основном проводящие прямозонными И широкозонными (> 3 эB) оксиды являются полупроводниками с электронным типом проводимости. Понимание механизмов влияния электромагнитного излучения, с энергией сопоставимой энергии ширины запрещенной зоны, на физические свойства прозрачных оксидных полупроводников является важной научной и прикладной задачей.

В научной литературе существует информация о влияния ультрафиолетового (УФ) облучения на сопротивление пленок оксида индия. В результате УФ облучения происходит резкое уменьшение сопротивления пленок оксида индия. После прекращения облучения, происходит медленное восстановление сопротивления. Количественное изменение сопротивления пленок In₂O₃ при облучении УФ светом сильно зависит от структуры и морфологии самой пленки. Одним из объяснений данного эффекта является генерация свободных носителей заряда под действием ультрафиолетового света. Эффект облучения УФ светом может быть использован для улучшения чувствительности газовых сенсоров, основанных на тонких пленках оксида индия. Представляют особый интерес для практического применения исследования комплексного влияния температуры и облучения на сопротивления In₂O₃ пленок, полученных различными методами. Однако, таким исследованиям уделено мало внимания и детального объяснения комплексного взаимодействия облучения и температуры на физические свойства проводящих прозрачных оксидов не приводится. Таким образом, исследования влияния температуры и облучения, с энергией сопоставимой энергии ширины запрещенной зоны, на физические свойства прозрачных проводящих оксидов являются актуальными.

Полупроводники, проявляющие ферромагнетизм при комнатной температуре и имеющие высокую температуру Кюри, привлекают значительное внимание исследователей из-за их потенциального применения в устройствах спинтроники. В

5

таких полупроводниках можно реализовать управление электронами за счет их собственного спина посредством внешнего магнитного поля.

Природа ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) и разбавленных магнитных оксидов (РМО) имеет огромный научный и технологический интерес. Формирование РМП и РМО состоит в легировании металлами, которые встраиваются в рёшётку полупроводника или оксида с формированием твёрдого раствора. Перспективными кандидатами для РМО являются допированые 3d ионами переходных металлов проводящие прозрачные оксиды, такие как In₂O₃, ZnO, TiO₂, SnO₂. Однако, многочисленные экспериментальные результаты содержат противоречивые данные о ферромагнитном порядке в идентичных РМП и РМО образцах, полученных различными методиками. Природа комнатного магнетизма в РМП и РМО остаётся не известной И олним ИЗ объяснений является формирование ферромагнитных (ферримагнитных) включений. Таким образом, разработка методов синтеза тонких прозрачных проводящих оксидных пленок, в том числе композитных, которые проявляют ферромагнетиз при комнатной температуре, является актуальной задачей.

Целью настоящей диссертационной работы являлось создание новых подходов синтеза для получения тонких поликристаллических In_2O_3 пленок и тонких композитных Fe - In_2O_3 , Fe₃O₄ - ZnO пленок с помощью твердофазных реакций, а так же исследования их структурных, оптических, электрических и магнитных свойств.

Для достижения поставленной цели в данной работе решались следующие задачи:

- синтезировать с помощью твердофазной реакцией окисления и провести исследования структурных, оптических и электрических свойств тонких In₂O₃ пленок;
- исследовать влияния ультрафиолетового излучения (> 3 эВ) на оптические и электрические свойства тонких In₂O₃ пленок;
- исследовать влияния ультрафиолетового излучения (> 3 эВ) и температуры на электрические свойства тонких In₂O₃ пленок;
- изготовить с помощью твердофазной реакции и провести исследования структурных и магнитных свойств тонких композитных Fe – In₂O₃ пленок;
- 5) изготовить с помощью твердофазной реакции и провести исследования структурных и магнитных свойств тонких композитных Fe₃O₄ ZnO пленок.

Научная новизна диссертационной работы может быть сформулирована в виде следующих положений, выносимых на защиту:

- предложен новый низкотемпературный способ синтеза тонких In₂O₃ пленок с помощью твердофазной реакцией автоволнового окисления с температурой инициирования реакции ~ 180⁰С при скорости нагрева ≥ 1 К/сек. Показано, что при проведении автоволновой реакции, тонкие In₂O₃ пленки обладают однородной структурой по плоскости и по глубине по сравнению с исходной пленкой. Продемонстрировано, что после реакции автоволнового окисления коэффициент пропускания значительно увеличивается в диапазоне длин волн 400 – 1100 нм (средний коэффициент пропускания порядка ~ 86 %) по сравнению с исходной пленкой. Коэффициент пропускания зависит от давления вакуумной камеры при проведении реакции. Удельное сопротивление пленок становится ~ 10⁻² Ом·см;
- 2) впервые показано, что с помощью УФ облучения индуцируется переход типа металл-полупроводник в тонких In₂O₃ пленках с температурой перехода Тмпп ~ 100 К. Продемонстрировано, что переход является обратимым и возобновляемым с помощью выдержки на воздухе и УФ облучения, соответственно. Показано, что УФ излучение и температура влияют на изменение электрических и оптических свойств тонких In₂O₃ пленок;
- 3) разработан новый способ получения тонких композитных Fe In₂O₃ пленок, которые обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре, с низкой температурой начала протекания реакции (~ 180⁰C). Впервые получены тонкие композитные Fe₃O₄ ZnO пленки, которые имеют высокую намагниченность при комнатной температуре, при низкой температуре начала протекания реакции (~ 240⁰C). Выявлены структурные особенности, которые ответственны за наличия магнитных свойств синтезированных композитных пленок.

Практическая значимость работы. Разработана простая и низкотемпературная технология получения тонких In₂O₃ пленок, которая позволяет снизить температуру до возможности синтеза пленок на термочувствительные подложки, например на подложки из полиэтилентерефталата. Разработанная технология может быть использована для синтеза других металлооксидных полупроводниковых тонких пленок. Кроме того, для

реализации представленного метода синтеза требуется относительно недорогое технологическое оборудование.

Исследования влияния УФ облучения и температуры на электрические и оптические свойства тонких In_2O_3 пленок могут быть использованы в космическом машиностроении для анализа оптических свойств покрытий космических аппаратов, а также могут быть использованы при разработке газовых сенсоров на основе прозрачных проводящих оксидов.

Разработанная методика получения тонких нанокомпозиционных $Fe - In_2O_3$ и $Fe_3O_4 - ZnO$ пленок может быть применена для изготовления требуемых материалов устройств спинтроники. Синтезированные и исследованные нанокомозитные $Fe - In_2O_3$ и $Fe_3O_4 - ZnO$ пленки могут быть использованы для создания новых устройств спинтроники.

Работа поддержана ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологичного комплекса России на 2007-2013 годы" (госконтракт №14.513.11.0023).

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач настоящей диссертационной работы. Проводил изготовление образцов и участвовал в проведении экспериментальных исследований, активно участвовал в интерпретации полученных результатов, подготовке и написанию научных статей по результатам исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученных «ВНКСФ-18» (г. Красноярск, 2012), 3 Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Москва, 2012), международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт – Петербург, 2012), 5 Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» (Иркутск, 2012), 16 международной научной конференции «Решетневские чтения» (г. Красноярск, 2012), Всероссийской научной конференции «Решетневские чтения» (г. Красноярск, 2012), Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученных «ВНКСФ-19» (г. Архангельск, 2013), Всероссийской молодежной научной конференции «Инновация в материаловедении» (г. Москва, 2013) получен диплом 2 степени за победу в открытом конкурсе научных работ секции «Материалы авиационной и космической техники»

(Приложение 1), 11 Российской конференции по физике полупроводников (г. Санкт-Петербург, 2013), школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Новосибирск, 2013), V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism EASTMAG-2013 (г. Владивосток, 2013).

Публикации по теме работы. Материалы диссертационной работы опубликованы в **6** статьях в реферируемых зарубежных и российских научных журналах, а также в тезисах 10 докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитированной литературы и приложения. Общий объем диссертации - 116 страниц, включая 54 рисунка, 4 таблицы и 1 страницу приложения. Библиографический список содержит 148 наименований.

Краткое содержание диссертации.

Во введении дано обоснование актуальности выбранной темы диссертационной работы. Сформулированы цели и задачи исследований, показаны новизна, практическая значимость полученных результатов и сведения об апробации работы, приведены защищаемые положения, кратко изложено содержание работы.

В 1-й главе проведён литературный обзор работ по синтезу и исследованию физических свойств тонких прозрачных проводящих оксидных пленок (ППО) и прозрачных проводящих оксидных тонких пленок, которые обладают магнитными свойствами (ППМО). Представлены методы и технологии для синтеза тонких ППО и ППМО пленок. Рассмотрены результаты исследования структурных, электрических, оптических и магнитных свойств тонких ППО и ППМО пленок. Освещены прикладные направления, в которых используются или могут быть использованы тонкие ППО и ППМО пленки. В конце главы приводятся выводы по обзору научной литературы, которые были приняты во внимания при определении цели и задач настоящей диссертационной работы.

Во 2-й главе представлены научное оборудование и методики, которые были использованы для синтеза и исследования физических свойств тонких поликристаллических In₂O₃ и композитных Fe – In₂O₃, Fe₃O₄ – ZnO пленок.

3 глава посвящена синтезу тонких пленок In₂O₃ методом низкотемпературной автоволновой реакции окисления в низком вакууме (от 1.5 до 0.5 Торр). Представлены

исследования структурных, оптических и электрических свойств полученных тонких пленок оксида индия. Предложен механизм реакции автоволнового окисления. Представлен сравнительный анализ оптоэлектронных свойств пленок оксида индия по сравнению с оптоэлектронными свойствами пленок оксида индия, полученных другими методами.

4 глава посвящена результатам исследования комплексного воздействия температуры (5 – 373 К) и фотооблучения (спектральный диапазон 0.2 – 0.7 мкм) на оптоэлектронные свойства пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением. Представлены исследования релаксации электрического сопротивления и коэффициента пропускания в диапазоне длин волн 5 – 20 мкм после прекращения облучения. Показано, что облучение УФ светом приводит к возникновению перехода металл-полупроводник $(M\Pi\Pi)$ при низких температурах. Кроме того, продемонстрированы обратимость и повторяемость МПП с помощью выдержки на воздухе и УФ облучения, соответственно.

В 5-й главе представлен новый метод синтеза для реализации композитных Fe – In_2O_3 и Fe₃O₄ – ZnO тонких пленок, которые имели высокую намагниченность при комнатной температуре, с помощью твердофазных реакций. Приведены результаты исследования структурных и магнитных свойств композитных Fe – In_2O_3 и Fe₃O₄ – ZnO тонких пленок. Определены структурные особенности, которые являются ответственными за магнитные свойства композитных пленок.

В заключении диссертации приводятся основные результаты и выводы работы, заключение, приложение, а также список цитируемой литературы (библиография).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Данная глава посвящена литературному обзору научных работ, которые освещают современное состояние по синтезу и исследованию физических свойств тонких прозрачных проводящих оксидных пленок и прозрачных проводящих оксидных пленок, которые обладают магнитными свойствами. Представлены методы и технологии для синтеза тонких ППО и ППМО пленок. Рассмотрены результаты исследования структурных, электрических, оптических и магнитных свойств тонких ППО и ППМО пленок. Освещены прикладные направления, в которых используются или могут быть использованы тонкие ППО и ППМО пленки.

1.1 Прозрачные проводящие оксиды

Прозрачные проводящие оксиды составляют особый класс полупроводников, которые, как правило, имеют широкую ширину запрещенной зоны и являются прямозонными полупроводниками. Такие материалы включают в себя: In_2O_3 , ZnO, CdO, SnO₂, Ga₂O₃, TiO₂ а также более сложные двойные и тройные оксиды. В основном прозрачные проводящие оксиды используются в пленочной форме, и поэтому далее будут приводиться данные о методах получения и исследованиях физических свойств именно тонких ППО пленок.

1.1.1 Методы получения прозрачных проводящих оксидов

Прозрачные проводящие оксиды в нанопленочной форме можно получить физическими или химическими методами, а также их комбинациями. Вначале будут кратко рассмотрены физические, а потом химические методы получения ППО.

Физические методы. Одним из самых простых физических методов получения ППО является вакуумное термическое осаждение тонкой металлической пленки исходного чистого материала на подложку и последующее окисление путем отжига в кислородосодержащей среде. Впервые таким методом были получены тонкие CdO пленки в 1907 году, обладающие прозрачностью в видимом диапазоне и способностью проводить электрический ток. Представленным способом можно получить различные ППО пленки. Например, в работе [1] использовали термическое осаждение индия в вакууме для получения тонких пленок и последующее их окисление на воздухе. Было показано, что окисление пленки полностью происходит при температуре ~ 720 К при этом средний размер зерна и удельное сопротивление было ≈ 40 нм и $\approx 10^{-2}$ Ом·см, соответственно. В работе [2] использовали тонкие пленки металлического индия, которые осаждались термическим испарением индия в вакууме с последующим окислением на воздухе при температуре 600 К. Полученные пленки оксида индия обладали прозрачностью ~ 73,2 % в диапазоне 400 – 900 нм и удельным электрическим сопротивлением ~ 10,6·10⁻² Ом·см. Авторами работы [3] было показано, что при увеличении скорости нагрева при окислении пленок индия улучшаются оптические и электрические свойства полученных пленок оксида индия. В недавнем исследовании [4] было продемонстрировано, что при увеличении температуры отжига пленки металлического индия в кислородосодержащей среде до 700 К происходит улучшение оптических свойств пленок оксида индия по сравнению с меньшей температурой отжига.

Необходимо отметить, что для представленного способа получения оксидных пленок применимы различные методы получения исходных металлических пленок. Прозрачные проводящие оксидные пленки можно получать с помощью прямого термического испарения исходного оксидного материала.

Особенность данного метода – существование собственной начальной температуры начала реакции окисления металлической пленки, которая зависит от типа металла. В большинстве случаев температура начала процесса окисления лежит больше или в пределах плавления полимерных и стеклянных подложек. Поэтому, представленный способ может быть не пригодным для синтеза пленок на термочувствительные подложки.

Известен способ испарения чистого металла в среде кислорода. Такой метод получил название *реактивного испарения*. Одной из разновидностью данного метода является *активированное реактивное испарение*, в котором используется дополнительно создаваемая плазма из смеси Ar + O₂ с помощью торированного вольфрамового излучателя и низковольтового анода [5, 6]. На рисунке 1 схематично представлено конфигурация нескольких установок активированного реактивного испарения для получения тонких In₂O₃ пленок [6, 7]. В работе [7], авторы провели исследования оптических и электрических свойств тонких пленок оксида индия в зависимости от давления кислорода во время осаждения пленок. Давление кислорода менялось от 3,75·10⁻⁴ до 3,75·10⁻³ Торр в вакуумной камере. Синтез пленок проходил при фиксированной температуре подложки равной 573 К.



Рисунок 1. Схема установки активированного реактивного испарения (*a*), используемая в работе [7], где: E₁, E₂ – электроды для зажигания плазмы; В – тигель для испарения необходимого металла; N.V – вентиль для регулировки подачи кислорода в камеру через кольцевую трубку; Н – нагреватель подложки; S.H – охладитель подложки. Схема установки активированного реактивного испарения (*б*), используемая в работе [6].

При давлении 1,5·10⁻³ Торр были получены пленки оксида индия с наилучшими свойствами: удельное сопротивление 8,2·10⁻⁴ Ом·см; прозрачность 87 %.

С помощью метода импульсно-лазерного осаждения можно получить достаточно качественные прозрачные проводящие оксидные пленки. Суть метода импульснолазерного осаждения заключается в следующем. Исходная мишень ППО расположена внутри вакуумной камеры. С помощью лазерного излучения определенной частоты и мощности производится испарение небольшого количества материала И его последующее осаждение на подложку. При этом излучение лазера происходит в импульсном режиме для того чтобы исключить перегрев или расплавление мишени. Как правило, длительность лазерного импульса порядка нескольких десятков наносекунд. В настоящее время, для этих целей широко используют эксимерные лазеры с длиной волны лежащей в ультрафиолетовой области [8-10]. Это связано с тем, что излучение эффективно поглощается оксидными мишенями. Лазеры с другими длинами волн также используются для получения тонких ППО пленок [11, 12]. На рисунке 2 представлены принципиальные схемы установок импульсно-лазерного осаждения для получения тонких ППО пленок [8, 13].



Рисунок 2. Схема установки импульсно-лазерного осаждения, используемая в работе (*a*) [8], где:ТМР и RP – турбомолекулярный и ротарный вакуумные насосы, соответственно. Схема установки импульснолазерного осаждения для получения тонких Ga легированных ZnO пленок (*б*) [13], где: PC –

персональный компьютер.

При изготовлении тонких прозрачных проводящих оксидных покрытий с помощью метода импульсно-лазерного осаждения ключевыми параметрами, которые влияют на оптические и электрические свойства пленок, являются давление кислорода в вакуумной камере и температура подложки при осаждении [8, 10, 13-15]. Важным параметром, который влияет на микроструктуру пленок, является тип используемой подложки [9, 16]. Кроме этого, немаловажным остается значение подводимой мощности лазерного излучения, частота повторения и количество импульсов. От этих параметров зависит скорость осаждения и толщина пленки. С помощью метода импульснолазерного осаждения авторы работы [8] изготовили и провели исследования электрических свойств и прозрачности тонких пленок оксида индия в зависимости от температуры подложки и кислородного давления в вакуумной камере. В своем исследовании они показали, что для оптимального условия синтеза тонких In₂O₃ пленок необходимы температура подложки 423 К и давление кислорода в вакуумной камере 10⁻ 2 Торр. При данных условиях пленки оксида индия имели прозрачность ~ 85 % и удельное электрическое сопротивление ~ 3.10⁻⁴ Ом.см. В исследовании [13] с помощью импульсно-лазерного осаждения были получены тонкие Ga легированные ZnO (GZO) пленки. Авторы данной работы проводили исследования оптических и электрических характеристик пленок в зависимости от температуры подложки при напылении. Было показано, что при температуре подложки равной 573 К GZO пленки обладали удельным сопротивлением ~ $8,12 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

Метод *магнетронного напыления* является одним из самых используемых методов для получения прозрачных проводящих оксидных покрытий [17]. Метод магнетронного напыления заключается в использовании тока ионов инертных газов (например использование аргона) для распыления материала мишени. В результате приложения отрицательного электрического потенциала на катод мишени относительно земли корпуса в среде инертного газа начинает возникать тлеющий разряд. Ионизированные атомы инертного газа начинают устремляться под действием электрического поля к катоду и распылять атомы мишени. При использовании постоянного магнита вблизи катода мишени, когда силовые линии магнитного поля становятся ортогональными к ионному току инертного газа, возникает афективной ионизации атомов инертных газов

электронами, которые двигаются по циклоидной траектории из-за наличия скрещенных электрических и магнитных полей. Аномальный тлеющий разряд позволяет снизить концентрацию атомов аргона и тем самым позволяет улучшить вакуум при напылении.

В основном используют магнетронное напыление на постоянном токе, радиочастотное магнетронное напыления и реактивное магнетронное напыление. В первом случае используется постоянно приложенный потенциал на катод мишени и распыления мишени происходит при постоянном ионном токе инертного газа. В случае радиочастотного магнетронного напыления используется переменный по знаку электрический потенциал на электрод мишени с определенной частотой. В этом случае для получения тонких прозрачных проводящих покрытий, как правило, используют исходную оксидную мишень необходимого состава.

Реактивное магнетронное напыление использует реактивную газовую смесь (обычно смесь Ar + O₂) во время распыления металлической мишени. Распыление мишени ионами аргона приводит к реакция между распыленными атомами металла и атомами активного газа. В результате образуется оксид металла, который осаждается на подложку. Реактивное магнетронное напыление используется и в случае использования исходной оксидной мишени для получения определенной стехиометрии оксидной пленки через соотношения инертного и реактивного газа. Реактивное напыление реализуется как в магнетронном напылении на постоянном токе, так и в радиочастотном магнетронном напылении. В общем случае магнетронное напыление является частным ионно-плазменного напыления. Ионно-плазменное случаем напыление также используется для получения тонких ППО покрытий, однако, на сегодняшний день оно используется значительно меньше по сравнению с магнетронным напылением из-за использования большой концентрации инертного рабочего газа при напылении.

На рисунке 3 показана принципиальная схема установки для получения ППО, которая совмещает магнетронное напыления на постоянном токе и радиочастотное магнетронное напыление. В данной напылительной установке можно реализовать реактивное напыление. Принципиальная схема установки была взята из обзорной работы [18].

16



Рисунок 3. Принципиальная схема установки магнетронного напыления на постоянном токе и радиочастотного магнетронного напыления.

С помощью магнетронного напыления можно получить высококачественные тонкие пленки: In_2O_3 [19], In_2O_3 : Sn [20], In_2O_3 : Ti [21], ZnO: Al [22, 23], Sn₂O: Sb [23] а также другие ППО.

Химические методы. В настоящее время существует достаточно большое разнообразие химических методов получения прозрачных проводящих оксидов. Здесь будут рассмотрены наиболее распространенные химические методы для получения тонких прозрачных оксидов.

Распространенный химический способ для получения тонких ППО является химическое осаждение из газовой фазы. Химическое осаждение из газовой фазы состоит из химической реакции, которая происходит на поверхности нагретой газообразных реагирующих Главными подложки, с участием веществ. технологическими параметрами во время синтеза прозрачных проводящих оксидов температура материал газообразной являются подложки, подложки, состав реагирующей смеси, газовый поток, общее давление при осаждении и геометрия рабочей области установки [24]. Для создания газообразной реагирующей смеси используют органометаллические (триметилиндий) и неорганические (InCl₃) реагенты, которые смешиваются с газом-носителем, как правило, это O₂, N₂ или Ar [5]. Подготовленная таким образом газообразная реагирующая смесь поступает в область,

где находится нагретая подложка, на которой происходит синтез оксидных пленок. На рисунке 4 представлена принципиальная схема установки для получения ППО покрытий методом химического осаждения из газовой фазы. С помощью химического осаждения из газовой фазы можно получить достаточно большое количество высококачественных прозрачных проводящих оксидов [24, 25].

Струйный пиролиз является универсальным химическим методом для получения широкого круга тонких пленок различного функционального назначения, включая простые и сложные прозрачные проводящие оксиды [26]. В процессе струйного пиролиза используется прекурсионный раствор, который распыляется на нагретую подложку при помощи инертного газа (например, азот или аргон). На поверхности подложки образуются капли прекурсионного раствора. Компоненты мелкие прекурсионного раствора взаимодействуют с нагретой подложкой с образованием необходимого химического соединения на поверхности. Химические реагенты выбираются таким образом, чтобы отличные от требуемого соединения продукты были летучими при температуре осаждения. Используемый струйный раствор состоит из необходимых реагентов и основания. Реагентами в растворе могут быть InCl₃, SnCl₄, Zn(CH₃CO₂) для получения In₂O₃, Sn₂O и ZnO, соответственно. Этанол, метанол или дистиллированная вода используются как правило, в качестве основания [26].



Рисунок 4. Принципиальная схема установки химического осаждения из газовой фазы [18].

Свойства тонких пленок, которые синтезируются при помощи струйного пиролиза, зависят от скорости струи, температуры подложки, окружающей атмосферы, газаносителя, размера капли и скорости охлаждения после осаждения [5, 26]. На рисунке 5 представлена типичная блок-схема установки струйного пиролиза. Недавно в работе [27], авторы синтезировали тонкие пленки оксида цинка легированного алюминием, оксида олова, оксида олова легированного сурьмой и оксида олова легированного фтором с помощью струйного пиролиза. Авторы показали, что средняя прозрачность тонких пленок была порядка ~80 % в видимом диапазоне и поверхностное сопротивления было порядка ~50 Ом/квадрат. В обзорной работе [28] авторы указывают, что большое количества прозрачных проводящих оксидов, которые широко используются в различных приложениях, можно получить с помощью струйного пиролиза.

Золь-гель метод является также распространенным химическим методом для получения различных по составу тонких пленок [17, 29, 30]. Процесс получения тонких прозрачных проводящих пленок при помощи золь-гель метода состоит из нескольких стадий. Сначала подготавливается прекурсионный раствор. Этот раствор переводят в коллоидальный раствор (золь). После этого, коллоидальный раствор преобразуют в гелеобразную форму и наносят на необходимую подложку с помощью устройства для



Рисунок 5. Принципиальная схема установки струйного пиролиза [26].

нанесения покрытий. На окончательных стадиях изготовления покрытий выполняется термообработка. В обзорной работе, посвященной химическим методам получения прозрачных проводящих покрытий, можно подробно ознакомиться с методологией изготовления прозрачных проводящих покрытий данным методом [28]. На рисунке 6 в качестве примера приведена схема приготовления покрытий оксида цинка при помощи золь-гель метода. С помощью золь-гель метода можно получить широкий круг прозрачных проводящих оксидов: оксид цинка [31], оксид цинка легированный бором [32], оксид кадмия легированный цинком [33], оксид олова [34] и другие оксиды данного класса.

Недавно был предложен химический метод синтеза, при котором прозрачные проводящие тонкие пленки изготавливаются при сравнительно низких температурах [35-38]. Данный метод получил название – *самогенерирующее химическое горение*. Суть данного подхода в изготовлении тонких пленок заключается в использовании дополнительной энергии, которая выделяется при экзотермической реакции. Данная реакция возникает, когда исходную нанесенную пленку начинают отжигать. С

определенной температуры отжига в исходной пленке происходит экзотермическая реакция с выделением теплоты, которая в свою очередь используется для дальнейшего нагрева исходной пленки.



Рисунок 6. Схема приготовления тонких пленок оксида цинка при помощи золь-гель метода [31].

При этом, дальнейшего повышения температуры отжига не требуется. В конце экзотермической реакции образуется требуемая ППО пленка. Исходную пленку изготавливают из определенного раствора, который состоит из горючего и окислительного реагентов. В качестве горючего и окислительного реагентов используют ацетилацетон (или мочевина) как горючее и нитраты металлов как окислитель, соответственно [36]. На рисунке 7 представлена схематическая последовательность предложенного метода синтеза. В работе [36] был предложен и использован данный химический метода для синтеза тонких пленок In₂O₃, In₂O₃:Sn, ZnSnO₃u InZnO_{2,5}, а также изготовлены на их основе тонкопленочные транзисторы. Поэтому, данный метод является перспективным для его использования при изготовлении электронных устройств на термочувствительных подложках.



Рисунок 7. Схема последовательности при изготовлении прозрачных проводящих пленок используя самогенерирующее химическое горение [36].

В этом параграфе представлены физические и химические методы для получения тонких прозрачных проводящих оксидов, которые широко распространены и интенсивно используются. Однако существует гораздо больше подходов для синтеза тонких ППО, но они, как правило, основываются на вышеуказанных методах.

В физических и химических методах синтеза тонких ППО используется термообработка. При синтезе ППО на термочувствительные подложки температура термообработки значительно уменьшается из-за разрушения самой подложки. В современных условиях производства электронных устройств необходимо снижать себестоимость конечной продукции, в том числе за счет снижения стоимости технологии производства. Снижение стоимости производства достигается путем использования простых методов синтеза ППО и использования менее дорогих материалов.

Таким образом, в настоящее время при синтезе тонких ППО пленок, преимуществом будут обладать методы: с низкой температурой синтеза, простой технологией производства и недорогим оборудованием для синтеза.

1.1.2 Структура и морфология ППО

Прозрачные проводящие оксидные пленки могут иметь монокристаллическую, поликристаллическую и аморфную структуру. Кроме этого, в последнее время синтезируются наноструктурированные тонкие пленки в виде: наночастиц, нанотрубок, наноквадратов и т.д. При этом физические свойства наноструктурированных тонких ППО пленок могут отличаться от традиционных пленок.

In₂O₃ и ZnO наиболее широко используются в различных оптоэлектронных приложениях. По этой причине большое внимание будет уделено структурам оксида индия и оксида цинка. Некоторые структурные данные будут приведены и для других прозрачных проводящих оксидов.

Оксид индия имеет объемно-центрированную кубическую структуру с параметром ячейки равным 10,117 Å [39]. Данная структура является основной для оксида индия. Существует также гексагональная решетка для оксида индия с параметрами ячейки 5,487 Å и 14,510 Å, соответственно. Однако для синтеза требуются специфические условия, такие как высокое давление и температура. Стоит отметить, что известна метастабильная объемно-центрированная кубическая структура для оксида индия [39]. На рисунке 8 показана структура оксида индия, которая состоит из 32 атомов индия и 48 атомов кислорода.



Рисунок 8. Объемно-центрированная кубическая структура оксида индия, которая показывает элементарную ячейку. Черные и белые сферы атомы индия и кислорода, соответственно [40].

Оксид цинка может иметь структуру типа вюрцита, цинковой обманки и каменной соли [41]. Данные структуры схематично представлены на рисунке 9. В условиях окружающей среды, стабильной является структура вюрцита. Структура типа цинковой обманки может стабилизирована с помощью роста на кубической подложке. Структура типа каменной соли может быть получена при относительно высоких давлениях [41]. Таким образом основной структурой для оксида цинка является структура типа вюрцита.



Рисунок 9. Возможные структуры для оксида цинка, где: *а*) структура типа каменой соли, *б*) структура типа цинковой обманки и *в*) структура типа вюрцита. Затененные серые и черные сферы обозначают атомы цинка и кислорода, соответственно [41].

Вюрцитовая структура имеет гексагональную элементарную ячейку с двумя параметрами решетки, которые имеют значение 3,25 Å и 5,2042 Å, соответственно [41].

В таблице 1 приведены структурные данные для диоксида олова, диоксида титана и оксида кадмия.

Химическая	Основная стабильная	Параметры	Ссылка
формула оксида	структура	решетки, Å	
SnO ₂	Тетрагональная	4,737	[40]
	структура	3,186	[42]
TiO ₂	Тетрагональная	4,584	[42]
	структура	2,953	[43]
CdO	Кубическая структура	1 60	[42]
	типа каменной соли	4,09	[42]

Таблица 1. Структурные данные для некоторых прозрачных проводящих оксидов

Монокристаллическая структура прозрачных проводящих оксидных пленок реализуется, как правило, на монокристаллических подложках при эпитаксиальном росте тонкой пленки. В качестве подложки для эпитаксиального роста прозрачной проводящей пленки, могут быть использованы ZrO₂ стабилизированный Y, canфир, InN, InAs и монокристалл MgO [44, 45]. Эпитаксиально выращенные тонкие ППО пленки интересны для фундаментальных и прикладных исследований [46, 47]. Эпитаксиальные тонкие ППО пленки исследуются для определения основных физических свойств, поскольку в таких пленках присутствуют относительно малое количество дефектов. Прикладные исследования эпитаксиальных тонких ППО пленок связаны с их возможностью использования в гетероструктурах солнечных ячеек [44], транзисторах [45], светоизлучающих диодов и лазеров [48]. В качестве иллюстрации на рисунке 10 приведены поперечные сечения эпитаксиальных пленок оксида индия и оксида цинка полученные при помощи электронной микроскопии.



ZnO Al₂O₃ 2 µm

Рисунок 10. Поперечное сечение тонких In₂O₃ (*a*) и ZnO (*δ*) пленок, эпитаксиально выращенных на сапфировой подложке [48, 49].

Эпитаксиальные тонкие ППО пленки начали изготавливать относительно недавно. В научной литературе встречаются сообщения в основном о тонких пленках оксида цинка и оксида индия.

Поликристаллическая структура тонких прозрачных проводящих оксидных пленок реализуется в большинстве случаев при синтезе пленок. Это связано с использованием стеклянных или других подложек при изготовлении ППО покрытий и использованием температурной обработки. Температуры термообработки обычно достаточно, чтобы происходила кристаллизация напыляемых тонких ППО пленок. Например, для оксида индия температура кристаллизации находится вблизи 200 С° [50]. Проведение термообработки улучшает оптические и электрические свойства тонких прозрачных проводящих пленок [50-53].

Поликристаллическая структура тонких ППО пленок состоит из кристаллитов, которые случайным образом ориентированы на подложке. Геометрические размеры кристаллитов в ППО пленках могут иметь значения от единиц до сотен нм. Поликристаллическая структура может состоять узкодисперсных ИЗ И широкодисперсных кристаллитов. Для определения геометрических размеров кристаллитов тонких прозрачных пленок используются прямые традиционные методы анализа поверхности – электронная и зондовая микроскопия [54]. Сравнительно простой и широко распространенный подход для определения геометрических размеров кристаллитов является методика Шеррера. Методика основана на рентгеноструктурном анализе. По ширине интенсивности пика рентгеновского отражения от поверхности тонкой пленки на уровне половины максимального значения находится значение размера кристаллита по формуле (1):

$$D = \frac{0.89\lambda}{\Delta\cos\theta} \tag{1},$$

где D – размер кристаллитов, λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции, Δ – ширина пика отражения на полувысоте. Стоит отметить, что формула Шеррера может быть использована для корректной оценки размеров в случаи узкодисперсных кристаллитов в тонких пленках.

На рисунке 11 представлены несколько морфологий поверхностей прозрачных проводящих оксидных тонких пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рисунке 11 видно, что поверхности ППО пленок состоят из множества

кристаллитов, которые имеют разную кристаллографическую ориентацию. При использовании сканирующей электронной или зондовой микроскопии, существует возможность найти среднее значение размеров кристаллитов, а также возможность найти статистическое распределение кристаллитов в пленочном образце. Такой анализ распределения кристаллитов в образце может быть выполнен при помощи встроенных программных пакетов, которые используются в электронной и зондовой микроскопии.



Рисунок 11. Морфологии поверхностей тонких In₂O₃ (*a*), SnO₂:F (*б*), ZnO (*в*) и ZnO:Al (*г*) пленок, полученных при помощи сканирующей электронной микроскопии [31, 51, 53, 55].

В настоящее время поликристаллическая структура является доминирующей в тонких прозрачных проводящих оксидных пленках при их промышленном изготовлении.

Аморфная структура прозрачных проводящих пленок представляет большой научный и прикладной интерес для исследователей. Научный интерес связан с особенностями физических свойств таких систем в отличие от их кристаллической структуры. Аморфная структура проводящих оксидов имеет ближний порядок и одновременно в этой структуре отсутствует дальний порядок, который характерен для кристаллов. По этой причине, радикально меняется зонная структура таких материалов из-за неупорядоченных атомных потенциалов материала [56]. В итоге появляются особенности электрических, оптических и других свойств [56, 57]. В теоретической работе [56] исследователи показали, что при изменении структуры элементарной ячейки оксида индия и оксида индия легированного оловом от кристаллического до аморфного состояния будет изменяться зонная структура [56]. На рисунке 12 представлена структурная эволюция элементарной ячейка оксида индия, которая была использована для исследования в данной работе [56].



Рисунок 12. Структура элементарной кубической ячейки оксида индия, которая претерпевает изменение от полного кристаллического (Структура А) состояния до аморфного состояния (Структура H) [56].

Прикладной интерес к аморфным прозрачным проводящим оксидам вызван из-за их применимости в современных устройствах, где могут использоваться термочувствительные полимерные подложки. Известно, что при синтезе тонких ППО пленок при комнатной температуре преобладающей является аморфная структура. В дальнейшем для улучшения физических свойств ППО производится термообработка. При использовании полимерных подложек температура термообработки должна быть менее 200 С° [58]. По этой причине аморфная структура ППО рассматривается как альтернатива кристаллической структуре [58].

Наноструктурированные тонкие ППО пленки состоят из массива узкодисперсных наночастиц, которые имеют геометрическую форму листов [59], проволок [60-62], пирамид [63] и других форм [64, 65]. Синтез и изучения физических свойств таких наноструктурированных тонких ППО пленок начались относительно недавно. Наноструктурированные пленки синтезируются в основном с помощью химических методов. В данных пленках отношение занимаемой площади поверхности пленки к площади поверхности массива наночастиц намного меньше единицы. Поэтому, наноструктурированные ППО пленки представляют большой прикладной интерес для газовой сенсорики [66] и других смежных приложений [62]. На рисунке 13 представлены несколько типовых поверхностей наноструктурированных тонких ППО пленок.





б

Рисунок 13. Тонкие пленки оксида индия легированного оловом, состоящие из массива нанопроволок (*a*) [60] и массива наночастиц с «меч» подобной формой (*б*) [65].

1.1.3 Электрические свойства ППО

Прозрачные проводящие оксиды, как было указано, являются вырожденными прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны \geq 3eB. Удельное сопротивление ППО может лежать в широком диапазоне от 10⁴ до 10⁻⁵ Ом·см в зависимости от условий синтеза. В основном, прозрачные проводящие оксиды имеют электронный тип проводимости. Однако существует ряд исследовательских работ, которые посвящены синтезу и исследованию прозрачных проводящих оксидов с дырочным типом проводимости. В настоящем параграфе будет приведен обзор свойств ППО с электронным типом проводимости.

До настоящего времени однозначно не ясно, что является источником электронной проводимости в прозрачных проводящих оксидах и этот вопрос является ключевым. Одна из широко использованных моделей для объяснения проводимости в ППО является наличие кислородных вакансий, которые образуют донорные уровни вблизи минимума зоны проводимости. В обзорной работе [67] можно найти современные модели и механизмы, которые объясняют электрическую проводимость в прозрачных проводящих материалах.

Проводимость (σ , $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$) в ППО может быть выражена через следующее уравнение:

$$\sigma = n\mu e \tag{2},$$

где n (см⁻³) концентрация зарядов носителей, μ (см²/ В·с) подвижность зарядов носителей и e (Кл) заряд электрона. Из уравнения (2) видно, что основными параметрами электрической проводимости являются концентрация и подвижность зарядов носителей. Электрическая проводимость обратно пропорциональна электрическому сопротивлению (ρ , Ом·см):

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \tag{3}$$

В основном электрические свойства ППО характеризуются непосредственно данными параметрами: электрическим сопротивлением, концентрацией и подвижностью зарядов носителей. Стоит отметить, что иногда в научной литературе электрические свойства твердых тел называют транспортными свойствами.

Традиционно электрические свойства тонких прозрачных проводящих оксидных пленок исследуются в зависимости от влияния следующих параметров:

1) типа и концентрации легирующей примеси [68-71];

- 2) температуры и типа подложки при синтезе ППО [68, 72, 73];
- 3) условиями газовой среды при синтезе ППО [8, 68, 72, 74, 75];
- 4) методов обработки ППО после синтеза [50, 55, 76-78];
- 5) температуры ППО [44, 79-81].

Экспериментальные и теоретические работы по изучению влияния вышеуказанных факторов на электрические свойства связны с основными задачами – понимать физические механизмы и управлять значением электрической проводимости в ППО материалах.

Эффективным средством для увеличения электрической проводимости прозрачных проводящих оксидов является легирование примесными атомами. Легирование примесными атомами позволяет увеличить концентрацию зарядов носителей за счет неглубоких примесных уровней в зонной структуре в ППО. Однако легирование примесными атомами может привести также к увеличению подвижности зарядов носителей [82]. При легировании руководствуются следующим правилом. Атом примеси должен иметь выше валентность, чем атом, который образует оксидное соединение. Например, в случае оксида индия легированного оловом, атом олово имеет валентность +4, а атом индия валентность +3. Для оксида цинка легированного алюминием, атом алюминия имеет валентность +3, а атом цинка имеет валентность +2, соответственно. Кроме этого, концентрация примесных атомов ограничивают для того что бы избежать образования второй фазы (SnO₂ и Al₂O₃ для вышеуказанных примеров), что может сказаться на конечных электрических свойствах ППО. Основываясь на данных рекомендациях, проводятся многочисленные работы по синтезу и исследованию электрических свойства ППО от типа и концентрации легирующей примеси. На рисунке 14, как иллюстрирующий пример, представлены зависимости электрических

свойства от типа и концентрации легирующей примеси для некоторых тонких ППО пленок.

Тип и температура подложки при синтезе тонких ППО пленок являются также





важными параметрами, которые влияют на электрические свойства. Фактически температура подложки при синтезе ППО является энергетическим источником для активизации дополнительных зарядов носителей от примесных атомов или других доноров. Тип подложки определяет структурные особенности синтезирующейся ППО пленки и взаимодействия между данной пленкой и поверхностью подложки на интерфейсе. По этим причинам электрические свойства тонких ППО пленок интенсивно исследуются от типа и температуры подложки. На рисунке 15 представлены электрических свойства нескольких тонких металлооксидных пленок в зависимости от температуры подложки.



Рисунок 15. Электрические свойства в зависимости от температуры подложки при синтезе тонких пленок: оксид индия легированный оловом, где 1 – удельное сопротивление, 2 – подвижность зарядов носителей, 3 – концентрация зарядов носителей (*a*) [68]; оксид цинка легированный фтором (*б*) [73].

Электрические свойства прозрачных проводящих оксидов сильно зависят от стехиометрии по кислороду. Стехиометрией по кислороду в ППО можно управлять с помощью изменения давления кислорода в вакуумной камере при синтезе пленки. Давление кислорода при синтезе непосредственно влияет на электрические свойства ППО и является также важным технологическим параметром. Поэтому в экспериментальных исследовательских работах по синтезу новых и традиционных тонких ППО пленок, исследованию электрических свойств в зависимости от давления

кислорода в вакуумной камере отводится важное место. Стоит отметить, что при использовании магнетронных методов получения ППО, кислород смешивается с аргоном в определенных пропорциях.

На рисунке 16 представлены графики зависимостей электрических свойств нескольких тонких ППО пленок от давления кислорода при синтезе.



Рисунок 16. Электрические свойства в зависимости от кислородного давления в вакуумной камере при синтезе тонких пленок: оксид индия (*a*) [8]; оксид цинка легированный алюминием (*б*) [75].

После синтеза тонких ППО пленок для улучшения или модификации их электрических свойств, применяются различные методы обработки. Наибольшее распространение получила термообработка тонких ППО пленок. Термообработка является процессом нагрева синтезированных тонких пленок до определенной температуры в вакууме при заданном времени. Скорость нагрева при термообработке может влиять на электрические свойства ППО [55]. Конечная температура термообработки зависит от стабильности используемой подложки и необходимой температуры, при которой улучшается кристаллическая структура ППО. Кроме этого, термообработка проводится, когда необходимо перевести тонкие ППО пленки из аморфной структуры в поликристаллическую структуру. Например, в исследовательской работе [76] было показано, что при отжиге пленки при температуре ~ 523 К наступает кристаллизация аморфной структуры оксида индия легированного оловом с изменением электрических свойств. Термообработка кроме структурных изменений может активировать и дополнительные носители заряда от примесных атомов.

Существуют альтернативные методы обработки, которые сильно влияют на электрические свойства ППО. Фотонное облучение с энергией излучения сопоставимой с энергией ширины запрещенной зоны ППО является эффективным методом обработки для увеличения электрической проводимости [77, 78]. Однако эффект от такой обработки является обратимым с определенным временем релаксации, которое зависит от газовой среды и температуры ППО. Выдерживание тонких ППО пленок в кислородосодержащей среде приводит к уменьшению электрической проводимости. Данная обработка противоположна фотооблучению. Эффекты, связанные с изменением электрических свойств тонких ППО пленок в зависимости от фотооблучения и выдержки в кислородосодержащей среде, являются полезными для газосенсорных приложений [83, 84]. На рисунке 17 представлены зависимости электрической проводимости от фотооблучения и выдержки в кислородосодержащей среде для оксида индия и оксида цинка.



Рисунок 17. Динамическое изменение электрической проводимости в зависимости от фотооблучения и выдержки в кислородной среде: оксид индия (*a*) [85]; оксид цинка (*б*) [86].

Кроме этого, существует подход, в котором используются совместно термообработка и фотооблучение для реализации качественного ППО канала в тонкопленочных транзисторах [87]. На сегодняшний день проведено множество других исследовательских работ связанных с изучением электрических свойств ППО в зависимости от методов обработки, таких как ионное, электронное, рентгеновское и других облучений. Однако представленные исследования являются специфическими и трудными с точки зрения повторения в реализации, поэтому они не включены в обзорную главу.

Электрические свойства прозрачных проводящих оксидов исследуются в широком диапазоне температур. Как правило, температурные исследования проводятся в двух температурных диапазонах от гелиевых температур до комнатной температуры и от комнатной температуры в сторону высоких температур. Первый температурный диапазон исследований связан с изучением фундаментальных механизмов, которые ответственны за поведения электрических свойств ППО. Второй температурный диапазон исследований связан главным образом с прикладными задачами.

Источником проводимости в ППО, как было отмечено выше, являются кислородные вакансии, которые, возможно, создают донорные уровни вблизи минимума зоны проводимости. Кислородные вакансии создаются в результате нарушения стехиометрии по кислороду, когда синтезируется прозрачная проводящая пленка при определенных условиях. Соответственно при разных условиях синтеза ППО меняются электрические свойства при комнатных температурах и в конечном результате, будут изменяться их температурные зависимости. По этой причине исследователи проводят температурные измерения электрических свойств в зависимости от параметров (в том числе и концентрации легирующей примеси) синтеза тонких ППО пленок. На рисунке 18 как иллюстрирующий пример, температурные представлены, зависимости электрических свойств нескольких ППО.

Значения электрической проводимости в ППО материалах в зависимости от температуры могут быть найдены через теоретические модели, которые основываются на определенных физических механизмах. Теоретические модели, которые способны объяснить температурную зависимость электрической проводимости ППО, выбирают

36
путем лучшего соответствия аппроксимирующей зависимости измеренных значений при определенных температурах.



Рисунок 18. Изменения электрических свойств в зависимости от температуры: оксид индия легированный водородом (*a*) [79]; оксид цинка (*б*) [80].

Температурная зависимость электрической проводимости прозрачных проводящих оксидов, которая имеет отрицательный температурный коэффициент сопротивления, может быть объяснена через механизм температурной активации носителей заряда. В этом случае температурная зависимость электрической проводимости может быть выражена через закон Аррениуса [81]:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$
(4),

где *E*, *A* и *k*^{*B*} являются энергией активации, предэкспоненциальным коэффициентом и константой Больцмана, соответственно.

В случае низких температур для ППО часто используется модель прыжковой проводимости Мотта [88, 89]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right]$$
(5),

где σ_0 является предэкспоненциальным коэффициентом, а $T_0 = \frac{\gamma_p \alpha^3}{N_F}$, α – радиус

локализации, N_F – плотность состояния на уровни Ферми, γ_p – численный коэффициент.

Сильно легированный ППО, при помощи примесных атомов или кислородных вакансий, является вырожденным полупроводником и имеет металлический тип температурной зависимости проводимости. В этом случаи концентрация зарядов носителей слабо зависит или не меняется от температуры, а электрическая проводимость главным образом зависит от температурной подвижности зарядов носителей.

Недавно стало известно, что некоторые тонкие ППО пленки могут иметь интересные физические явления, такие как, переходы типа металл-полупроводник (МПП) или металл-изолятор (МИП). Стоит отметить, что они являются идентичными, но называются иногда по-разному в различных научных статьях. МПП или МИП в прозрачных проводящих оксидах и других полупроводниках являются объектами большого научного интереса, поскольку проявляются квантовые особенности транспортных свойств в таких системах. Данные переходы могут случаться в широком температурном диапазоне и наблюдаться в легированных тонких ППО пленках. Однако недавние исследования показали, что такие переходы могут происходить в чистых ППО пленках, таких как, оксид индия и оксид цинка при низких температурах. Для того чтобы наблюдать МПП или МИП в чистых оксидных полупроводниках требуется определенные условия синтеза. МПП может быть объяснен с помощью предложенной модели для проводимости в неупорядоченном твердом теле [90]. Электрическое сопротивление для тонких ППО пленок в этом случае можно записать в следующем виде [90]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma_0 + aT^{\frac{p}{2}} + mT^{\frac{1}{2}}} + bT^2$$
(6),

где, σ_0 , *а* и *b* являются остаточной проводимостью и численными температурнонезависимыми коэффициентами, соответственно. Квантовые поправки, которые учитываются в уравнении (6), соответствуют слабой локализации (второй член в знаменателе) и Кулоновскому электронному взаимодействию (третий член в знаменателе). Параметр *p* определяет тип взаимодействия, когда *p* = 3 электронфононное взаимодействие является доминирующим. На рисунке 19 представлены несколько переходов металл-полупроводник, которые обнаружены при низких температурах для тонких нелегированных In₂O₃ и ZnO пленок.



Рисунок 19. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления, на которой наблюдается переход металл-полупроводник: оксид индия с температурой перехода T_{MST} = 118 K (*a*) [44]; оксид цинка с температурой перехода T_{MST} ~ 150 K (*б*) [80].

1.1.4 Оптические свойства ППО

Оптические свойства являются основными свойствами ППО наряду с их электрическими характеристиками. В основном оптические свойства исследуют для того что бы определить следующие важные параметры:

- значения коэффициентов пропускания и отражения в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн;
- 2) значения оптической запрещенной зоны;
- значения показателя преломления и экстинкции в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн.

Оптические свойства ППО непосредственно связанны с их электрическими свойствами. В рамках классической теории Друде для свободных электронов, диэлектрическая функция материала может быть записана как [53, 91]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\frac{\omega}{\tau}} \right)$$
(7),

где \mathcal{E}_{∞} - значение диэлектрической константы материала при высоких частотах, τ - среднее время между двумя последовательными актами рассеяния электрона и ω_p - плазменная частота, которая характеризует коллективные колебания концентрации зарядов носителей в материале. Плазменная частота и концентрация зарядов носителей в материале.

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{m^*\varepsilon_0\varepsilon_\infty}\right)^{1/2} \tag{8},$$

где n – концентрация свободных носителей заряда, e – электрический заряд электрона (1.6·10⁻¹⁹ Кл); m^* – эффективная масса электрона в материале, ε_0 – электрическая постоянная (8.85·10⁻¹² Ф/м), ε_{∞} – диэлектрическая постоянная материала на высоких частотах. В свою очередь параметр τ связан с подвижностью зарядов носителей через данное уравнение:

$$\mu_{Drude} = \frac{e\tau}{m^*} \tag{9}.$$

Комплексный показатель преломления η является корнем квадратным от диэлектрической функции, то есть:

$$\eta = n_{ref} + ik = \sqrt{\varepsilon} \tag{10},$$

где n_{ref} - коэффициент преломления, k – коэффициент экстинкции. При известной толщине материала и измеренными коэффициентами пропускания $T(\omega)$ и отражения $R(\omega)$ коэффициенты n_{ref} и k могут быть найдены. Таким образом, через уравнения (7) – (10) устанавливается прямая связь между оптическими и электрическими свойствами материалов. Необходимо заметить, что плазменная частота материала разделяет оптический диапазон на область пропускания и область отражения. Другими словами, материал, имеющего плазменную частоту ω_p , имеет область пропускания в диапазоне частот $\omega > \omega_p$ и область отражения в диапазоне $\omega < \omega_p$. Для тонких ППО пленок область пропускания ограничивается в ультрафиолетовой области вследствие фундаментального края поглощения, когда энергия света сопоставима с энергией ширины запрещенной зоны. На рисунке 20 представлены оптические спектры для типичного ППО с соответствующим разделением спектра на область пропускания и отражения через плазменную длину волны λ_p .

Диэлектрическая модель Друде достаточно широко используется в случае тонких ППО пленок для нахождения электрических свойств через оптические измерения [53, 91-93]. Как было показано выше, оптические свойства ППО являются зависимыми от

электрических свойств. По этой причины оптические свойства также будут зависеть от технологии получения тонких ППО пленок и условий обработки. При синтезе новых или традиционных ППО исследователи проводят как правило, совместные оптические и электрические измерения для того, чтобы выявить закономерности изменения оптоэлектронных свойств от технологии получения и обработки.



Рисунок 20. Спектры пропускания, отражения и поглощения для типичных ППО [28].

Изменение концентрации зарядов носителей в ППО согласно уравнению (8) будет приводить к изменению плазменной частоты. При увеличении концентрации зарядов носителей в ППО плазменная частота будет смещаться в сторону видимого диапазона, и соответствующее окно прозрачности будет существенно уменьшаться [93]. Уменьшение окна прозрачности является не желательным эффектом в приложениях солнечной фотогальваники. В исследовательской работе [93] экспериментально было показано, что при увеличении концентрации зарядов носителей в тонких пленках оксида кадмия за счет легирования индия окно прозрачности значительно уменьшается (рисунок 21). С другой стороны, для увеличения окна прозрачности необходимо уменьшить концентрацию зарядов носителей в ППО. При уменьшении концентрации зарядов носителей в тонких ППО пленках согласно уравнению (2) уменьшится и увеличится электрическая проводимость и сопротивления, соответственно. Таким образом, при синтезе тонких ППО пленок для практического применения необходимо заранее предусматривать подобные оптоэлектронные эффекты.



Рисунок 21. Спектры пропускания и отражения для тонких CdO пленок легированных индием: без легирования (*a*); концентрация индия (1,4 ±0,4) атомных % (*б*); концентрация индия (2,2±0,7) атомных % (*b*); концентрация индия (9±1) атомных % (*b*) [93].

Существует определенный подход для решения задачи о сохранении высокой электрической проводимости и широкой области прозрачности в тонких ППО пленках. Электрическая проводимость может быть увеличена с помощью увеличения подвижности зарядов носителей при постоянной концентрации зарядов носителей. В этом случаи плазменная частота не меняется и остается постоянным окно прозрачности,

а сопротивление тонких ППО пленок можно уменьшить. Как было отмечено выше, тонкие ППО пленки легируют определенными примесными атомами, которые увеличивают значения подвижности носителей зарядов [94].

В исследовательской работе [95] было продемонстрировано, что тонкие пленки оксида индия легированного молибденом имели окно прозрачности шире, чем окно прозрачности тонких пленок оксида цинка легированного алюминием (рисунок 22). При этом пленки оксида индия легированного молибденом и оксида цинка легированного алюминием имели близкие значения поверхностного сопротивления.



Рисунок 22. Спектры пропускания, отражения и поглощения тонкой пленки оксида индия легированного молибденом и спектр пропускания тонкой пленки оксида цинка легированного алюминием [95].

Одним из важных оптических свойств прозрачных проводящих оксидов является оптическая ширина запрещенной зоны. Энергия оптической запрещенной зоны в полупроводниках материалах определяет энергию падающего излучения, которая необходима электрону валентной зоны для того что бы перейти в зону проводимости. Фактически энергия оптической запрещенной зоны определяет границу пропускания тонких ППО пленок со стороны высоких частот (УФ диапазон). Таким образом, границы окна прозрачности тонких ППО пленок можно определить с помощью энергии оптической запрещенной зоны и плазменной частоты. Плазменная частота и энергия оптической запрещенной зоны определяют низкочастотные и высокочастотные границы

окна прозрачности, соответственно. Поэтому эти два оптических параметра являются ключевыми для прикладных приложений.

Энергия оптической запрещенной зоны (*E_{opt}*) тонких ППО пленок связана с энергией фундаментальной запрещенной зоны следующим уравнением [73]:

$$E_{opt} = E_g + \Delta E_{BM} \tag{11},$$

где E_g – энергия фундаментальной запрещенной зоны определенная для конкретного материала, ΔE_{BM} – добавочная энергия, связанная с эффектом сдвига Бурштейн – Мосса [96]. Эффект Бурштейна – Мосса связан с увеличением энергии необходимой для перехода электрона с валентной зоны в зону проводимости поскольку существует электронная занятость нижней части зоны проводимости. Поправочная энергия, связанная с эффектом Бурштейна – Мосса, зависит от концентрации зарядов носителей и может быть выражена через следующее уравнение:

$$\Delta E_{BM} = \frac{h^2}{8m^* \pi^2} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$
(12),

где *h* – константа Планка. Из уравнений (11) – (12) видно, что энергия оптической запрещенной зоны зависит от концентрации зарядов носителей и данная зависимость наблюдается экспериментально [13, 75, 96, 97]. На рисунке 23 представлена экспериментальная зависимость энергии оптической запрещенной зоны от концентрации зарядов носителей в тонкой ППО пленке. Необходимо заметить, что оптическая запрещенная зона содержит поправочные энергии и от других существующих эффектов, но считается что эффект Бурштейна – Мосса вносит доминирующую поправочную энергию. В работе [98] можно подробнее ознакомиться с другими поправочными энергиями.

Таким образом, оптические свойства являются главными характеристиками тонких ППО пленок и являются зависимыми от электрических свойств, главным образом от концентрации зарядов носителей. По этой причине при синтезе традиционных и новых

тонких ППО пленок разработчики и исследователи стараются проводить комплексные измерения оптоэлектронных свойств для выработки оптимальной технологии синтеза. Кроме этого, оптические измерения тонких ППО пленок позволяют производить анализ и определять значения электрических свойств таких как: удельного сопротивления, концентрации и подвижности зарядов носителей [99].



Рисунок 23. Зависимость энергии оптической запрещенной зоны от концентрации зарядов носителей в тонкой пленке оксида цинка легированного алюминием. На вставке зависимость энергии смещения оптической запрещенной зоны от концентрации зарядов носителей [96].

1.2 Прозрачные проводящие магнитные оксиды

В этом параграфе представлена обзорная информация о состоянии проблематики, связанной с изучением проводящих прозрачных оксидов, которые обладают ферромагнетизмом. Представлены основные концепты синтеза, особенности структуры и морфологии, а также магнитные свойства ПППМ.

Полупроводники, проявляющие ферромагнетизм при комнатной температуре и имеющие высокую температуру Кюри, привлекают значительное внимание исследователей из-за их потенциального применения в устройствах спинтроники [100,

101]. В таких полупроводниках, можно реализовать управление электронами за счет их собственного спина посредством внешнего магнитного поля.

Природа ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) и разбавленных магнитных оксидах (РМО) имеет огромный научный и технологический интерес [102-105]. Формирование РМП и РМО состоит в легировании металлами, которые встраиваются в рёшётку полупроводника или оксида с формированием твёрдого раствора. Перспективными кандидатами для РМО являются допированые 3d ионами переходных металлов проводящие прозрачные оксиды, такие как In₂O₃, ZnO, TiO₂, SnO₂. Однако многочисленные экспериментальные результаты содержат противоречивые данные о ферромагнитном порядке в идентичных РМП и РМО образцах, полученных различными методиками. Природа комнатного магнетизма в РМП и РМО остаётся не известной и одним из объяснений является формирование ферромагнитных (ферримагнитных) включений.

Таким образом, существует два основных подхода для синтеза тонких ППМО пленок. Первый подход основан на легировании прозрачных проводящих оксидных пленок магнитными атомами. Второй подход основан на получении композитных пленок, которые имеют основную прозрачную проводящую оксидную матрицу с магнитными включениями. При этом под тонкими ППМО пленками будут пониматься тонкие пленки, полученные с помощью первого и второго подхода синтеза, соответственно.

1.2.1 Особенности структуры и морфологии ППМО

Тонкие ППМО пленки синтезируют с использованием аналогичных методик и технологий, как и в случае тонких ППО пленок. Поэтому подробную информацию о технологиях синтеза можно найти в параграфе **1.1.1** настоящей работы.

При реализации первого подхода синтеза тонких ППМО пленок придерживаются процессом легирования оксидной матрицы пленки магнитными атомами [106, 107]. Этот процесс аналогичен и реализуется, как и в случаи легирования донорными атомами для получения высокой электрической проводимости (см. параграф **1.1.3**). Важным при

легировании остается контроль основной фазы оксидной матрицы и анализ причин появления вторичных фаз, которые связанны с магнитными атомами. Появление вторичных фаз при легировании является нежелательным фактором, потому что в большей степени они могут быть оксидами магнитных металлов, которые в основном не обладают ферромагнетизмом. Стоит заметить что, при легировании тонких ППО пленок, контроль появления вторичной фазы является сложной технологической задачей и требуется прецизионное измерительное оборудование высокой точности.

Существует второй подход синтеза, при котором тонкие ППО пленки проявляют ферромагнетизм при комнатной температуре. В этом случае необходимо организовать оксидную матрицу с внедренными ферромагнитными включениями, которые определенным образом расположены в структуре [108, 109]. Однако понимания способов контроля размера таких ферромагнитных включений в настоящее время является важной прикладной проблемой [108]. Ферромагнитные включения в оксидной матрице тонких пленок могут состоять из чистых магнитных атомов или магнитных оксидов. Стоит отметить, что существует достаточно ограниченное количество магнитных оксидов, которые обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре. С другой стороны, чистые магнитные включения, которые находятся в оксидной матрице, могут начать взаимодействовать с кислородом при повышенной температуре и в конечном результате образовать неферромагнитное оксидное соединение. На рисунке 24 представлено изображение поверхности композитной ППМО пленки, которая обладает ферромагнетизмом при комнатной температуре.



Рисунок 24. Поверхность тонкой In₂O₃ пленки с ферромагнитными включениями Fe₃O₄ (более темные области), которая получена при помощи сканирующего электронного микроскопа [108].

Композитные ППМО пленки могут содержать наноструктурированные ферромагнитные включения по типу «ядро - оболочка» [110-113]. В этом случае ферромагнитные включения в качестве ядра будут иметь чистые магнитные атомы с оксидной оболочкой. Такие наноструктурированные ферромагнитные включения (наночастицы) можно отдельно получить при помощи химических методов синтеза. Можно ожидать, что синтезированные композитные тонкие ППМО пленки с наноструктурированными ферромагнитными включениями будут обладать стабильными магнитными свойствами при комнатной температуре.

Таким образом, для получения тонких ППМО пленок, которые обладают магнитными свойствами при комнатной температуре, при первом и втором подходе требуются определенные технологии синтеза с комплексными исследованиями структурных и других физических свойств.

1.2.2 Магнитные свойства ППМО

Магнитные свойства тонких ППМО пленок характеризуются в основном двумя параметрами: намагниченностью насыщения M_S (Э/см²) и коэрцитивным полем H_C (Э). Намагниченность насыщения материала является намагниченность, при которой значение становится независимым от приложенного внешнего магнитного поля. Н_С материала определяет магнитное поле, которое необходимо приложить К ферромагнетику, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность. Для того чтобы определить намагниченность насыщения и коэрцитивное поле ферромагнитного материала, проводят измерения петли гистерезиса *М(H)*. На рисунке 25 представлены в качества примера петли гистерезиса для тонких ППМО пленок [114].

Магнитные свойства тонких ППМО пленок традиционно исследуются в зависимости от влияния следующих факторов:

- 1) типа и концентрации магнитной примеси;
- 2) технологии получения тонких ППМО пленок;
- 3) температуры тонких ППМО пленок.

Фактически, исследования зависимости магнитных свойств тонких ППМО пленок от влияния вышеперечисленных факторов подобны исследованиям электрических свойств тонких ППО пленок в зависимости от факторов, которые указаны в параграфе **1.1.3**.

В настоящее время существует большое количество научных публикаций о синтезе и исследовании магнитных свойств тонких ППМО пленок, полученных при помощи



Рисунок 25. Магнитные петли гистерезиса для тонких пленок оксида цинка легированного разным содержанием кобальта [114].

легирования магнитными атомами. Однако результаты этих исследований являются дискуссионными, а иногда противоположными друг другу. Главной проблемой создания ППМО на основе процесса легирования остается технологическая специфика синтеза, которая влияет на конечные магнитные свойства пленок. С другой стороны, синтезу композитных тонких ППМО пленок и исследованию их магнитных свойств уделено значительно меньше внимание [108]. Остается не ясным для композитных тонких пПМО пленок и функциональная значимость для прикладных задач.

В итоге, тонкие ППМО пленки, которые обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре, являются перспективным классом функциональных материалов для применения в устройствах спинтроники, оптоэлектроники и магнитооптики. Задача, связанная с разработкой технологии синтеза тонких ППМО пленок с заранее определенными магнитными свойствами, является актуальной в настоящее время. Проведение измерений магнитных свойств является основным источником данных для исследования и понимания природы ферромагнетизма в тонких ППМО пленках, в том числе и для композитных ППМО пленок.

1.3 Применения тонких ППО и ППМО пленок

В этом параграфе будут кратко рассмотрены прикладные задачи, в которых используются или могут быть использованы тонкие ППО и ППМО пленки. Сначала будет обсужден круг приложений для тонких ППО пленок. Затем будет проанализирована возможная область применений тонких ППМО пленок.

В настоящее время тонкие ППО пленки широко используются как прозрачные электроды в различных приложениях: солнечные батареи, тонкие дисплеи, оконные приложения и т.д. [29, 58, 115, 116]. В таких приложениях тонкие ППО пленки должны иметь удельное электрическое сопротивления не более 10⁻⁴ Ом·см и коэффициент пропускания ~ 90 % в видимом диапазоне.

Тонкие ППО пленки являются чувствительными к кислородосодержащей газовой среде, поскольку содержат структурные дефекты, такие как кислородные вакансии. При нахождении в кислородосодержащей среде тонкие ППО пленки начинают менять свое электрическое сопротивление [83, 84, 117]. По этой причине тонкие ППО пленки используются в приложениях газовой сенсорики в качестве чувствительного элемента. По динамическому изменению электрического сопротивления можно производить анализ газовой среды [118, 119].

Современные технологии позволяют создавать прозрачную электронику, для которой необходимы соответствующие управляющие прозрачные элементы, такие как тонкопленочные прозрачные транзисторы. Тонкие ППО пленки в этом случае становятся востребованными, потому что обладают полупроводниковыми свойствами [36, 87]. В обзорной работе [120] представлено современное состояние тонкопленочных транзисторов на основе тонких ППО пленок. Кроме этого, тонкие ППО пленки могут быть использованы в различных гетероструктурах для создания светоизлучающих диодов.

Тонкие пленки ППМО обладают уникальным набором полупроводниковых, оптических и магнитных свойств. Можно ожидать, что тонкие ППМО пленки будут использоваться в различных приложениях спинтронки, оптоэлектроники, магнитооптики и т.д. Однако для понимания области практического использования тонких ППМО пленок необходимо комплексно исследовать и проанализировать закономерности изменения их физических свойств в зависимости от приложенных условий.

Несомненно, здесь представлены основные области применения тонких ППО и ППМО пленок. Однако, область применения данных материалов, как утверждают специалисты и исследователи, может быть значительно шире.

1.4 Выводы по литературному обзору

Систематический анализ научной отечественной и зарубежной литературы в области прозрачных проводящих и прозрачных проводящих магнитных оксидов позволяет определить современные актуальные научные проблемы и задачи, а именно:

- разработка низкотемпературных, простых и недорогих методов синтеза тонких ППО пленок для их использования на полимерных термочувствительных подложках;
- проведения комплексных исследований структурных, электрических и оптических свойств тонких ППО пленок в зависимости от технологических параметров при использовании новых методов синтеза;
- проведения комплексных исследований физических свойств тонких ППО пленок в зависимости от методов обработки;
- 4) разработка простых и недорогих методов синтеза тонких ППМО пленок с возможностью задания определенных магнитных свойств;
- проведения комплексных исследований структурных, электрических, оптических и магнитных свойств тонких ППМО пленок в зависимости от технологических параметров синтеза.

Вышеизложенные выводы по анализу научной литературы были использованы автором и научным руководителем для формулировки цели и задачи настоящей диссертационной работы. Кроме этого, постоянно проводимый систематический поиск и анализ научной литературы позволял корректно интерпретировать получаемые экспериментальные зависимости и формулировать выводы, которые будут обсуждаться в следующих главах.

2 НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В этой главе представлено научное оборудование и методики, которые были использованы для синтеза и исследования физических свойств тонких In_2O_3 и композитных Fe – In_2O_3 , Fe₃O₄ – ZnO пленок. Оборудование и методики будут разделены на следующие функциональные группы:

- 1) технологическое оборудование для синтеза тонких пленок;
- научное оборудование и методики для исследования морфологий и структурных свойств тонких пленок;
- научное оборудование и методики для исследования электрических свойств тонких пленок;
- научное оборудование и методики для исследования оптических свойств тонких пленок;
- 5) научное оборудование и методики для исследования магнитных свойств тонких пленок;

Представленное научное оборудование и методики, которые были использованы в настоящей диссертационной работе, являются современными и используются признанными отечественными и зарубежными научными лабораториями для синтеза и исследования тонких пленок.

2.1 Технологическое оборудование для синтеза тонких пленок

Для синтеза тонких In_2O_3 и композитных Fe – In_2O_3 , Fe₃O₄ – ZnO пленок была использована вакуумная установка УВН-2М1. Вакуумная установка УВН-2М1имеет два тигля для термического испарения исходных материалов. Базовое давление вакуумной установки ~ 10^{-6} Торр. При использовании данной установки существует возможность послойного напыления пленок разного состава без нарушения рабочего вакуума. Кроме

этого, вакуумная установка УВН-2М1 оборудована управляемой печкой, которая используется для задания определенной температуры подложки при напылении. Печка может быть использована для проведения термообработки полученных пленок в вакууме. Максимальный нагрев печки ~ 1170 К. Максимальная скорость нагрева вакуумной печки ~ 20 К/с. На рисунке 26 представлена принципиальная блок-схема вакуумной установки УВН-2М1.



Рисунок 26. Блок-схема вакуумной установки УВН-2М1: 1 – вакуумная камера (откачиваемый объем); 2
– термопарные лампы (датчики для измерения низкого вакуума); 3 – байпас (параллельная ветвь откачки камеры); 4 – вакуум трубопроводы; 5 – форвакуумный механический насос; 6 – вентили; 7 – диффузионный паромасляный насос; 8 – масляный отражатель; 9 – ионизационная лампа (датчик для измерения высокого вакуума); 10 – вакуумный затвор.

2.2 Научное оборудование и методики для исследования морфологии и структурных свойств тонких пленок

Исследование фазового состава тонких In_2O_3 и композитных Fe – In_2O_3 , Fe₃O₄ – ZnO плёнок проводилось методом рентгеноструктурного анализа на установке «Дрон – 4М» с использованием Cu K_α излучение ($\lambda = 0.154$ нм). Порог чувствительности рентгеновского метода равен ~ 20 нм. Данным методом можно исследовать рост фаз, толщина которого превышает 20нм. Полученные рентгеновские дифрактограммы от образцов тонких пленок анализировались при помощи картотек ICDPS (Diffraction date cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date. International Centre for diffraction date).

Исследования поверхностной морфологии тонких пленок было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S5500 (максимальное разрешение ~ 2 нм) и просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Сканирующий электронный микроскоп Hitachi S5500 имел встроенный энергодисперсионный рентгеновский микроанализатор NORAN System SIX для определения химических элементов в образцах тонких пленок.

Химический состав поверхности тонких пленок исследовался на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS GmbH. Для возбуждения фотоэмиссии использовали MgK_a (1253.6 эВ) излучение рентгеновской трубки мощностью 180 Вт. камере не выше 1.10⁻⁹ мБар. Давление остаточных газов в аналитической Относительные концентрации элементов определяли обзорным ПО спектрам, записанным при энергии пропускания 20 эВ, полусферического энергоанализатора PHOIBOS 150 MCD9 с использованием эмпирических коэффициентов чувствительности. Спектры калибровались по значениям энергии связи C1s слоя углеводородных загрязнений (285.0 эВ). Для измерения профилей по толщине плёнки использовали распыление ионами Ar⁺ (ускоряющее напряжение 2.5 кВ, ионный ток 15 мкА, что отвечает скорости травления 0,25-0,4 нм/мин) растровой ионной пушки PU-IQE 12/38 непосредственно в аналитической камере.

Химическое состояние атомов железа в тонких композитных $Fe - In_2O_3$ и $Fe_3O_4 - ZnO$ пленках определялось с помощью мессбауэровской спектроскопии. Измерения проводились на мессбауэровском спектрометре MC1104Em с источником Co^{57} (Cr). Диапазон скоростей ±80 мм/с, нелинейность скорости не более ±0.05%, отклонение нулевой скорости не более ±3 мкм/с. Спектрометр имеет два канала регистрации с резонансным сцинтилляционным детектором, который увеличивает скорость накопления спектра и разрешающую способность спектрометра. Каждый канал регистрации имеет 1024 канала накопления импульсов ёмкостью канала 232.

2.3 Научное оборудование и методики для исследования электрических свойств тонких пленок

Температурная зависимость сопротивления тонких In_2O_3 пленок измерялась стандартным четырехзондовым методом с помощью установки для исследования физических свойств твердых тел и наноструктур PPMS-9 (производитель Quantum Design, USA). Измерения были проведены в диапазоне температур 3 – 400 К.

Температурные измерения удельного электрического сопротивления, концентрации и подвижности зарядов носителей тонких In_2O_3 пленок определялись с помощью эффекта холла в четырехзондовой геометрии контактов. Для определения концентрации зарядов носителей в пленках, измерялось холловское напряжение U_H :

$$U_{H} = \frac{IB}{end}$$
(13),

где I – проходящий ток через образец, B – магнитная индукция и d – толщина образца. При известных величинах пленочного удельного электрического сопротивления и концентрации, подвижность зарядов носителей В пленках определялись с помощью уравнения (2).

Температурные исследования электрических свойств тонких In_2O_3 пленок проводились на собранной установке лаборатории радиоспектроскопии и спиновой ИФ СО РАН. электроники Установка укомплектована измерительно-питающим устройством (ИПУ) производства Keithley Instruments, Inc., Model 2400 SourceMeter. Для исследований в диапазоне температур 4.2 – 350 К использовался гелиевый криостат с устройством регулировки температуры, обеспечивающим точность до 0.1 К. Криостат оборудован кварцевым оптическим окном. Магнитное поле создавалось электромагнитом, диапазон магнитных полей составлял 0-12 кЭ. Процесс измерений в установке полностью автоматизирован при помощи пакета визуального программирования LabView. Принципиальная блок-схема установки показана на рисунке 27.



Рисунок 27. Принципиальная блок-схема установки для прецизионных исследований транспортных и магнитотранспортных свойств тонких пленок на постоянном токе.

Для исследования влияния оптического излучения на электрические свойства пленок In₂O₃ были использованы ртутные газоразрядные лампы с набором светофильтров. Для измерения мощности спектра ламп применялся измеритель мощности лазерного излучения COHERENT FIELD MAX II – ТО. Спектры излучения ртутных газоразрядных ламп были определены с помощью спектрометра фирмы Ocean Optics HR 4000.

Синтез тонких композитных Fe – In_2O_3 и Fe₃O₄ – ZnO плёнок может проходить в пределах нескольких секунд. В связи с этим для определения температуры инициирования реакции, скорости нагрева образца, изменения сопротивления и температуры образца во время реакции была использована автоматизированная установка. Измерения синтеза проводились методом *in situ* в вакуумной установке УВН-2М1. Измерительный канал, состоящий из термопары (хромель-копель) ТП и усилителя УС позволяет измерять температуру нагрева пленки. В диапазоне температур 300 – 1073 К с точностью измерения ± 3 К.

2.4 Научное оборудование и методики для исследования оптических свойств тонких пленок

Коэффициенты пропускания и отражения синтезированных тонких пленок были измерены с помощью Фурье-спектрометра Bruker Vertex 80 (Германия). Фурьеспектрометр Bruker Vertex 80 позволяет проводить исследования оптических свойств образцов в оптическом (25000 – 9000 см⁻¹), ближнем ИК (15500 – 4000 см⁻¹), среднем ИК (8000 – 350 см⁻¹) и дальнем ИК (680 – 20 см⁻¹) спектрах. Измерения образцов проводятся в вакууме не хуже чем 3·10⁻⁴ Торр. Фурье-спектрометр оборудован гелиевым криостатом замкнутого типа для исследования температурной зависимости коэффициента пропускания образцов в температурном интервале 4 – 350 К.

Спектрофотометр Shimadzu UV-3600 (спектральный диапазон 185 – 3300 нм) был использован для определения оптической запрещенной зоны тонких пленок оксида индия. Для этой цели пленки оксида индия синтезировались на кварцевых подложках. Кварцевые подложки использовались для того, чтобы избежать дополнительного

поглощения в УФ диапазоне. Из данных пропускания для тонких пленок оксида индия, квадрат коэффициента поглощения (α^2) рассчитывался в зависимости от энергии падающих фотонов *hv* с помощью модели Тауца и параболической зоны:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_{opt})$$
(14),

где A – коэффициент пропорциональности. Значение оптической ширины запрещенной зоны было получено путем экстраполяции по касательной линии данных на оси абсцисс до пересечения с осью, где $(\alpha hv)^2$ представлено на графике в виде функции от hv.

2.5 Научное оборудование и методики для исследования магнитных свойств тонких пленок

Магнитные свойства тонких композитных Fe – In_2O_3 и Fe₃O₄ – ZnO плёнок измерялись с помощью установки для исследования магнитных свойств твердых тел и наноструктур MPMS-XL (производитель Quantum Design, USA) и разработанного СКВИД-магнитометра. Установка MPMS-XL позволяет проводить температурные измерения магнитных свойств в диапазоне от 1.9 до 400 К. При использовании дополнительной высокотемпературной вставки, этот диапазон можно расширить до 800 К. Магнитные поля достигают значений ± 5 Тл. СКВИД-магнитометр был разработан в ИФ СО РАН и позволяет проводить измерения магнитных свойств в температурном диапазоне от 4.2 до 300 К в магнитных полях до ± 0.2 Тл

З ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АВТОВОЛНОВЫМ ОКИСЛЕНИЕМ

В данной главе представлен синтез тонких пленок In_2O_3 методом низкотемпературной автоволновой реакции окисления в низком вакууме (от 1.5 до 0.5 Торр). Представлены исследования структурных, оптических и электрических свойств полученных тонких пленок.

3.1 Особенности метода автоволнового окисления для получения тонких пленок оксида индия

Исходные пленки In + In₂O₃ были получены термическим осаждением чистого индия на стеклянные подложки в вакуумной камере при давлении 1.5 Торр при комнатной температуре. Твердофазную реакцию окисления исходных In + In₂O₃ пленок проводили путем нагревания подложки до 250°C, со скоростью нагрева выше ~ 1К/сек при давлении 1.5, 0.9, 0.5 Торр. При таких условиях нагрева реакция проходила в автоволновом режиме (волной горения) со скоростью $v \sim 0.5$ см/сек. Автоволновой режим заключался в образовании на всю толщину плёнки In₂O₃ зародыша, который самоподдерживающим способом распространялся по всей поверхности образца (рисунок 28). Однако при скорости нагрева ниже 1К/сек, реакция проходила по всей медленной реакционной поверхности плёнки В режиме диффузии. Впервые автоволновое окисление Со-Dy плёнок наблюдалось в работе [121], в которой предложен возможный механизм автоволновой режима горения. Автоволновой режим горения В тонких плёнках аналогичен самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) на порошках, который широко используется для получения новых материалов. Считается, что продукты СВС содержат мало примесей, чем исходная смесь и представляют собой высококачественные соединения. Однако

закономерности и движущие силы распространения реакционных волн в наноплёнках остаются мало изученными [122].



Рисунок 28. Снимок (вверху) и схематическое изображение автоволнового режима окисления (внизу). Процессы интенсивного окисления проходят исключительно на фронте реакции [123].

3.2 Структура и морфология пленок оксида индия

На рисунке 29 приведена дифрактограмма исходного образца, полученного термическим испарением чистого индия на стеклянную подложку, которая показывает содержание стабильных тетрагональной In и кубической In_2O_3 фаз. Образование In_2O_3 фазы связано с тем, что при данных условиях получения в процессе испарения индия при давлении 1.5 Торр происходит его частичное окисление. Однако скорость напыления чистого индия больше чем скорость окисления и осаждения оксида индия, что приводило к формированию композитных пленок In + In_2O_3 .



Рисунок 29. Дифрактограммы In_2O_3 пленок, полученных автоволновым окислением при различных давлениях в вакуумной камере: исходный образец (1), 1.5 Торр (2); 0.9 Торр (3);0.5 Торр (4) [123].

Аналогичные композитные пленки $\ln + \ln_2O_3$ были получены ранее похожим методом в работах [124, 125]. На рисунке 28 приведены дифрактограммы \ln_2O_3 пленок, полученных в автоволновом режиме окисления, нагревом исходных $\ln_2O_3 + \ln_2$ плёнок со скоростью выше 1К/сек до температуры 250°С, в зависимости от давления в вакуумной камере. Вне зависимости от давления в вакуумной камере температура инициирования реакции для всех пленок составляла 180°С и все плёнки после реакции содержали стабильную кубическую \ln_2O_3 фазу. Уменьшение высот пиков \ln_2O_3 фазы указывает на уменьшение размеров зерна с уменьшением давления в вакуумной камере. Используя формулу Шерерра (1), были определены средние размеры зерна: для исходных In + \ln_2O_3 пленок ~ 25 нм и для \ln_2O_3 образцов, полученных после автоволновой реакции при давлении 0.5 Торр ~ 20 нм.

На рисунке 30 представлены профили распределения In и O по глубине исходного In + In₂O₃ образца, и после прохождения волны окисления при давлении 0.5 Торр в вакуумной камере.



Рисунок 30. Зависимость концентрации In и О по глубине исходных In₂O₃ + In плёнок до *(a)* и после автоволнового окисления при давлении 0.5 Торр *(б)* [123].

Из профилей, а также спектров In 3d, видно, что исходные пленки не являются однородными по глубине и содержат как металлический индий, так и оксид In_2O_3 , что связано, прежде всего, с тем, что поверхность пленки после контакта с воздухом окислена. Концентрация оксида высока также для слоев, контактирующих с подложкой, причем наблюдается также линия, которая смещена к высоким энергиям связи из-за сильной электростатической подзарядки. Кроме того, оксид присутствует и в объеме пленки. Мы предполагаем, что это связано с композитным составом исходной пленки In + In_2O_3 при меняющейся скорости осаждении индия. После прохождения волны окисления по плёнке происходит интенсивное перемешивание, которое создаёт однородность по всей поверхности и глубине In_2O_3 плёнок.

На рисунке 31 показаны поверхностная морфология исходного In + In₂O₃ образца, и образца после прохождения волны окисления при давлении 0.5 Торр.



Рисунок 31. Изображения поверхностной морфология исходной пленки In – In₂O₃ до (*a*) и после прохождения волны окисления при давлении 0.5 Торр (*б*) [123].

Как видно на рисунке 31 поверхностная морфология для осажденной пленки до проведения реакции значительно отличается от морфологии пленки после реакции. До проведения реакции характерный размер зерна лежал в широком диапазоне от 30 нм до 400 нм. После прохождения волны окисления размер зерна лежал в диапазоне 20 - 40 нм и не зависел от давления в вакуумной камере. Анализ микрофотографий сканирующего электронного микроскопа говорит об однородности по поверхности синтезированных автоволновой реакцией окисления пленок In_2O_3 . Размеры зерен после реакции хорошо согласуются со значениями, полученными из рентгенограмм, используя формулу Шерерра. Однако для исходной пленки $In + In_2O_3$ формула Шерерра даёт заниженное значение 25 нм среднего размера зерна. Возможное объяснение состоит в том, что

формула Шерерра не учитывает широкий разброс размеров зерна от 30 нм до 400 нм, который существует в исходных образцах.

Для определения толщины пленки, было снято поперечное сечение среза тонкой пленки оксида индия на MgO подложке (рисунок 32) с помощью сканирующего электронного микроскопа.



Рисунок 32. Изображение поперечного сечения пленки оксида индия, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [126].

3.3 Электрические свойства пленок оксида индия

Электрическое сопротивление синтезированных пленок In_2O_3 не монотонно уменьшается с уменьшением давления в вакуумной камере. Наилучшие характеристики имели пленки In_2O_3 , полученные при давлении 0.5 Торр, которые имели удельное сопротивление $1.8 \cdot 10^{-2}$ Ом·см. Концентрация и подвижность зарядов носителей имели значения $5.7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и 1.92 см²/ В·с, соответственно. Электрические измерения были проведены при комнатной температуре.

3.4 Оптические свойства пленок оксида индия

Спектры пропускания In_2O_3 плёнок, полученных в режиме автоволнового окисления исходных $In + In_2O_3$ образцов при давлениях 1.5, 0.9 и 0.5 Торр представлены на рисунке 33.



Рисунок 33. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны In₂O₃ плёнок, полученных автоволновым окислением при различных давлениях в вакуумной камере: 2.5 Topp (1); 1.5 Topp (2); 0.9 Topp (3); 0.5 Topp (4) стеклянная подложка (5). На вставке – коэффициент пропускания исходной пленка In – In₂O₃ [123].

Все синтезированные образцы имели высокие коэффициенты пропускания в видимой части спектра. Из рисунка 33 видно, что существует зависимость между коэффициентом пропускания и давлением, при котором проходит автоволновой режим окисления. Коэффициент пропускания уменьшается при увеличении давлении вакуумной камеры, в котором проходила реакция окисления. Для подтверждения вышесказанного, мы изготовили дополнительный образец In₂O₃ (рисунок 33) при давлении 2.5 Торр. Исследование коэффициента пропускания данного образца, подтверждает зависимость уменьшения коэффициента пропускания при увеличении давления при реакции. Однако

при уменьшении давления вакуумной камеры ниже 0.5 Торр автоволновой режим окисления не инициировался. Мы считаем, что отсутствие достаточного количества кислорода при давлении ниже 0.5 Торр подавляет процесс окисления. Максимальными значениями коэффициента прозрачности 86% обладали пленки In₂O₃, полученные при давлении вакуумной камеры 0.5 Торр.

Энергия оптической запрещенной зоны пленки оксида индия (рисунок 34) определялась по методике, которая описана в параграфе 2.4 настоящей работы.



Рисунок 34. Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии падающего фотона для пленки оксида индия [126].

Энергия оптической запрещенной зоны для тонкой In₂O₃ пленки составила ~ 3.5 эВ. Это значение хорошо согласуется с другими экспериментальными значениями для пленок оксида индия [5, 9, 44, 92].

3.5 Сравнительный анализ и предполагаемый механизм автоволнового окисления

В таблице 2 приведены значения удельного сопротивления и прозрачности пленок In_2O_3 (при 0.5Topp), полученных в автоволновом режиме окисления и полученных ранее различными методами. Из таблицы 2 видно, что пленки In_2O_3 , изготовленные автоволновым окислением, по своим характеристикам сопоставимы с характеристиками пленок оксида индия, полученных другими методами. К преимуществам автоволнового режима окисления надо отнести технологическую простоту и низкую температуру синтеза пленок In_2O_3 .

Таблица 2. Сравнение коэффицие	ента пропускания в	з диапазоне 400 -	- 900 нм и
удельного электрического сопротивля	ения различных пло	енок на основе с	эксида индия.

Прозрачность,	Удельное	Метод получения	Ссылка
%	сопротивление,		
	10 - Ом см		
86.2	1.8	Автоволновое окисления	Данная работа
82.3	0.145	Газофазное осаждение при атмосферном давлении	[127]
73.3	0.17	Реактивное электроннолучевое испарение	[128]
73.2	10.6	Термическое окисление пленок индия	[2]
86.7	0.027	Осаждение комбинированным напылением	[129]
88.6	4	Магнетронное напыление	[51]
93.3	0.1	Активизированное реактивное осаждение	[6]
85	0.04	Импульсно лазерное осаждение	[15]

Из тепловых теорий следует, что движущей силой автоволновых процессов горения является значительное тепловыделение на фронте. Так основной характеристикой CBC-процессов является высокая адиабатическая температура, $T_{ad} \approx T_0 + Q/c$, где T_0 – начальная температура, Q – тепловой эффект реакции с учётом фазовых превращений на

фронте и *с* – средняя теплоёмкость продуктов реакции. Для инициирования CBCреакций необходимо иметь достаточно высокие значения T_{ad} , однако в большинстве случаев адиабатическая температура не превышают 5000 К [130]. Энтальпия образования ΔH и *с* средняя теплоёмкость In₂O₃ равны $\Delta H = -927$ kJ mol⁻¹ и *с* = 94JK⁻¹ mol⁻¹, соответственно. Оценка адиабатической температуры горения индия в кислороде даёт крайне высокое значение $T_{ad} \approx 10000$ К. Эта величина сильно превышает значение, необходимое для автоволнового режима реакции. Однако в плёнках в результате диссипации тепла реальная температура фронта окисления значительно меньше адиабатической температуры.

Результаты работы предполагают возможный механизм реакции. Из рисунка 28 следует, что зона реакции ~ 0.5см. Это расстояние фронт реакции, распространяющийся со скоростью $v \sim 0.5$ см/сек, пройдёт за время ~ 1сек. За это время в зоне реакции происходит диффузия кислорода на толщину плёнки ~ 100 нм, что соответствует коэффициенту диффузии $D \sim d^2/t = 10^{-10}$ см²/сек для твёрдой фазы. Так как температура инициирования реакции 180°C выше температуры плавления In (156°C), то в начальной стадии диффузия кислорода идёт в жидкий индий с формированием слоя In₂O₃, имеющего высокую температуру плавления (1910°C). Из вышесказанного следует, что дальнейший рост In₂O₃ фазы происходит диффузией кислорода через слой In₂O₃, находящейся в твёрдой фазе. Из этого следует, что температура фронта окисления не превосходит температуру плавления In₂O₃.

4 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ФОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА In₂O₃ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В данной главе представлены результаты исследования комплексного воздействия температуры (5 – 373 К) и фотооблучения (спектральный диапазон 0.2 – 0.7 мкм) на оптоэлектронные свойства пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением. Представлены исследования релаксации электрического сопротивления и коэффициента пропускания в диапазоне длин волн 5 – 20 мкм после прекращения облучения. Кроме этого, показано, что облучение УФ светом приводит к возникновению перехода металл-полупроводник при низких температурах.

4.1 Температурная зависимость электрического сопротивления пленок оксида индия

Температурная зависимость сопротивления *R* пленок оксида индия в диапазоне температур 3 – 300 К представлена на рисунке 35.



Рисунок 35. Температурная зависимость нормированного электрического сопротивления пленки оксида индия (*R*₀ – электрическое сопротивление, измеренное при комнатной температуре).

Сопротивление оксида индия незначительно меняется с 300 до 95 К. Однако при дальнейшем понижении температуры изменение становится более заметным. Отношения сопротивления при 3 К к сопротивлению при 300 К является очень ограниченным (<1.6), это означает что пленка оксида индия является вырожденным полупроводником. Для классических полупроводников данное значение > 20. Температурная зависимость сопротивления пленки оксида индия указывает на полупроводниковый тип проводимости.

Из рисунка 36 видно, что сопротивление пленки незначительно меняется (~ 10 %) от температуры в диапазоне 300 – 373К.


Рисунок 36. Температурная зависимость нормированного электрического сопротивления пленки оксида индия, измеренного в отсутствии освещения [131].

4.2 Динамическое изменение сопротивления пленки оксида индия в зависимости от фотооблучения и температуры

На рисунке 37 представлено спектральное распределение излучения ртутной газоразрядной лампы, которая использовалась в эксперименте. Спектр излучения имеет типичные пики для паров ртути. Мощность излучения лампы составляла ~ 0.223 Ватт/см² в месте расположения образца тонкой пленки оксида индия.

Зависимость сопротивления пленки оксида индия от времени облучения светом и динамика увеличения сопротивления при выключении лампы представлена на рисунке 38.

При включении лампы происходит резкое уменьшение сопротивления пленки на 52 %, предположительно, из-за генерации свободных носителей заряда и/или

увеличении подвижности электронов за счет десорбции ионов кислорода с межзеренных границ [83].



Рисунок 37. Спектр ртутной газоразрядной лампы сверхвысокого давления, используемой для облучения пленок оксида индия [131].



Рисунок 38. Изменение сопротивления пленки оксида индия во время фотооблучения при температуре подложки, ⁰C: *1* – 25, *2* – 40, *3* – 80, *4* – 100 [131].

После прекращения облучения наблюдалось увеличение сопротивления пленки оксида индия со скоростью 15 Ом/сек первые 30 секунд и 7 Ом/сек в последующее время. Температура образца не влияла на скорости релаксации сопротивления. При увеличении температуры образца оксида индия уменьшалась величина изменения сопротивления во время облучения (рисунок 39).



Рисунок 39 Температурная зависимость сопротивления пленки оксида индия во время фотооблучения [131].

4.3 Релаксация коэффициента пропускания и электрического сопротивления пленок оксида индия после фотооблучения

Одним из методов для определения концентрации свободных носителей заряда в нанопленках полупроводников является инфракрасная (ИК) спектроскопия [132]. В рамках модели Друде для свободных электронов уравнение, связывающее концентрацию носителей заряда с плазменной частотой поглощения ω_{p} , имеет вид (8). Подставляя $n = 10^{19}$ см⁻³; $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $m^* = 0.36 \cdot m_e$ [40] (m_e – масса электрона 9.1 $\cdot 10^{-31}$ кг); $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м в выражение (8) плазменная частота для пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением, оказалась равной $\omega_p \sim 3 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ (~ 6.3 мкм).

Мы предполагали, что в случае генерации свободных носителей заряда за счет облучения светом поглощение будет вблизи плазменной частоты. Для проверки этих предположений были проведены измерения коэффициента пропускания в ИК диапазоне (рисунок 40) пленки In₂O₃ на кремневой подложке после прекращения облучения светом.



Рисунок 40 Коэффициент пропускания пленки оксида индия, измеренный при комнатной температуре, после прекращения фотооблучения, сек.: *1* – 60, *2* – 80, *3* – 110, *4* – 130, *5* – 150, *6* – 170, *7* – 190, *8* – 210, *9* – 230, *10* – 250 [131].

Измерение коэффициента пропускания проводилось через 60 с после прекращения облучения в нормальных условиях. Задержка измерения в 60 с связана со временем, которое необходимо для достижения рабочего вакуума спектрометра Bruker Vertex 80V. Необходимо отметить, что коэффициент пропускания тонкой пленки оксида индия на кремневой подложке до фотооблучения принимался за 100 %.

Из рисунка 40 видно, что после прекращения облучения светом коэффициент пропускания уменьшается на 2.4 % на длине волны 6.3 мкм. Однако со временем происходит релаксационный процесс, при котором наблюдается постепенное увеличение коэффициента прозрачности. Из анализа релаксации коэффициента пропускания на длине волны 6.3 мкм следует, что скорость увеличения прозрачности составляла 0.006 % /сек.

Для сравнения релаксации электрического сопротивления и коэффициента пропускания результаты измерений представлены на одном графике (рисунок 41). Как видно из рисунка 41, динамика увеличения электрического сопротивления и коэффициента пропускания после облучения имеют идентичный характер.



Рисунок 41 Релаксация сопротивления и коэффициента пропускания (6.3 мкм) после прекращения фотооблучения, измеренная при комнатной температуре [131].

В настоящее время существует несколько представлений о влиянии света на электрические свойства оксида индия [83]: генерация электронно – дырочных пар, десорбция кислородных адсорбатов, фотовосстановление (в английских источниках «photoreduction»). Ширина запрещенной зоны пленок оксида индия, в зависимости от способа изготовления, может иметь значение от 3.5 эВ (355 нм) до 4 эВ (310 нм) [35].

Поэтому, для перехода электрона с валентной зоны в зону проводимости, необходимо облучать пленки оксида индия светом с длиной волны ≤ 355 нм. В спектре ртутной газоразрядной лампы длины волн ≤ 355 нм имеют малую интенсивность на уровне фона. Однако большое количество поверхностных дефектов и межзеренных границ приводят к модификации зонной структуры оксида индия. Следовательно, переход электрона возможен и при энергиях света меньших, чем энергия запрещенной зоны [83, 133]. В результате данного перехода может образоваться электронно – дырочная пара. Однако при выключении лампы мы не наблюдали резкого скачка увеличения сопротивления пленки.

Десорбция кислородных адсорбатов с поверхности пленки проводящих прозрачных оксидов во время облучения светом может увеличить подвижность носителей заряда и, следовательно, повысить проводимость пленки [77]. Данное влияние света на проводимость пленки оксида индия в нашем случае возможно, но оно не является доминирующим. Результаты ИК спектроскопии образцов пленок и схожесть характера релаксации электрического сопротивления и коэффициента прозрачности показывают, что за изменение проводимости пленок оксида индия ответственно главным образом электронов. В противном ИК изменение концентрации случае результаты спектроскопии должны были бы показать постоянство коэффициента прозрачности в ИК диапазоне и/или несовпадение релаксации электрического сопротивления и коэффициента прозрачности.

Механизм фотовосстановления заключается в том, что фотообразованная дырка рекомбинирует со связанным электроном в связи In – О. Это вызывает разрушение химической In – О связи, освобождение атома кислорода и его миграцию к поверхности пленки, где два атома кислорода образуют молекулу О2, и происходит её десорбция с В поверхности. конечном кристаллической итоге В структуре появляются дополнительные кислородные вакансии, которые являются источниками электрической проводимости в пленках оксида индия [67, 134]. Поэтому мы предполагаем, что в наших исследованиях фотовосстановление является доминирующим механизмом влияния света на проводимость пленок оксида индия.

78

4.4 Индуцированный при помощи УФ облучения переход металл – полупроводник в тонких пленках оксида индия

В данном параграфе представлено интересное физическое явление – обратимый индуцированный при помощи УФ облучения переход металл – полупроводник, который наблюдается в тонких пленках оксида индия. Данный переход происходит при низких температурах в облученных УФ светом пленках оксида индия. С другой стороны, когда облученные УФ светом пленки оксида индия подвергались выдержке на воздухе, переход не наблюдался. На рисунке 42 представлена температурная зависимость удельного электрического сопротивления для пленки оксида индия при различных обработках.



Рисунок 42 Удельное сопротивление тонкой In₂O₃ пленки в зависимости от температуры, измеренное в отсутствии освещения для четырех видов обработки: шаг 1 (**a**), шаг 2 (**б**), шаг 3 (**в**) и шаг 4 (**г**). Открытые квадраты на рисунке – экспериментальные данные и красные сплошные линии в (**a**) - (**г**) являются результатом аппроксимации экспериментальных данных при использовании уравнения (**6**) [135].

Мы провели четыре последовательных обработки пленки оксида индия для того, чтобы продемонстрировать обратимость индуцированного перехода. Четыре обработки соответствуют двум полным циклам «отсутствие перехода – присутствие перехода». В таблице 3 указаны параметры последовательных обработок пленки оксида индия.

Название	Тип обработки	Время обработки,
		час
Шаг 1	После синтеза	-
Шаг 2	УФ облучение	3
Шаг З	Выдержка на воздухе	24
Шаг 4	УФ облучение	3

Таблица 3. Последовательная обработка тонкой In₂O₃ пленки.

Рисунок 42 однозначно показывает, что МПП в тонких пленках может быть индуцирован и подавлен при помощи УФ облучения и выдержки на воздухе, соответственно. Температура перехода $T_{M\Pi\Pi}$ для шага 2 и шага 4 была 105 К и 97 К. Эти значения являются близкими к температуре перехода ($T_{M\Pi\Pi}$ = 118 K) для эпитаксально выращенной пленки оксида индия, указанной в работе [44]. Более того, для оксида индия легированного оловом $T_{M\Pi\Pi}$ была 94 К [136], 87 К [137], ~ 100 К и ~ 80 К [138]. Для оксида индия легированного ниобием $T_{M\Pi\Pi}$ была ~ 100 К [139]. Из близости этих температур перехода мы предполагаем, что возможно непосредственно структурная особенность оксида индия ответственна за МПП.

В настоящее время существует научные публикации о ППО на основе ZnO, в которых наблюдается МПП. Для того, чтобы расширить нашу гипотезу, мы проанализировали значения температуры перехода: $T_{M\Pi\Pi}$ для нелегированного оксида цинка было ~ 160 K [80], ~ 150 K [140] и ~ 195 K [140]. Для оксида цинка легированного водородом $T_{M\Pi\Pi}$ было 165 K и 210 K [141]. Для оксида цинка легированного галлием $T_{M\Pi\Pi}$ было 160 K [81], 170 K [142], 141 K [143]. Оксид цинка легированный алюминием и европием имел $T_{M\Pi\Pi}$ при 150 K [144] и 190 K [145], соответственно. Степень беспорядка в структуре ведёт к смещению температуры в нелегированном оксиде цинка, как показано в

работе[140]. Таким образом, мы предполагаем, что МПП в ППО связан главным образом с особенностью структуры оксида.

На рисунке 43 представлены результаты измерения Холловской концентрации и подвижности зарядов носителей в зависимости от температуры. Измерения электронных свойств тонкой пленки оксида индия проводились для последовательных шагов обработки.



Рисунок 43 Холловская концентрация (**a**) и подвижности (**б**) зарядов носителей в зависимости от температуры для тонкой In₂O₃ пленки. Фигурные точки на рисунке – экспериментальные данные, сплошные линии являются результатом аппроксимации экспериментальных данных [135].

Концентрация носителей заряда, измеренная после Шаг 1, по сравнению с Шаг 2 более зависит от температуры. Абсолютное значение концентрации зарядов носителей для Шаг 1 выше, чем для Шага 2. С другой стороны, соответствующая подвижность носителей заряда для Шаг 1 относительно слабо зависит от температуры по сравнению с Шаг 2. Кроме того, значение подвижности Шаг 2 больше, чем значение подвижности Шаг 1. Аналогичная ситуация происходит для Шаг 3 и Шаг 4. Из данных концентраций носителей и мобильности для Шаг 2 и Шаг 4, неочевидно, почему МПП происходит при ~ 100 К.

Температурнуя зависимость сопротивления ППО часто объясняют с помощью модели прыжковой проводимости Мотта [44, 141]. Критической концентрацией зарядов носителей для переключения на металлический тип проводимости, согласно критерию Мотта, является 7.2×10^{18} см⁻³ для $\ln_2 O_3$ [146]. Из рисунка 43 (**a**) видно, что в нашем случае концентрация носителей заряда является выше концентрации Мотта.

Модель, предложенная для материала [90], в котором присутствует беспорядок,

может быть использована. Необходимо, чтобы длина волны Ферми $\lambda_F = \left(\frac{2\pi}{(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}}\right)$ была

сопоставима с длиной совободного пробега электрона $\Lambda = \left(\frac{h}{\rho n e^2 \lambda_F}\right)$. Для Шаг 2 и Шаг 4,

мы получили $\lambda_F > \Lambda$, таким образом, квантовые поправки могут быть использованы. На рисунке 42 приведены соответствующие аппроксимирующие кривые с учетом использованных квантовых поправок, которые входят в уравнения (6). Соответствующие значения параметров, которые входят в уравнения (6), полученных аппроксимацией экспериментальных данных, приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения параметров уравнения	(6) для тонкой In_2O_3 пленки, полученных
при аппроксимации экспе	риментальных данных.

Название	$σ_0 (Ω^{-1} cm^{-1})$	$m (Ω^{-1} cм^{-1} K^{-1/2})$	a (Ω^{-1} cm ⁻¹ K ^{-3/2})	b (Ω cm K ⁻²)
Шаг 1	14.43	0.3465	-0.001545	-2.572×10^{-7}
Шаг 2	39.45	0.6352	-0.005856	-1.88 x 10 ⁻⁷
Шаг З	14.72	0.3657	-0.001323	-1.657 x 10 ⁻⁷
Шаг 4	42.8	0.4778	-0.004805	-1.255 x 10 ⁻⁷

Мы предполагаем, что МПП в In_2O_3 , возможно, связан со структурой оксида основного металла, который имеет некоторый беспорядок по кислородным вакансиям. Вполне возможно, что УФ-облучение изменяет степень беспорядка через эффект фотовосстановления, что приводит к МПП при низких температурах. Однако выдержка на воздухе приводит к возвращению в начальную степень беспорядка в In_2O_3 пленках. Мы также считаем, что обратимый УФ индуцированной переход металл-полупроводник будет происходить в других ППО, которые имеют полупроводниковый тип проводимости и ограниченное отношение ρ (~ 5 K) / ρ (~ 272K) ~ 1.

5 КОМПОЗИТНЫЕ Fe – In₂O₃ И Fe₃O₄ - ZnO ТОНКИЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ

В этой главе представлен новый метод синтеза для реализации композитных Fe – In_2O_3 и Fe₃O₄ – ZnO тонких пленок, которые обладают высокой намагниченностью при комнатной температуре, с помощью твердофазных реакций. Приведены исследования структурных и магнитных свойств композитных Fe – In_2O_3 и Fe₃O₄ – ZnO тонких пленок.

5.1 Особенности синтеза тонких композитных Fe – In₂O₃ пленок

Для синтеза тонких композитных Fe - In₂O₃ пленок использовалась следующая технологическая последовательность в изготовлении:

- термическое вакуумное напыление чистого железа (99,99 %) с толщиной ~ 50 нм на стеклянную подложку;
- 2) окисление в атмосфере кислорода тонкой пленки железа до α Fe₂O₃ фазы;
- термическое вакуумное напыление чистого индия (99,99 %) толщиной ~ 50 нм на пленку Fe₂O₃;
- 4) отжиг данной системы до 250 ⁰C в вакууме.

Композитные тонкие Fe - In₂O₃ пленки формируются по следующему химическому сценарию:

$$Fe_2O_3 + In + om \mathcal{H} C = Fe + In_2O_3$$
(14),

что является аналогом классической химической реакции алюметрии:

$$Fe_2O_3 + Al + om \mathcal{H}cuz _ \partial o _ 600^{\circ}C = Fe + Al_2O_3$$
⁽¹⁵⁾

которая широко использовалась для сварки железнодорожных путей около ста лет назад.

Синтез тонких композитных Fe – In₂O₃ пленок проводился в автоволновым режиме. На рисунке 44 представлена фотография и схематическое представление процесса синтеза данных пленок.



Рисунок 44 Снимок (вверху) и схематическое изображение автоволнового режима синтеза Fe – In₂O₃ (внизу). На рисунке приняты обозначения, *In(s)* – индий в твердом состоянии, *In(l)* – индий в жидкой фазе [147].

Для организации автоволнового режима синтеза была использована большая скорость нагрева > 20 К/сек. Температура начала реакции была ~ 450 К. В автоволновом режиме синтеза подразумевается, что есть горючий и окислительный реагенты, а также наличие зажигательного температурного механизма. В нашем случае, In является горючим реагентом, а Fe_2O_3 является окислительным реагентом. Большая скорость нагрева системы выступает в роли термического поджига. Стоит отметить, что автоволновой

режим синтеза является, по сути, экзотермической реакцией, для которой характерно выделение большого количества теплоты. По этой причине наблюдается волна горения при синтезе.

5.2 Структурные свойства тонких композитных Fe – In₂O₃ пленок

Структурные свойства тонких композитных Fe – In₂O₃ пленок были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рисунке 45 представлены рентгеновские дифрагтограммы образцов пленки до и после проведения твердофазной реакции.



Рисунок 45 Дифрагтограмма для исходной тонкопленочной In/ Fe₂O₃ системы (а) и дифрагтограмма для синтезированной композитной Fe – In₂O₃ пленки (б) [147].

Из рисунка 45 однозначно видно, что после проведения твердофазной реакции над исходной тонкопленочной In / Fe₂O₃ системой, получалась пленка, которая содержит только In₂O₃ и α – Fe фазы.

Измерения образцов пленок при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после проведения твердофазной реакции приведены на рисунке 46.



Рисунок 46 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия тонкой композитной Fe – In₂O₃ пленки: химическое состояние атомов индия (**a**) и химическое состояние атомов железа (**б**) [147].

Исследование рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывает, что после твердофазной реакции, атомы индия находились в химически связанном состоянии с кислородом (рисунок 46 **a**). С другой стороны, после твердофазной реакции, атомы железа находились в основном состоянии железа, что говорит о наличии чистого железа в пленке (рисунок 46 **б**). Существовало небольшое число атомов железа, которые находились в оксидном состоянии в пленке. Возможно, что после реакции пленка содержала оксидные фазы железа.

Результаты мессбауэровской спектроскопии после проведения твердофазной реакции представлены на рисунке 47.



Рисунок 47 Мессбауэровская спектроскопия тонкой композитной Fe – In₂O₃ пленки [147].

Мессбауровская спектроскопия однозначно показала (рисунок 47) наличие фаз главным образом α-Fe и Fe₃O₄ в полученной композитной пленке. Результаты мессбауровской спектроскопии по идентификации химического состояния атомов железа в композитной пленки после проведения твердофазной реакции хорошо согласуются с рентгеноструктурным анализом и результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии и результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа представлены на рисунке 48.



Рисунок 48 Изображение поверхности тонкой композитной Fe – In₂O₃ пленки, которое было получено при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Общая картина поверхности (**a**) и детальное изображение одного структурного включения (**б**) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом [147].

Согласно просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 48) тонкая композитная Fe – In_2O_3 плёнка состояла из плёнки оксида индия с внедрёнными наночастицами α -Fe. Мы предполагаем, что возможно, наночастицы α -Fe имеют структуру типа «ядро-оболочка». Где в качестве ядра выступает чистое железо, а оболочка состоит из переходных оксидных слоев.

5.3 Намагниченность и сопротивление при синтезе тонких композитных Fe – In₂O₃ пленок

На рисунке 49 представлены результаты измерения намагниченности и сопротивления в зависимости от температуры отжига исходной тонкопленочной In / Fe₂O₃ системы.



Рисунок 49 Нормированная намагниченность насыщения (а) и сопротивления (б) в зависимости от температуры отжига при синтезе тонкой композитной Fe – In₂O₃ пленки. На вставках (вверху) магнитная петля гистерезиса для полученной Fe – In₂O₃ пленки и (вверху) динамика сопротивления при синтезе пленки [147].

Стоит отметить, что M_s обозначает намагниченность насыщения образца, а M_o намагниченность насыщения для исходной не окисленной пленки железа. Таким образом, мы произвели нормировку намагниченности образца на намагниченность исходной не окисленной пленки железа.

Из рисунка 49 видно, что после твердофазной реакции композитная Fe – In₂O₃ пленка имела намагниченность насыщения ~ 65% от намагниченности насыщения исходной не окисленной пленки железа. Из этого мы предполагаем, что после проведения твердофазной реакции ~ 65% атомов железа находилось в чистом металлическом состоянии.

Измерения намагниченности и сопротивления тонкопленочного образца в зависимости от температуры отжига, показали, что температура начала твердофазной реакции имела значение ~ 450 К.

5.4 Структурные свойства тонких композитных Fe₃O₄ – ZnO пленок

Тонкие композитные Fe₃O₄ – ZnO пленки были синтезированы при помощи разработанной технологии, которая описана в параграфе **5.1**. Однако вместо индия напыляли чистый металлический цинк (99,99 %) и после этого проводили термоотжиг в вакууме. Таким образом, мы получали исходную пленочную систему Zn/Fe₂O₃ до проведения твердофазной реакции.

На рисунке 50 представлены рентгеновские дифрагтограммы образцов пленки до и после проведения твердофазной реакции. По данным рентгеноструктурного анализа до проведения твердофазной реакции исходная система содержала только чистый цинк и оксидную фазу железа Fe_2O_3 . После термоотжига в вакууме до 673 К исходной тонкопленочной системы Zn/Fe_2O_3 , рентгеноструктурный анализ показал наличие фазы Fe_3O_4 и ZnO. Содержания фаз от чистого железа и цинка не наблюдалось.

Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа мы предполагаем, что цинк полностью прореагировал с оксидом железа.



Рисунок 50 Дифрагтограмма для исходной тонкопленочной Zn/ Fe₂O₃ системы (а) и дифрагтограмма для синтезированной композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки (б) [148].

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии мы провели измерения концентрации атомов цинка, железа и кислорода по толщине для синтезированной композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки. На рисунке 51 представлены результаты исследования концентрации атомов по толщине пленки.

Согласно экспериментальным данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 51) концентрация атомов цинка и железа значительно меняется по толщине синтезированной пленки. С другой стороны, изменение концентрации атомов кислорода незначительно меняется по толщине синтезированной пленки. Возможно, это связанно с тем, что после твердофазной реакции исходной пленочной Zn/Fe₂O₃ системы произошло химическое перераспределение атомов кислорода от оксида железа к цинку по всей толщине. Однако полученная композитная пленка возможна имела кластерную структуру, которая состоит из ZnO и Fe₃O₄. По этой

причине не наблюдается однородность концентрации атомов цинка и железа по толщине полученной пленки.



Рисунок 51 Изменения концентрации атомов цинка, железа и кислорода по толщине для синтезированной композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки [148].

При проведении структурных исследований тонкой композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки, нам было известно, что в таких системах может получиться цинковый феррит. Однако с помощью рентгеноструктурного анализа затруднительно определить наличие фазы цинкового феррита в синтезированной пленке. Это связанно с тем, что расположения рентгеновских пиков от цинкового феррита являются очень близкими к пикам от Fe₃O₄ фазы. По этой причине нам потребовалось провести исследования тонкой структуры химических состояний атомов железа в синтезированных пленках с помощью мессбауэровской спектроскопии.

Результаты мессбауэровской спектроскопии для синтезированной композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки, полученной до и после проведения твердофазной реакции исходной системы Zn/Fe₂O₃, представлены на рисунке 52.



Рисунок 52 Мессбауэровская спектроскопия исходной тонкопленочной Zn/Fe₂O₃ системы (**a**) и тонкой композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки (**б**) [148].

Как видно из рисунка 52, исходная тонкопленочная система, как и ожидалось, имеет только оксидную фазу железа Fe_2O_3 . После проведения твердофазной реакции исходной пленочной системы Zn/Fe_2O_3 , мессбауровская спектроскопия показывала, что атомы железа находятся только в оксидной фазе Fe_3O_4 . Мессбауровская спектроскопия не показала наличия других пиков связанных с фазами цинкового феррита.

По совокупности полученных данных от рентгеноструктурного анализа и мессбауровской спектроскопии мы пришили к выводу, что после проведения твердофазной реакции над исходной пленочной системой Zn/Fe₂O₃ образуется тонкая композитная пленка, состоящая из Fe₃O₄ и ZnO фаз.

Поверхностная морфология для синтезированной композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки представлена на рисунке 53.



Рисунок 53 Изображение поверхности тонкой композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки, которое полученно при помощи сканирующего электронрого микроскопа [148].

Изображение поверхности синтезированной пленки Fe₃O₄ – ZnO (рисунок 53) указывает на композитную структуру. Кроме этого, возможно, что при наличии такой композитной структуры существовали значительные изменения концентрации атомов цинка и железа по толщине пленки.

5.5 Намагниченность тонких композитных Fe₃O₄ – ZnO пленок

Измерения по определению намагниченности исходной системы Zn/Fe₂O₃ в зависимости от температуры отжига были проведены в диапазоне температур от комнатной температуры до 723 К.

На рисунке 54 представлены измерения намагниченности исходной системы Zn/Fe₂O₃ в зависимости от температуры отжига.



Рисунок 54 Температурная зависимость намагниченности для исходной Zn/Fe₂O₃ системы (**a**) и магнитная петля гистерезиса для тонкой композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки (**б**) [148].

Температурная зависимость намагниченности для исходной Zn/Fe₂O₃ системы (рисунок 54) показывает, что температура начала твердофазной реакции имеет значения ~510 К. Синтезированная композитная Fe₃O₄ – ZnO пленка имела намагниченность ~ 450 э.м.е./см³. Данное значение хорошо согласуется с намагниченностью для оксидной фазы Fe₃O₄. Магнитная петля гистерезиса для композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки показывает, что композитная пленка имела значение перемагничивающего поля ~ 200 Эр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении изложены следующие основные результаты настоящей диссертационной работы, а именно:

1) была разработана низкотемпературная технология получения In_2O_3 пленок, основанная на термическом испарении чистого индия в низком вакууме до 0.5 Торр и последующим нагревом до 250°С. Определены температура инициирования $T_0 = 180$ °С и скорость нагрева (> 1K/ceк), выше которой существует автоволновой режим синтеза In_2O_3 пленок в диапазоне давлений в вакуумной камере (1.5 - 0.5) Торр. Показано, что после прохождения волны окисления слой продуктов реакции содержит кубическую In_2O_3 фазу, которая распределена однородно как по поверхности, так и по глубине с характерным размером зерна 20 – 40 нм. Лучшие характеристики пленок оксида индия были получены в вакууме 0.5 Торр, которые имели коэффициент прозрачности более 85 % и удельное электрическое сопротивление 1.8·10⁻² Ом·см.

2) Электрическое сопротивление пленок In₂O₃ слабо менялось (~ 10 %) в диапазоне температур 25 – 100 °C. Показано, что при облучении светом происходит резкое уменьшение электрического сопротивления (на 52 %) пленок оксида индия. При увеличении температуры во время облучения происходит уменьшение изменения сопротивления. После прекращения облучения пленки происходит релаксация сопротивления с двумя скоростями ~ 15 Ом/сек первые 30 секунд и ~ 7 Ом/сек в последующее время. Температура не влияла на скорости релаксации сопротивления. Установлено, что коэффициент пропускания в диапазоне длин волн 5-15 мкм уменьшается после облучения светом. На длине волны 6.3 мкм изменение составляло 2.4 %. После прекращения облучения наблюдалась релаксация коэффициента пропускания со скоростью 0.006 % /сек. Показано, что релаксация электрического сопротивления и коэффициента пропускания пленок оксида индия имеют одинаковый характер, что подтверждает предположение о генерации дополнительных носителей заряда за счет механизма фотовосстановления.

3) Были проведены измерения удельного сопротивления, холловской концентрации зарядов носителей и холловской подвижности пленок оксида индия в температурном

диапазоне 5-272 К. Впервые было найдено, что после УФ облучения пленок оксида индия происходит МПП с температурой ~ 100 К. Мы показали, что МПП может подавляться при помощи выдержки на воздухе. Кроме того, были продемонстрированы обратимость и повторяемость МПП с помощью выдержки на воздухе и УФ облучения, соответственно. Сделано предположение, что нелегированная структура оксида индия, которая имеет некоторый беспорядок по кислородным вакансиям, является ответственной за появление МПП.

4) Разработан новый метод синтеза для изготовления тонких композитных Fe-In₂O₃ пленок, которые обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре. Новый метод синтеза был основан на использовании термитной реакции между двумя слоями In и Fe₂O₃ пленки. В термитной реакции In и Fe₂O₃ использовались как горючее и окислитель, соответственно. Было показано, что температура инициирования реакции имеет значение T _{нач} = 180°C с преимущественным формированием Fe и In₂O₃ фаз. При скоростях нагрева выше 20K/c, реакция проходит в самораспространяющейся моде, в которой фронту реакции предшествует фронт плавления In пленки. Продукты реакции содержат нанокристаллы α -Fe, окружённые In₂O₃ оболочкой.

5) Впервые были получены тонкие композитные $Fe_3O_4 - ZnO$ пленки, которые обладали намагниченностью ~ 450 э.м.е./см³ при комнатной температуре, при помощи твердофазной реакции на основе термитной реакции. Температура инициирования реакции была $T_{\text{нач}} \sim 240^{\circ}$ С.

Основные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в работах [123,126,131,135,147,148].

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.ф.-м.н., с.н.с. ИФ СО РАН, В.Г. Мягкову. Автор выражает благодарность к.ф.-м.н., н.с. ИФ СО РАН, А.А. Иваненко за проведение оптических исследований и обсуждение результатов; в.н.с. ИФ СО РАН, д.ф.-м.н., В.С. Жигалова за помощь при изготовлении образцов и обсуждение полученных результатов; н.с. ИФ СО РАН, к.ф.-м.н., Л.Е. Быковой за полученных результатов; инженеру ИФ СО РАН И.В. Немцеву обсуждение за проведение исследований образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии; н.с. ИХХТ, Г.Н. Бондаренко за рентгеноструктурные исследования; с.н.с. ИХХТ, д.х.н., Ю.Л. Михлину за проведение исследований с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; м.н.с. ИФ СО РАН, к.ф.-м.н., А.С. Тарасову и с.н.с. ИФ СО РАН, к.ф.-м.н., Е.В. Еремену за проведение исследований транспортных свойств; в.н.с. ИФ СО РАН, д.ф.-м.н., О.А. Баюкову; студентке СибГАУ Е.В. Ежиковой за помощь в написании настоящей диссертационной работы. Автор выражает благодарность всем соавторам опубликованных научных работ по теме диссертационной работы.

Сборники трудов конференций и тезисы докладов, в которых отражены результаты настоящей диссертационной работы

1. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков и др. Твердофазный синтез оксида индия: структурные и оптические свойства. // Материалы всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученных «ВНКСФ-18»/ Красноярск 2012. – с. 232.

2. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков. Тонкие пленки In₂O₃, полученных автоволновой реакцией окисления композитных пленок In – In₂O₃. // Сборник материалов 3 Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» / Москва 2012. – с. 558-559.

3. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков и др. Структурные свойства пленок In₂O₃, полученные автоволновым окисления. // Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов»/ г. Санкт – Петербург 2012 – с. 125-127.

4. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков. Магнитные и структурные свойства композитных In₂O₃-Fe3O4 пленок. // Тезисы докладов 5 Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» / Иркутск 2012– с. О-8.

5. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков. Детектирование ультрафиолетового излучения пленками оксида индия. // Материалы 16 международной научной конференции «Решетневские чтения» / Красноярск 2012– с. 418.

6. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков и др. Изменения электрических и оптических свойств In₂O₃ пленок при фотооблучении. // Материалы всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученных «ВНКСФ-19»/ Архангельск 2013 – с. 175-176.

99

7. И.А. Тамбасов. Влияния ультрафиолетового облучения и температуры на оптоэлектронные свойства тонких In₂O₃ пленок, полученных автоволновым окислением. // Сборник материалов всероссийской молодежной научной конференции «Инновация в материаловедении» / Москва 2013 – с. 325.

8. И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков и др. Влияния ультрафиолетового облучения и температуры на проводимость тонких In₂O₃ пленок, полученных автоволновым окислением. // Тезисы докладов 11 Российской конференции по физике полупроводников. / Санкт-Петербург 2013– с. 161.

9. И.А. Тамбасов и др. Проводимость тонких In₂O₃ пленок при воздействии ультрафиолетового излучения и низких температур. // Тезисы докладов школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы»/ Новосибирск 2013– с. 85.

10. Myagkov V.G., Tambasov I.A., Bayukov O.A., Zhigalov V.S., Nemtsev I.V., Bykova L.E, Bondarenko G.N., Magnetic and structural properties of nanocomposite Fe3O4-ZnO films prepared by solid-state synthesis // Материалы V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism EASTMAG-2013, 15-21 / Russky Island, Vladivostoc, Russia 2013 – p. 134.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

(Справочное)

Диплом 2 степени за победу в рамках Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», секция «Материалы авиационной и космической техники», Институт металлургии И материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, 2013 г.



МОСКВА 2013

HAYP NMET PAH

MOCKBA

101

ЛИТЕРАТУРА

Raviendra, D. In2O3 and In2O3-Sn (ITO) films by post-oxidation of metal-films /
 D. Raviendra, J.K. Sharma // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1985. – T. 88, № 1.
 – C. K83-K86.

 Das, V.D. Optical and electrical investigations of indium oxide thin films prepared by thermal oxidation of indium thin films / V.D. Das, S. Kirupavathy, L. Damodare, N. Lakshminarayan // Journal of Applied Physics. – 1996. – T. 79, № 11. – C. 8521-8530.

 Girtan, M. Influence of oxidation conditions on the properties of indium oxide thin films / M. Girtan, G.I. Rusu, G.G. Rusu, S. Gurlui // Applied Surface Science. – 2000. – T. 162. – C. 492-498.

4. Rambu, A.P. Electronic transport and optical properties of indium oxide thin films prepared by thermal oxidation / A.P. Rambu, D. Sirbu, M. Dobromir, G.G. Rusu // Solid State Sciences.
- 2012. - T. 14, № 10. - C. 1543-1549.

5. Chopra, K.L. Transparent conductors - a status review / K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya // Thin Solid Films. – 1983. – T. 102, № 1. – C. 1-46.

6. Nath, P. Preparation of In2O3 and tin-doped In2O3 films by a novel activated reactive evaporation technique / P. Nath, R.F. Bunshah // Thin Solid Films. – 1980. – T. 69, № 1. – C. 63-68.

7. Kaleemulla, S. Physical properties of In2O3 thin films prepared at various oxygen partial pressures / S. Kaleemulla, A.S. Reddy, S. Uthanna, P.S. Reddy // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 479, № 1-2. – C. 589-593.

8. Adurodija, F.O. High-quality indium oxide films at low substrate temperature / F. O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama // Applied Physics Letters. – 1999. – T. 74, № 20.

9. Tripathi, N. Growth dynamics of pulsed laser deposited indium oxide thin films: a substrate dependent study / N. Tripathi, S. Rath, V. Ganesan, R.J. Choudhary // Applied Surface Science. – 2010. – T. 256, № 23. – C. 7091-7095.

10. Sierros, K.A. Pulsed laser deposition of indium tin oxide films on flexible polyethylene naphthalate display substrates at room temperature / K.A. Sierros, D.R. Cairns, J.S. Abell, S.N. Kukureka // Thin Solid Films. – 2010. – T. 518, № 10. – C. 2623-2627.

Beena, D. Photoluminescence in laser ablated nanostructured indium oxide thin films / D.
 Beena, K.J. Lethy, R. Vinodkumar, A.P. Detty, V.P.M. Pillai, V. Ganesan // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – T. 489, № 1. – C. 215-223.

12. Chen, S.H. Influence of gallium-doped zinc-oxide thickness on polymer light-emitting diode luminescence efficiency / S.H. Chen, W.C. Chen, C.F. Yu, C.F. Lin, P.C. Kao // Microscopy Research and Technique. – 2013. – T. 76, № 8. – C. 783-787.

13. Park, S.M. Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition / S.M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara // Thin Solid Films. – 2006. – T. 513, № 1-2. – C. 90-94.

14. Beena, D.Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of pulsed laser ablated nanostructured indium oxide films / D. Beena, K.J. Lethy, R. Vinodkumar, V.P.M. Pillai, V. Ganesan, D.M. Phase, S.K. Sudheer // Applied Surface Science. – 2009. – T. 255, № 20. – C. 8334-8342.

15. Dekkers, J.M. Role of Sn doping in In2O3 thin films on polymer substrates by pulsed-laser deposition at room temperature / J.M. Dekkers, G. Rijnders, D.H.A. Blank // Applied Physics Letters. – 2006. – T. 88, № 15. – C. 3.

16. Novotny, M. Structural characterization of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition / M. Novotny, J. Cizek, R. Kuzel, J. Bulir, J. Lancok, J. Connolly, E. McCarthy, S. Krishnamurthy, J.P. Mosnier, W. Anwand, G. Brauer // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2012. – T. 45, № 22. – C. 12.

17. Exarhos, G.J. Discovery-based design of transparent conducting oxide films / G.J. Exarhos,
X.D. Zhou // Thin Solid Films. - 2007. - T. 515, № 18. - C. 7025-7052.

18. Fan, J. C. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices / J.C. Fan, K.M.
Sreekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K.V. Rao // Progress in Materials Science. – 2013. – T. 58, №
6. – C. 874-985.

19. Sun, S.H. d(0) ferromagnetism in undoped n and p-type In2O3 films / S.H. Sun, P. Wu,
P.F. Xing // Applied Physics Letters. - 2012. - T. 101, № 13. - C. 4.

20. Ye, Y. Influence of sputtering parameters on the electrical property of indium tin oxide film used for microwave absorbing / Y. Ye, L.X. Song, X.L. Song, T. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – T. 581. – C. 133-138.

21. Kim, D.J. Effect of thickness and substrate temperature on the properties of transparent Tidoped In2O3 films grown by direct current magnetron sputtering / D.J. Kim, B.S. Kim, H.K. Kim // Thin Solid Films. – 2013. – T. 547. – C. 225-229.

22. Oka, N. Thermophysical and electrical properties of Al-doped ZnO films / N. Oka, K. Kimura, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba, Y. Shigesato // Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 111, № 9. – C. 5.

23. Montero, J. AZO/ATO double-layered transparent conducting electrode: A thermal stability study / J. Montero, C. Guillen, J. Herrero // Thin Solid Films. – 2011. – T. 519, № 21. – C. 7564-7567.

24. Tahar, R. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties / R.B.H. Tahar, T. Ban,
Y. Ohya, Y. Takahashi // Journal of Applied Physics. - 1998. - T. 83, № 5. - C. 2631-2645.

25. Lu, J.G. Quasi-one-dimensional metal oxide materials - Synthesis, properties and applications / J.G. Lu, P.C. Chang, Z.Y. Fan // Materials Science & Engineering R-Reports. – 2006. – T. 52, № 1-3. – C. 49-91.

26. Patil, P.S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique / P.S. Patil // Materials Chemistry and Physics. – 1999. – T. 59, № 3. – C. 185-198.

27. Ravichandran, K. Fabrication of protective over layer for enhanced thermal stability of zinc oxide based TCO films / K. Ravichandran, P. Ravikumar, B. Sakthivel // Applied Surface Science. – 2013. – T. 287. – C. 323-328.

28. Pasquarelli, R.M. Solution processing of transparent conductors: from flask to film / R.M. Pasquarelli, D.S. Ginley, R. O'Hayre // Chemical Society Reviews. – 2011. – T. 40, № 11. – C. 5406-5441.

29. Agrawal, A. Review of solid-state electrochromic coatings produced using sol-gel techniques / A. Agrawal, J.P. Cronin // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1993. – T. 31, № 1. – C. 9-21.

30. Poznyak, S.K. Structural, optical, and photoelectrochemical properties of nanocrystalline TiO2-In2O3 composite solids and films prepared by sol-gel method / S.K. Poznyak, D.V.

Talapin, A.I. Kulak // Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – T. 105, № 21. – C. 4816-4823.

31. Guo, D.Y. Low-temperature preparation of (002)-oriented ZnO thin films by sol-gel method / D.Y. Guo, K. Sato, S. Hibino, T. Takeuchi, H. Bessho, K. Kato // Thin Solid Films. – 2014. – T. 550. – C. 250-258.

32. Tsay C. Y., Hsu W. T. Sol-gel derived undoped and boron-doped ZnO semiconductor thin films: Preparation and characterization // Ceramics International. – 2013. – T. 39, № 7. – C. 7425-7432.

Dakhel, A.A. Structural and optoelectronic properties of Zn-incorporated CdO films prepared by sol-gel method / A.A. Dakhel // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – T. 539. – C. 26-31.

34. Gnanam, S. Synthesis of tin oxide nanoparticles by sol-gel process: effect of solvents on the optical properties / S. Gnanam, V. Rajendran // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2010. – T. 53, N_{2} 3. – C. 555-559.

35. Han, S.Y. Low-Temperature, High-Performance, Solution-Processed Indium Oxide Thin-Film Transistors / S.Y. Han, G.S. Herman, C.H. Chang // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133, № 14. – C. 5166-5169.

36. Kim, M.G. Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing / M.G. Kim, M.G. Kanatzidis, A. Facchetti, T.J. Marks // Nature Materials. – 2011. – T. 10, № 5. – C. 382-388.

37. Rim, Y.S. Low-Temperature Metal-Oxide Thin-Film Transistors Formed by Directly Photopatternable and Combustible Solution Synthesis / Y.S. Rim, H.S. Lim, H.J. Kim // Acs Applied Materials & Interfaces. – 2013. – T. 5, № 9. – C. 3565-3571.

38. Kim, M.G. Delayed Ignition of Autocatalytic Combustion Precursors: Low-Temperature Nanomaterial Binder Approach to Electronically Functional Oxide Films / M.G. Kim, J.W. Hennek, H.S. Kim, M.G. Kanatzidis, A. Facchetti, T.J. Marks // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134, № 28. – C. 11583-11593.

39. Fuchs, F. Indium-oxide polymorphs from first principles: Quasiparticle electronic states /
F. Fuchs, F. Bechstedt // Physical Review B. - 2008. - T. 77, № 15. - C. 10.

40. Brewer, S.H. Calculation of the electronic and optical properties of indium tin oxide by density functional theory / S.H. Brewer, S. Franzen // Chemical Physics. – 2004. – T. 300, № 1-3. – C. 285-293.

41. Ozgur, U. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur, Y.I. Alivov,
C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc // Journal of
Applied Physics. - 2005. - T. 98, № 4. - C. 103.

42. Jarzebski, Z.M. Preparation and physical-properties of transparent conducting oxide-films / Z.M. Jarzebski // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1982. – T. 71, № 1. – C. 13-41.

43. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // Surface Science Reports. – 2003. – T. 48, № 5-8. – C. 53-229.

44. Seiler, W. Epitaxial undoped indium oxide thin films: Structural and physical properties / W. Seiler, M. Nistor, C. Hebert, J. Perriere // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2013. – T. 116. – C. 34-42.

45. Wang, C.Y. Structural studies of single crystalline In2O3 films epitaxially grown on InN(0001) / C.Y. Wang, V. Lebedev, V. Cimalla, T. Kups, K. Tonisch, O. Ambacher // Applied Physics Letters. – 2007. – T. 90, № 22. – C. 3.

46. Kang, B.S. Strain Mismatch Induced Tilted Heteroepitaxial (0001) Hexagonal ZnO Films on (001) Cubic Substrates / B.S. Kang, L. Stan, I.O. Usov, J.K. Lee, T.A. Harriman, D.A Lucca., R.F. DePaula, P.N. Arendt, M. Nastasi, J.L. MacManus-Driscoll, B.H. Park, Q. Jia// Advanced Engineering Materials. – 2011. – T. 13, № 12. – C. 1142-1145.

47. Kaspar, T.C. Hidden ferromagnetic secondary phases in cobalt-doped ZnO epitaxial thin films / T.C. Kaspar, T. Droubay, S.M. Heald, M.H. Engelhard, P. Nachimuthu, S.A. Chambers // Physical Review B. – 2008. – T. 77, № 20. – C. 4.

48. Xie, Y. Enforced c-axis growth of ZnO epitaxial chemical vapor deposition films on a-plane sapphire / Y. Xie, M. Madel, T. Zoberbier, A. Reiser, W.Q. Jie, B. Neuschl, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke // Applied Physics Letters. – 2012. – T. 100, № 18. – C. 4.
49. Wang, C.Y. Growth mechanism and electronic properties of epitaxial In2O3 films on sapphire / C.Y. Wang, L. Kirste, F.M. Morales, J.M. Manuel, C.C. Rohlig, K. Kohler, V. Cimalla, R. Garcia, O. Ambacher // Journal of Applied Physics. – 2011. – T. 110, № 9. – C. 7.

50. Rogozin, A. Annealing of indium tin oxide films by electric current: Properties and structure evolution / A. Rogozin, N. Shevchenko, M. Vinnichenko, M. Seidel, A. Kolitsch, W. Moeller // Applied Physics Letters. – 2006. – T. 89, № 6.

51. Cho, S. Effects of rapid thermal annealing on the properties of In2O3 thin films grown on glass substrate by rf reactive magnetron sputtering / S. Cho // Microelectronic Engineering. – 2012. – T. 89. – C. 84-88.

52. Farahani, S.K.V. Electron mobility in CdO films / S.K.V. Farahani, T.D. Veal, P.D.C. King, J. Zuniga-Perez, V. Munoz-Sanjose, C.F. McConville // Journal of Applied Physics. – 2011. – T. 109, № 7.

53. Rey, G. Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO2 thin films / G. Rey, C. Ternon, M. Modreanu, X. Mescot, V. Consonni, D. Bellet // Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 114, № 18.

54. Bonnell, D.A. Imaging physical phenomena with local probes: From electrons to photons / D.A. Bonnell, D.N. Basov, M. Bode, U. Diebold, S.V. Kalinin, V. Madhavan, L. Novotny, M. Salmeron, U.D. Schwarz, P.S. Weiss // Reviews of Modern Physics. – 2012. – T. 84, № 3.

55. Gao, M. The effect of heating rate on the structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films / M. Gao, X. Wu, J. Liu, W. Liu // Applied Surface Science. – 2011. – T. 257, № 15. – C. 6919-6922.

56. Rosen, J. Electronic structure of amorphous indium oxide transparent conductors / J. Rosen, O. Warschkow // Physical Review B. – 2009. – T. 80, № 11.

57. Nakazawa, H. The electronic properties of amorphous and crystallized In2O3 films / H.
Nakazawa, Y. Ito, E. Matsumoto, K. Adachi, N. Aoki, Y. Ochiai // Journal of Applied Physics.
2006. – T. 100, № 9.

58. Ellmer, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes / K. Ellmer // Nature Photonics. – 2012. – T. 6, № 12. – C. 808-816.

59. Cheng, G. Indium oxide nanostructures / G. Cheng, E. Stern, S. Guthrie, M.A. Reed, R. Klie, Y.F. Hao, G. Meng, L. Zhang // Applied Physics a-Materials Science & Processing. – 2006. – T. 85, № 3. – C. 233-240.

60. Li, S.Y. Low temperature synthesized Sn doped indium oxide nanowires / S.Y. Li, C.Y. Lee, P. Lin, T.Y. Tseng // Nanotechnology. – 2005. – T. 16, № 4. – C. 451-457.

61. Zheng, M.J. Ordered indium-oxide nanowire arrays and their photoluminescence properties
/ M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, X.Y. Zhang, X.F. Wang // Applied Physics Letters. – 2001.
- T. 79, № 6. - C. 839-841.

62. Zheng, X.J. A vacuum pressure sensor based on ZnO nanobelt film / X.J. Zheng, X.C. Cao,
J. Sun, B. Yuan, Q.H. Li, Z. Zhu, Y. Zhang // Nanotechnology. – 2011. – T. 22, № 43.

63. Kar, S. Morphology dependent field emission from In2O3 nanostructures / S. Kar, S. Chakrabarti, S. Chaudhuri // Nanotechnology. – 2006. – T. 17, № 12. – C. 3058-3062.

64. Al-Gaashani, R. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods / R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri // Ceramics International. – 2013. – T. 39, № 3. – C. 2283-2292.

65. Liang, Y.-C. Self-catalytic crystal growth, formation mechanism, and optical properties of indium tin oxide nanostructures / Y.-C. Liang, H. Zhong // Nanoscale Research Letters. – 2013. – T. 8.

66. Singh, N. Chemical sensing investigations on Zn-In2O3 nanowires / N. Singh, A. Ponzoni,
E. Comini, P.S. Lee // Sensors and Actuators B-Chemical. – 2012. – T. 171. – C. 244-248.

67. King, P.D.C. Conductivity in transparent oxide semiconductors / P.D.C. King, T.D. Veal // Journal of Physics-Condensed Matter. – 2011. – T. 23, № 33.

68. Zuev, D.A. Pulsed laser deposition of ITO thin films and their characteristics / D.A. Zuev, A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, F.V. Lebedev, O.D. Khramova, I.A. Petuhov, P.N. Putilin, A.N. Shatohin, M.N. Rumyanzeva, A.M. Gaskov // Semiconductors. – 2012. – T. 46, № 3. – C. 410-413.

69. Ma, J. Preparation and properties of transparent conducting zinc oxide and aluminiumdoped zinc oxide films prepared by evaporating method / J. Ma, F. Ji, H.L. Ma, S.Y. Li // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2000. – T. 60, № 4. – C. 341-348.

70. Mao, W. Correlation between defects and conductivity of Sb-doped tin oxide thin films /
W. Mao, B. Xiong, Y. Liu, C. He // Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103, № 3.

71. Zhu, Y. Transparent and conductive indium doped cadmium oxide thin films prepared by pulsed filtered cathodic arc deposition / Y. Zhu, R.J. Mendelsberg, J. Zhu, J. Han, A. Anders // Applied Surface Science. – 2013. – T. 265. – C. 738-744.
72. Adurodija, F.O. Crystallization process and electro-optical properties of In2O3 and ITO thin films / F.O. Adurodija, L. Semple, R. Bruning // Journal of Materials Science. – 2006. – T. 41, № 21. – C. 7096-7102.

73. Cao, L. Preparation and thermal stability of F-doped ZnO transparent conducting thin films / L. Cao, L.P. Zhu, W.F. Chen, Z.Z. Ye // Optical Materials. – 2013. – T. 35, № 6. – C. 1293-1296.

74. Adurodija, F.O. Real-time in situ crystallization and electrical properties of pulsed laser deposited indium oxide thin films / F.O. Adurodija, L. Semple, R. Bruning // Thin Solid Films. – 2005. – T. 492, № 1-2. – C. 153-157.

75. Dong, B.-Z. Comprehensive investigation of structural, electrical, and optical properties for ZnO : Al films deposited at different substrate temperature and oxygen ambient / B.-Z. Dong, H. Hu, G.-J. Fang, X.-Z. Zhao, D.-Y. Zheng, Y.-P. Sun // Journal of Applied Physics. – 2008. – T. 103, № 7.

76. Rogozin, A. Real-time evolution of the indium tin oxide film properties and structure during annealing in vacuum / A. Rogozin, N. Shevchenko, M. Vinnichenko, F. Prokert, V. Cantelli, A. Kolitsch, W. Moller // Applied Physics Letters. – 2004. – T. 85, № 2. – C. 212-214.

77. Muraoka, Y. Photoinduced conductivity in tin dioxide thin films / Y. Muraoka, N. Takubo,
Z. Hiroi // Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 105, № 10.

78. Zhurbina, I.A. Optical Generation of Free Charge Carriers in Thin Films of Tin Oxide / I.A. Zhurbina, O.I. Tsetlin, V.Y. Timoshenko // Semiconductors. – 2011. – T. 45, № 2. – C. 236-240.

79. Koida, T. Hydrogen-doped In2O3 transparent conducting oxide films prepared by solidphase crystallization method / T. Koida, M. Kondo, K. Tsutsumi, A. Sakaguchi, M. Suzuki, H. Fujiwara // Journal of Applied Physics. – 2010. – T. 107, № 3.

80. Nistor, M. Metal-semiconductor transition in epitaxial ZnO thin films / M. Nistor, F. Gherendi, N.B. Mandache, C. Hebert, J. Perriere, W. Seiler // Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 106, № 10.

81. Li, Y. The change of electrical transport characterizations in Ga doped ZnO films with various thicknesses / Y. Li, Q. Huang, X. Bi // Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 113, N_{2} 5.

82. Calnan, S. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells / S. Calnan,
A.N. Tiwari // Thin Solid Films. – 2010. – T. 518, № 7. – C. 1839-1849.

83. Wagner, T. Photoreduction of Mesoporous In2O3: Mechanistic Model and Utility in Gas Sensing / T. Wagner, C.D. Kohl, S. Morandi, C. Malagu, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann // Chemistry-a European Journal. – 2012. – T. 18, № 26. – C. 8216-8223.

84. Wagner, T. Mesoporous materials as gas sensors / T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann // Chemical Society Reviews. – 2013. – T. 42, № 9. – C. 4036-4053.

85. Kiriakidis, G. Ultra-low gas sensing utilizing metal oxide thin films / G. Kiriakidis, K. Moschovis, I. Kortidis, V. Binas // Vacuum. – 2012. – T. 86, № 5. – C. 495-506.

86. Katsarakis, N. Photon sensitive high index metal oxide films / N. Katsarakis // Journal of Physics-Condensed Matter. – 2004. – T. 16, № 35. – C. S3757-S3768.

87. Kim, Y.H. Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films / Y.H. Kim, J.S. Heo, T.H. Kim, S. Park, M.H. Yoon, J. Kim, M.S. Oh, G.R. Yi, Y.Y. Noh, S.K. Park // Nature. – 2012. – T. 489, № 7414. – C. 128-U191.

88. Siegrist, T. Disorder-induced localization in crystalline phase-change materials / T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Wuttig // Nature Materials. – 2011. – T. 10, № 3. – C. 202-208.

89. Amorim, C.A. Measuring the mobility of single crystalline wires and its dependence on temperature and carrier density / C.A. Amorim, O.M. Berengue, H. Kamimura, E.R. Leite, A.J. Chiquito // Journal of Physics-Condensed Matter. – 2011. – T. 23, № 20.

90. Lee, P.A. Disordered electronic systems / P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan // Reviews of Modern Physics. – 1985. – T. 57, № 2. – C. 287-337.

91. Mergel, D. Dielectric modelling of optical spectra of thin In2O3 : Sn films / D. Mergel, Z.
Qiao // Journal of Physics D-Applied Physics. - 2002. - T. 35, № 8. - C. 794-801.

92. Lozano, O. Factors limiting the doping efficiency of transparent conductors: A case study of Nb-doped In2O3 epitaxial thin-films / O. Lozano, Q.Y. Chen, P.V. Wadekar, H.W. Seo, P.V. Chinta, L.H. Chu, L.W. Tu, I. Lo, S.W. Yeh, N.J. Ho, F.C. Chuang, D.J. Jang, D. Wijesundera, W.K. Chu // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2013. – T. 113. – C. 171-178.

93. Mendelsberg, R.J. Determining the nonparabolicity factor of the CdO conduction band using indium doping and the Drude theory / R.J. Mendelsberg, Y. Zhu, A. Anders // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2012. – T. 45, № 42.

94. Liu, H. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices / H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur, H. Morkoc // Superlattices and Microstructures. – 2010. – T. 48, № 5. – C. 458-484.

95. Delahoy, A.E. New technologies for CIGS photovoltaics / A.E. Delahoy, L.F. Chen, M. Akhtar, B.S. Sang, S.Y. Guo // Solar Energy. – 2004. – T. 77, № 6. – C. 785-793.

96. Lu, J.G. Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO : Al films / J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, Y.Z. Zhang, L.P. Zhu, H.P. He, B.H. Zhao // Journal of Applied Physics. – 2007. – T. 101, № 8.

97. Aperathitis, E. Properties of rf-sputtered indium-tin-oxynitride thin films / E. Aperathitis,
M. Bender, V. Cimalla, G. Ecke, M. Modreanu // Journal of Applied Physics. – 2003. – T. 94,
№ 2. – C. 1258-1266.

98. Kronenberger, A. Structural, electrical, and optical properties of hydrogen-doped ZnO films / A. Kronenberger, A. Polity, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, A. Schleife, F. Bechstedt // Physical Review B. – 2012. – T. 86, № 11.

99. Mendelsberg, R.J. Extracting reliable electronic properties from transmission spectra of indium tin oxide thin films and nanocrystal films by careful application of the Drude theory / R.J. Mendelsberg, G. Garcia, D.J. Milliron // Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 111, № 6.

100. Wolf, S.A. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future / S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger // Science. – 2001. – T. 294, № 5546. – C. 1488-1495.

101. Dietl, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides / T. Dietl // Nature Materials. – 2010. – T. 9, № 12. – C. 965-974.

102. Jamet, M. High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized Ge1-xMnx nanocolumns / M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko // Nature Materials. – 2006. – T. 5, № 8. – C. 653-659.

103. Bonanni, A. A story of high-temperature ferromagnetism in semiconductors / A. Bonanni,
T. Dietl // Chemical Society Reviews. - 2010. - T. 39, № 2. - C. 528-539.

104. Ogale ,S.B. Dilute Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems / S.B. Ogale // Advanced Materials. – 2010. – T. 22, № 29. – C. 3125-3155.

105. Park, J.H. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films / J.H. Park, M.G. Kim, H.M. Jang, S. Ryu, Y.M. Kim // Applied Physics Letters. – 2004.
– T. 84, № 8. – C. 1338-1340.

106. An, Y. Correlation between oxygen vacancies and magnetism in Fe-doped In2O3 films /
Y. An, S. Wang, D. Feng, Z. Wu, J. Liu // Applied Surface Science. – 2013. – T. 276. – C. 535-538.

107. Jiang, F.-X. The role of Cu codoping on the Fe metal clustering and ferromagnetism in Fe-doped In2O3 films / F.-X. Jiang, Q. Feng, Z.-Y. Quan, R.-R. Ma, S.M. Heald, G.A. Gehring, X.-H. Xu // Materials Research Bulletin. – 2013. – T. 48, № 9. – C. 3178-3182.

108. Li, Q. Room temperature ferromagnetism in epitaxial In2O3 films with embedded nanosized Fe3O4 columns / Q. Li, L. Wei, Y. Xie, T. Zhou, G. Hu, S. Yan, J. Jiao, Y. Chen, G. Liu, L. Mei // Nanoscale. – 2013. – T. 5, № 7. – C. 2713-2717.

109. Okada, K. Magnetoresistance and Microstructure of Magnetite Nanocrystals Dispersed in Indium-Tin Oxide Thin Films / K. Okada, S. Kohiki, M. Mitome, H. Tanaka, M. Arai, M. Mito, H. Deguchi // Acs Applied Materials & Interfaces. – 2009. – T. 1, № 9. – C. 1893-1898.

110. Hao, R. Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles / R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, S. Sun // Advanced Materials. – 2010. – T. 22, № 25. – C. 2729-2742.

111. Sun, S.H. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles / S.H. Sun // Advanced Materials. – 2006. – T. 18, № 4. – C. 393-403.

112. Leung, K.C.-F. Gold and iron oxide hybrid nanocomposite materials / K.C.-F. Leung, S. Xuan, X. Zhu, D. Wang, C.-P. Chak, S.-F. Lee, W.K.W. Ho // Chemical Society Reviews. – 2012. – T. 41, № 5. – C. 1911-1928.

113. Wei, S. Multifunctional composite core-shell nanoparticles / S. Wei, Q. Wang, J. Zhu, L.
Sun, H. Lin, Z. Guo // Nanoscale. - 2011. - T. 3, № 11. - C. 4474-4502.

114. Loukya, B.Giant coercivity in ferromagnetic Co doped ZnO single crystal thin film / B. Loukya, D.S. Negi, K. Dileep, N. Kumar, J. Ghatak, R. Datta // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – T. 345. – C. 159-164.

115. Granqvist, C.G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review /
C.G. Granqvist // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2007. – T. 91, № 17. – C. 15291598.

116. Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / T.
 Minami // Semiconductor Science and Technology. – 2005. – T. 20, № 4. – C. S35-S44.

117. Wang, C.Y. Integration of In2O3 nanoparticle based ozone sensors with GaInN/GaN light emitting diodes / C.Y. Wang, V. Cimalla, T. Kups, C.C. Rohlig, T. Stauden, O. Ambacher, M. Kunzer, T. Passow, W. Schirmacher, W. Pletschen, K. Kohler, J. Wagner // Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91, № 10.

118. Korotcenkov, G. Kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response: The role of "redox" and adsorption/desorption processes in gas sensing effects / G. Korotcenkov, M. Ivanov, I. Blinov, J.R. Stetter // Thin Solid Films. – 2007. – T. 515, № 7-8. – C. 3987-3996.

119. Korotcenkov, G. The nature of processes controlling the kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response / G. Korotcenkov, V. Brinzari, J.R. Stetter, I. Blinov, V. Blaja // Sensors and Actuators B-Chemical. – 2007. – T. 128, N_{2} 1. – C. 51-63.

120. Fortunato, E. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances / E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins // Advanced Materials. – 2012. – T. 24, №
22. – C. 2945-2986.

121. Miagkov, V.G. Autowave oxidation of Dy-Co films / V.G. Miagkov, L.I. Kveglis, G.I. Frolov, V.S. Zhigalov // Journal of Materials Science Letters. – 1994. – T. 13, № 17. – C. 1284-1286.

122. Рогачев, А.С. Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках / А.С. Рогачев // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 22-38.

123. Тамбасов, И.А. Структурные и оптические свойства тонких пленок In2O3, полученных автоволновым окислением / И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков, А.А. Иваненко, И.В. Немцев, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, Ю.Л. Михлин, И.А. Максимов, В.В. Иванов, С.В. Балашов, Д.С. Карпенко // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, № 4. – С. 546-550.

124. Ulutas, K. Structural properties of In-In2O3 composite films / K. Ulutas, D. Deger, N. Kalkan, S. Yildirim, Y.G. Celebi, Y. Iskarlatos, M.L. Ovecoglu, A. Genc // 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM). – T. 15: IOP Conference Series-Materials Science and Engineering – Res Inst Solid State Phys & Optics, Pecs, HUNGARY, 2010.

125. Kwon, C. A microstructural study of indium-indium oxide composite films / C. Kwon, J. Kim, H.J. Lee, H.C. Jung, C.G. Park // Journal of Applied Physics. – 1991. – T. 69, № 9. – C. 6716-6718.

126. **Тамбасов, И.** Влияние фотонной обработки и температуры на проводимость In2O3 пленок, полученных автоволновым окислением / И. Тамбасов, И. Немцев, Д. Савранский, А. Мацынин, Е. Ежикова // Вестник СибГАУ. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 103-106.

127. Sheel, D.W. Deposition of fluorine doped indium oxide by atmospheric pressure chemical vapour deposition / D.W. Sheel, J.M. Gaskell // Thin Solid Films. – 2011. – T. 520, № 4. – C. 1242-1245.

128. Hamberg, I. Evaporated Sn-doped In2O3 films - basic optical-properties and applications to energy-efficient windows / I. Hamberg, C.G. Granqvist // Journal of Applied Physics. – 1986. – T. 60, № 11. – C. R123-R159.

129. van Hest, M. High-mobility molybdenum doped indium oxide / M. van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley // Thin Solid Films. – 2006. – T. 496, № 1. – C. 70-74.

 Мержанов, А.Г. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов / А.Г. Мержанов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 4. – С. 323-345.

131. Тамбасов, И.А. Эффект фотооблучения и температуры на электрические и оптические свойства In₂O₃ пленок, полученных автоволновым окислением / И.А. Тамбасов, В.Г. Мягков, А.А. Иваненко, Л.Е. Быкова, Е.В. Ежикова, И.А. Максимов, В.В. Иванов // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, № 2. – С. 220-224.

132. Журбина, И.А. Оптическая генерация свободных носителей заряда в тонких пленках оксида олова / И.А. Журбина, О.И. Цетлин, В.Ю. Тимошенко // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 2. – С. 4.

133. Wagner, T. Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing performance / T. Wagner, J. Hennemann, C.D. Kohl, M. Tiemann // Thin Solid Films. – 2011. – T. 520, № 3. – C. 918-921.

134. Lany, S. Surface Origin of High Conductivities in Undoped In2O3 Thin Films / S. Lany,
A. Zakutayev, T.O. Mason, J.F. Wager, K.R. Poeppelmeier, J.D. Perkins, J.J. Berry, D.S. Ginley, A. Zunger // Physical Review Letters. – 2012. – T. 108, № 1.

135. **Tambasov, I.A.** Reversible UV induced metal-semiconductor transition in In_2O_3 thin films prepared by autowave oxidation / I.A. Tambasov, V.G. Maygkov, A.S. Tarasov, A.A. Ivanenko, L.E. Bykova, I.V. Nemtsev, E.V. Eremin, E.V. Yozhikova // Semiconductor science and technology. -2014. -T. 29, No 8. - C.082001.

136. Guo, E.-J. Structure and characteristics of ultrathin indium tin oxide films / E.-J. Guo, H.
Guo, H. Lu, K. Jin, M. He, G. Yang // Applied Physics Letters. – 2011. – T. 98, № 1.

137. Chiquito, A.J. Electron-electron scattering in Sn doped In2O3 nanowires / A.J. Chiquito,
A.J.C. Lanfredi, E.R. Leite // Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures. – 2008.
– T. 40, № 3. – C. 449-451.

138. Liu, X.D. Electrical transport properties in indium tin oxide films prepared by electronbeam evaporation / X.D. Liu, E.Y. Jiang, D.X. Zhang // Journal of Applied Physics. – 2008. – T. 104, № 7.

139. Lozano, O. Factors limiting the doping efficiency of transparent conductors: A case study of Nb-doped In2O3 epitaxial thin-films / O. Lozano, Q.Y. Chen, P.V. Wadekar, H.W. Seo, P.V. Chinta, L.H. Chu, L.W. Tu, I. Lo, S.W. Yeh, N.J. Ho, F.C. Chuang, D.J. Jang, D. Wijesundera, W.-K. Chu // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2013. – T. 113. – C. 171-178.

140. Saha, D. Effect of disorder on carrier transport in ZnO thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures / D. Saha, A.K. Das, R.S. Ajimsha, P. Misra, L.M. Kukreja // Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 114, № 4.

141. Singh, A. Hydrogen incorporation induced metal-semiconductor transition in ZnO:H thin films sputtered at room temperature / A. Singh, S. Chaudhary, D.K. Pandya // Applied Physics Letters. – 2013. – T. 102, № 17.

142. Bhosle, V. Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO /
V. Bhosle, A. Tiwari, J. Narayan // Applied Physics Letters. – 2006. – T. 88, № 3.

143. Naidu, R.V.M. Electron-electron interactions based metal-insulator transition in Ga doped ZnO thin films / R.V.M. Naidu, A. Subrahmanyam, A. Verger, M.K. Jain, S.V.N.B. Rao, S.N. Jha, D.M. Phase // Electronic Materials Letters. – 2012. – T. 8, № 4. – C. 457-462.

144. Bamiduro, O. Metal-like conductivity in transparent Al : ZnO films / O. Bamiduro, H. Mustafa, R. Mundle, R.B. Konda, A.K. Pradhan // Applied Physics Letters. – 2007. – T. 90, № 25.

145. Pradhan, A.K. Pulsed-laser deposited Er : ZnO films for 1.54 mu m emission / A.K.
Pradhan, L. Douglas, H. Mustafa, R. Mundle, D. Hunter, C.E. Bonner // Applied Physics
Letters. - 2007. - T. 90, № 7.

146. Zhang, K.H.L, Surface Structure and Electronic Properties of In2O3(111) Single-Crystal Thin Films Grown on Y-Stabilized ZrO2(111) / K.H.L. Zhang, D.J. Payne, R.G. Palgrave, V.K. Lazarov, W. Chen, A.T.S. Wee, C.F. McConville, P.D.C. King, T.D. Veal, G. Panaccione, P. Lacovig, R.G. Egdell // Chemistry of Materials. – 2009. – T. 21, № 19. – C. 4353-4355.

147. Myagkov, V.G. Solid State Synthesis and Characterization of ferromagnetic nanocomposite Fe-In2O3 thin films / V.G. Myagkov, **I.A. Tambasov**, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, Y.L. Mikhlin, M.N. Volochaev, G.N. Bondarenko // Journal of Alloys and Compounds –2014. – T. 612. – C. 189-194.

148. Bykova, L.E. Magnetic and structural properties of nanocomposite ZnO- Fe3O4 films prepared by solid-state synthesis / L.E. Bykova, V.G. Myagkov, **I.A. Tambasov**, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, Y.L. Mikhlin, I.V. Nemtsev, G.N. Bondarenko // Solid state phenomena. – 2014. – T. 215. – C. 158-162.