

Мұсабек Г.Қ., Үкенова Г.Е.,
Кемелбекова А.Е.,
Мухамедшина Д.М.,
Диханбаев К.К., Сиваков В.А.

**Қалайы диоксиді негізіндегі
мөлдір жартылайөткізгіш
үлбіршектерді алу жолдары
мен олардың физикалық
қасиеттерін зерттеу жөніндегі
заманауи жетістіктер**

Mussabek G.K., Ukenova
G.Ye., Kemelbekova A.Ye.,
Mukhamedshina D.M.,
Dikhanbayev K.K., Sivakov V.A.

**Recent advances in formation
and study of the physical
properties of transparent
semiconductor tin dioxide films**

Мусабек Г.Қ., Үкенова Г.Е.,
Кемелбекова А.Е.,
Мухамедшина Д.М., Диханбаев
К.К., Сиваков В.А.

**Современные достижения
в области получения
и исследования физических
свойств прозрачных
полупроводниковых пленок
на основе диоксида олова**

Берілген жұмыста қалайы диоксиді негізіндегі мөлдір жартылай-өткізгіш үлбіршектерді алу тәсілдері мен олардың физикалық қасиеттерін зерттеу жөнінде заманауи жетістіктер бойынша әдеби мәліметтерге шолу және талдау жасалды. Қалайы диоксиді негізіндегі мөлдір жартылайөткізгіш үлбіршектерді алудың физикалық және химиялық жолдарының ерекшеліктері, олардың негізгі артықшылықтары мен кемшіліктері нақты қарастырылған. Физикалық және химиялық жолдармен алынған қалайы диоксиді үлбіршектерінің құрылымдық, оптикалық және электрлік қасиеттері талқыланды.

Түйін сөздер: қалайы оксиді, жұқа үлбіршектер, физикалық қасиеттер.

The paper presents a review and analysis of published data on recent advances in the field of formation and investigation of the physical properties of transparent semiconductor tin dioxide films. The features of chemical and physical methods of tin dioxide films formation are considered in details with indicating their main advantages and disadvantages. The structural, optical and electrical properties of obtained by various chemical and physical methods tin dioxide films are discussed.

Key words: tin oxide, thin film, physical properties.

В настоящей работе проведен обзор и анализ литературных данных по современным достижениям в области получения и исследования физических свойств прозрачных полупроводниковых пленок на основе диоксида олова. Подробно рассмотрены особенности химического и физического методов получения пленок диоксида олова, указываются их основные достоинства и недостатки. Обсуждены структурные, оптические и электрические свойства пленок оксида олова, получаемых химическим и физическим способами.

Ключевые слова: оксид олова, тонкие пленки, физические свойства.

^{1*}Мұсабек Г.Қ., ¹Үкенова Г.Е., ¹Жемелбекова А.Е.,
²Мухамедшина Д.М., ¹Диханбаев К.К., ³Сиваков В.А.

¹Әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті,
Қазақстан Республикасы, Алматы қ.

²«Физика-техникалық институт» ЖШС, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.

³Лейбниц ат. ғылыми қауымдастығының
Фотондық технологиялар институты, Йена қ., Германия

*E-mail: gauhar-mussabek@mail.ru

**ҚАЛАЙЫ ДИОКСИДІ
НЕГІЗІНДЕГІ МӨЛДІР
ЖАРТЫЛАЙӨТКІЗГІШ
ҮЛБІРШЕКТЕРДІ АЛУ
ЖОЛДАРЫ МЕН
ОЛАРДЫҢ
ФИЗИКАЛЫҚ
ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ
ЖӨНІНДЕГІ
ЗАМАНАУИ
ЖЕТІСТІКТЕР**

Кіріспе

Алуан түрлі металдардың оксидтері негізіндегі нанокристалды жүйелерді синтездеу жоғары жетістіктерге ие болғандығы әдеби шолулық жұмыстардан белгілі [1]. Қазіргі уақытта, газдарды детектрлеу үшін қолданылатын Sn, Zn, Cd, Fe, Ti, W, V оксидтері негізіндегі электронды өткізгіштікке ие ондаған жартылайөткізгішті материалдар бар. Өндірілетін көптеген газ датчиктерінде қалайы және мырыш оксидтері кеңінен қолданылуда. Қалайы диоксидінің ерекшелігі оның фундаментальды физикалық және химиялық қасиеттерімен тығыз байланысты [2]. Біріншіден, қалайы диоксиді n-типті кең аумақты жартылайөткізгіш болып табылады. SnO₂ – нің электрөткізгіштігі оксидтер бетінде тотығу – тотықсыздану реакциясы жүретін температура аумағында (300-800 K) беттің күйіне өте сезімтал болады. Екіншіден, SnO₂ беті жоғары абсорбциялық қасиеттерге және реакциялық қабілеттерге ие. Бұл SnO₂ – нің өткізу аумағында еркін электрондардың болуымен, сондай-ақ аумақта оттекті вакансиялар мен активті хемосорбталған оттектің болуымен түсіндіріледі. Бұдан басқа, SnO₂ тұрақты күйде 5-20 нм өлшемді дәндермен алынуы мүмкін. Қалайы диоксидінің нанокристалды үлбіршектері оны қоршап тұрған атмосферадағы әртүрлі газдарға, органикалық және бейорганикалық биологиялық молекулаларға селективті сезімтал болып келеді. Аталған қасиеттер мен қолдану аясы қалайы диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіштік материалдарды алу технологиясын арзандату және тиімділігін көтеруге бағытталған зерттеулерге итермелейді. Жаңа әдістер ерекше қасиеттерге ие наноматериалдарды алуға мүмкіншілік береді. Мақаланың келесі бөлімдерінде SnO₂ жұқа үлбіршектерін алудың заманауи әдістері және олардың физикалық қасиеттері қарастырылады.

1 Қалайы оксидінің негізіндегі мөлдір жартылайөткізгішті үлбіршектерді алудың әдістері

1.1 Физикалық әдістер

Оксидті нысананы тозандату әдісі. Бұл әдісте пресстелген қалайы оксидінің ұнтағынан жасалған нысана қолданыла-

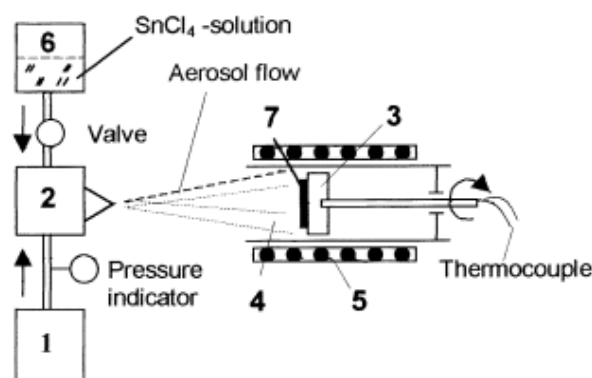
ды. Тозандату үш электродты сұлбада тазалығы жоғары плазма немесе ионды шоқтарды жіберу арқылы жүзеге асады. Тозандату процесі тазалығы жоғары аргон плазмасында оттек қатысында жүреді. Бұл әдіс арқылы дән өлшемі 0.02 – 0.05 мкм болатын мінсіз поликристалды үлбіршектер алынады. Үлбіршектердің электрлік және оптикалық қасиеттері тозаңдату кезіндегі оттектің парциалды қысымына тәуелді. Сонымен қатар, үлбіршектрдің қасиеттері тозаңдату жылдамдығына байланысты да өзгереді. Әдістің артықшылығына: төсенішке ығысу кернеуін беру арқылы үлбіршекті отырғызу процесін активациялау мүмкіндігі жатады.

Оксидті нысананы термиялық тозаңдату әдісі. Қыздыру әдетте, графитті қайық пішінді электронды шоқпен жүргізіледі. Әдістің кемшілігі – қолдан өзгерте алатын параметрлердің жеткіліксіздігі болып табылады. Вакуумда тозаңдатқаннан кейін оксидті үлбіршек алу үшін тотықтыратын атмосферада кезекті күйдіру талап етіледі. Ең жақсы нәтижелер оттек атмосферасында реактивті тозаңдату кезінде алынған. Реактивті газдың жоғары қысымында металл нысананың булану процесі тотықтың өте кішкентай бөлшектерінің пайда болуымен жүреді. Бұл бөлшектер төсенішке беті жақсы дамыған үлбіршек түзіп отырады. Бұл жағдайда, ереже бойынша ары қарайғы термоөңдеу қажет емес.

Магнетронды тозаңдату әдісі. Оксидті үлбіршектер алудың ең тиімді әдістерінің бірі – металл нысананы реактивті магнетронды тозаңдату болып табылады [3]. Катодта теріс кернеу кезінде оның бетіне жақын жерінде плазманың разряды туындайды. Магнитті өріс әсерінен еркін электрондар спиральды траектория бойымен тербелмелі қозғалады. Электрондардың плазмамен қармалуы нәтижесінде электронның газ атомдарымен соқтығысу ықтималдылығы көбейеді және разрядтың интенсивтілігі кәдімгі катодты схемамен салыстырғанда екі есе артады. Көп жағдайда, эмпирикалық тозаңдату нәтижесінде реактивті процесс параметрлері керекті сипаттағы үлбіршектерді алуда көбінесе екі фазаның – SnO және SnO₂ қоспасы түзіледі. Процестің кез келген параметрлерін өзгерткен кезде үлбіршектердің қасиеттері де әлдеқайда өзгереді. Мысалы, газ қысымының жоғары болуы үлбіршек бетінің тегіс емес түзілуіне және өткізгіштіктің нашарлауына әкеліп соғады.

Пиролизді тозаңдату әдісі. Пиролизді тозаңдату әдісінде қалайы оксидінің жұқа үлбіршектері аэрозоль фазасындағы негізгі прекурсор заттан түзеліп төсенішке отырады. Тозаңдату

процесі кезінде қолданылатын прекурсор заттың концентрациясының тұрақтылығы және аэрозоль тамшылары өлшемдерінің төмен болуына байланысты аэрозоль бөлшектері біртекті компонент ретінде қарастырылады. Сонымен қатар, әдістің жағымды жақтары ретінде химиялық құрамы қарапайым және уландырғыштық дәрежесі төмен прекурсорлар қолданылып, процесс тез, интенсивті және қауіпсіз өтеді деген факторларды атауға болады. Алынатын үлбіршектрдің қасиеттері тозаңдату кезіндегі температура, қысым және прекурсордың концентрациясына тәуелді [4]. Әдибиетте пиролизді тозаңдатудың активты шашырату, аэрозольді ағын, электростатикалық шашырату, ультрадыбыстық шашырату, атомдық қабатты эпитаксия сияқты бірқатар технологиялық модификацияларының сипатталуы кездеседі. Әдетте қалайы хлорид пентагидратының (SnCl₄*5H₂O) судағы 0,2 М ерітіндісі прекурсор ретінде қолданылады және тозаңдату 1,3-2,5 атм қысымда жүзеге асырылады. 1- суретте осындай пиролизді тозаңдату қондырғысының схемасы келтірілген. Жалпы бағалағанда әдіс экономикалық тиімді болып келеді.



1-сурет – пиролизді тозаңдату жүзеге асыруға арналған қондырғы. Мұндағы 1 – ауа компрессоры, 2 – шашыратқыш, 3 – төсеніш бекітуші, 4 – реакция камерасы, 5 – пиролиз пеші, 6 – өлшеуіш ыдыс, 7 – төсеніш [4]

Газ фазасынан химиялық отырғызу немесе CVD әдісі – тазалығы жоғары жартылайөткізгіш жұқа қабаттарды алуға бағытталған плазмахимиялық процесс. Әдетте CVD процесі барысында төсеніш бір немесе бірнеше заттың буларына толған камераға енгізіліп, бетінде өткен реакциялардың нәтижесінде пайда болған үлбіршек түзіледі. Қалайы оксидін түзу үшін көбінесе активті зат ретінде қалайы тетрахлориды SnCl₄ қолданылады. Су буымен қосылғанда

аталмыш прекурсор келесі теңдеуге сәйкес химиялық реакция береді:



Үлбіршекті отырғызу 250°C температура-сында және қалыпты қысымда жүзеге асады. Осы әдістің бірден бір кемшілігі деп реакцияға қатысатын реагенттер төсеніш бетінің аумағында лезде қосылуы тиіс екендігін атауға болады. Қалайы хлориді мен бу төсеніш бетінен бірнеше сантиметр жоғары жерде реакцияға түскенде үлбіршектің басым бөлігі реакция камерасының керегесінде түзіліп, төсеніш бетіне өте жұқа қабат отырады. Атмосфералық қысымда реагенттердің лезде қосылуы үшін турбулентті араластыру қолданылады, нәтижесінде пайда болған концентрациясы біркелкі емес реактанттардың газы алынатын үлбіршектің біртектілігіне әкеліп соқтырады [5].

Газ фазасынан металорганикалық қоспаларды қосу кезіндегі химиялық отырғызу немесе MO-CVD әдісі. CVD әдісінен туындаған MO-CVD әдісі кейінгі кездері көптеген материалтанушылардың ерекше назарын алып отыр. Әдістің негізгі артықшылығы оның өте мөлдір және біртекті жартылайөткізгіш металл тотықты үлбіршектерді алудың мүмкіндігінде деп түсіндіріледі [6]. Қалайы бар прекурсорларға органикалық қоспаны қосу арқылы орынсыз ерте реакциялардың өтуі тежелініп, реагенттер төсеніш бетіне отырғызу процессінің алдындақ гомогенді газ күйінде қосылып тұрады. Мысалы, тетраметилқалайының булары оттегімен 400°C төмен температураларында реакцияға түспейді, сондықтан оларды алдынала гомогенді газ күйіндегі прекурсор ретінде араластырып қойып отырғызу процессінде қолданады. Бірақ қалайы тетраметил қосылған реакция өте баяу жүреді және прекурсордың уландырғыш әсері өте зиян. Сондықтан MO-CVD процесстерінде диметил-қалайы дихлориді және бутилқалайы трихлориді сияқты орғано-қалайы хлоридтері кеңінен пайдалану үстінде. Әдістің кемшілігі органикалық қоспа қосылған прекурсорлардың қымбаттылығында.

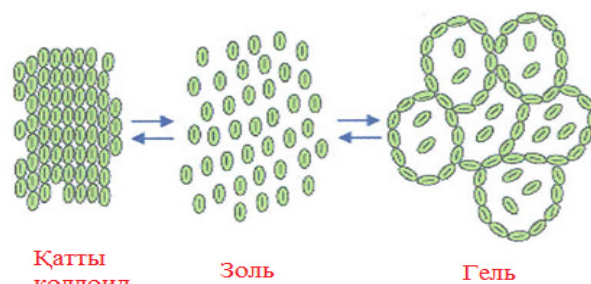
1.2 Химиялық әдістер

Химиялық шомылғыда отырғызу әдісі.

Металл тотықтарының негіздеріндегі жартылайөткізгішті үлбіршектерді алудың химиялық әдістерінің артықшылықтары ретінде зерттеушілер олардың қымбат әрі күрделі вакуумды ректорларды қолдануды және өте жоғары температураларға дейін қыздыруды талап етпейтіндігін

атайды. Химиялық шомылғыда отырғызу әдісі де осындай салыстырмалы қарапайым әдіс болып табылады. Бұл әдістің негізінде қатты фазаның ерітіндіден түзілу құбылысы жатыр және ол екі технологиялық сатыдан тұрады: болашақ үлбіршекті құрайтын бөлшектердің түзілуі және олардың өсіп үлбіршекті түзуі. Ерітінді көбінесе қалайы хлоридінің дегидраты және сутегі қышқылының негізінде дайындалып, химиялық шомылғыда отырғызу төсенішті сол ерітіндінің ішіне батыру арқылы жүзеге асады [7]. Әдістің кемшіліктерінің бірі жұмыс ерітіндісінің тез арада жарамсыз болып кетуінде, яғни әрбір отырғызу процессі үшін жеке ерітінді дайындалып тұруы тиіс. Химиялық шомылғыда отырғызу әдісімен алынған үлбіршектердің қасиеттері отырғызу уақыты, прекурсорлардың ерітіндідегі концентрациясы, ерітінді температурасы және төсеніштің топологиялық және химиялық табиғаты сияқты алу жағдайларының параметрлеріне тікелей тәуелді.

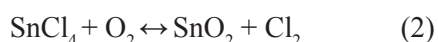
Золь-гель әдісі. Золь – үлкен шекті дисперстілікке ие қосфазалық микрогетерогенді дисперсті жүйелер, коллоидты ерітінділер. Зольдердің дисперсті бөлшектерінің өлшемдері 10^{-5} – 10^{-7} см аралығында болады. Гельдер (латынша «gelo» – қатаямын) – кеңістіктік торлы дисперсті фаза бөлшектерімен жасалатын, сұйық немесе газ тәріздес дисперсті ортаға ие дисперсті жүйелер. Гельдер дисперсті фаза бөлшектерінің молекулалық өзара бекітілу нәтижесінде кеңістіктік тор дамуы кезінде зольдердің коагуляциясында туындайды. Төмендегі 2 – суретте қатты коллоидтан гелдің түзілу схемасы көрсетілген.



2-сурет – Золь, гель және ксерогельдің түзілу схемасы [8]

Золь – гель әдісі батыру немесе спинкоутинг арқылы жағылатын ксерогель үлбіршектерін алуға мүмкіндік беретін әдіс. Үлбіршек түзетін ерітінділерді спинкоутингқа ұшырату әдісі қалыңдығы 0.1 мкм болатын біртекті үлбіршек алуға мүмкіндік береді. Бұдан химиялық отырғызу

арқылы мінсіз құрылымды және стехиометрияға жақын, құрамы өте жоғары таза үлбіршек алынады. Бұл әдістегі қабықшалар термодинамикалық тепе – теңдікке жақын шарттарда тозандалады. Булы – газды қоспа түріндегі реагенттер төсенішті реакцияны камераға беріледі. Үлгі бетінде металл тотығы пайда болу арқылы жүретін химиялық реакция орнайды. Реагенттер ретінде хлоридтер мен металлоорганикалық байланыстарды қолданады. Тотықтар ретінде оттегі, су немесе сутегінің асқын тотығы қолданылады. Аталған процесті келесі реакция арқылы сипаттауға болады:



Бұл реакция өте қиын және соңына дейін зерттелмеген. Отырғызу шарттарын өзгерту, бастапқы реагенттерді таңдау және легирлеу арқылы кедергісі $10^{-3} - 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ болатын мөлдір үлбіршектер алуға болады. Қолданылатын аппаратура қарапайым және арзан [8].

2 Қалайы диоксиді негізіндегі мөлдір жартылайөткізгішті үлбіршектердің физикалық қасиеттері

2.1 Үлбіршектердің құрылымдық ерекшеліктері

Қазіргі кезде материалдардың құрылымдық қасиеттерін зерттеу үшін электронды және атомдық өрістік микроскопия және рентген сәулелерінің дифракциясы (XRD) әдістері кеңінен пайдалануда. Көптеген жұмыстарда физикалық және химиялық әдістермен алынған қалайы диоксиді үлбіршектерінің беткі морфологиясы дәнтәрізді кристалды кластерлерден тұрады деп айтылған. Келесі 3-суретте физикалық (а) және химиялық (ә) әдістерді қолданғанда алынған SnO_2 үлбіршектерінің атомдық өрістік микроскоптың көмегімен алынған бейнелері көрсетілген. Кристал дәндерінің өлшемдері 50-100 нм аралығында жатыр. Жалпы бағалағанда үлбіршектердің құрылымы поликристалды деп айтуға да болар, себебі оларды құрайтын кластерлердің монокристалды құрылым құрайтындығы мәлім [6-8]. Төмендегі 4-суретте келтірілген пиролизді тозандату әдісімен алынған SnO_2 үлбіршек бетінің сканерлік электрондық микроскоптағы (СЭМ) бейнесінен поликристалды кластерлер анық көрініп тұр.

Сонымен қатар, SnO_2 үлбіршектердің XRD графиктерінен (4-сурет) жұқа қабатты құрайтын кластерлердің кеңістікте (110), (101), (200), (211), (112) сияқты алуан түрлі бағыт алатынды-

ғын көруге болады. Тозандатып отырғызудың кәдімгі жағдайы қолданылғанда SnO_2 үлбіршектерінің құрылымы аморфты немесе торы рутил болатын поликристалды құрылымды болып шығады. Тор параметрлері $a=b=4.737 \text{ \AA}$, $c=3.185 \text{ \AA}$ және $c/a=0.673$ құрады [9].

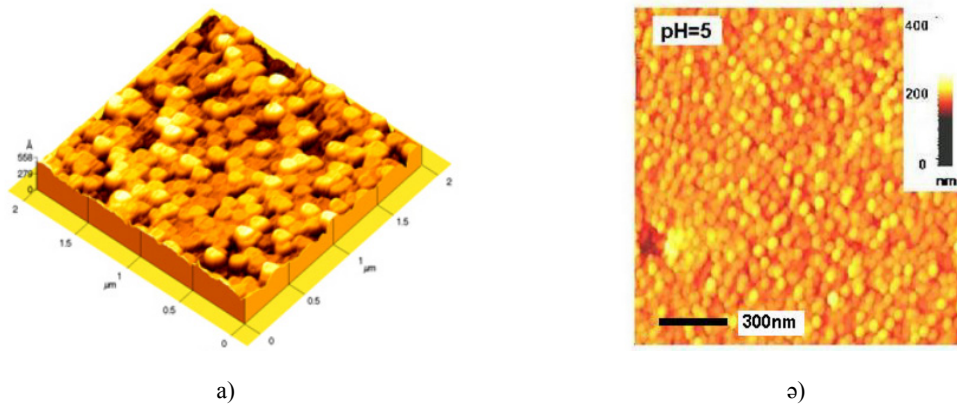
Жұқа үлбіршектердің электрлік өткізгіштігін арттыру мақсатында F, Sb, Sc, Ga және Ta сияқты металдардың атомдары енгізілген кезде SnO_2 кристалдық торында 5-суретте көрсетілгендей құрылымдық өзгерістер пайда болады. Қалайы атомдары енгізілген қоспа атомына қарай жақындай түссе, оттегі атомы керісінше алшақтайды екен.

2.2 Оптикалық қасиеттері

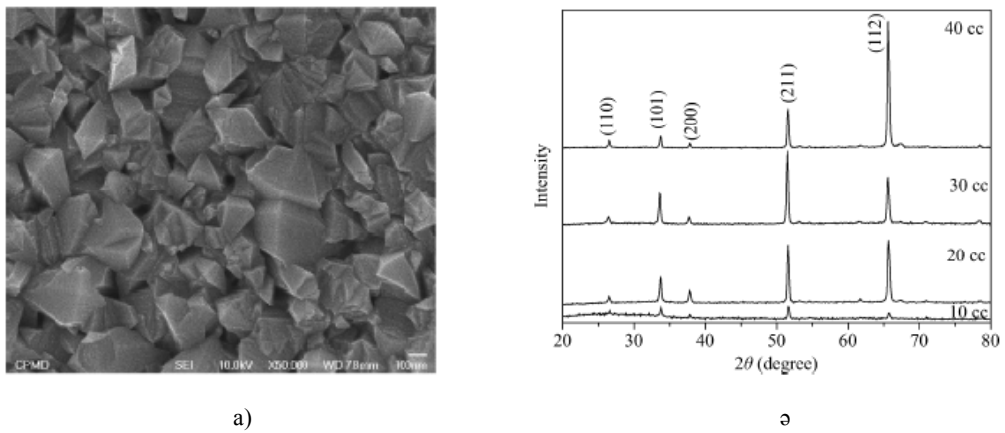
Қалайы диоксиді n-типті өткізгіштікті кең аумақты жартылайөткізгіш ($T=300 \text{ K}$ кезінде $E_g=3.6 \text{ эВ}$) материал электроника мен энергетикада пайдаланатын мөлдір өткізгіш жабындылар өндірісінде кеңінен қолдануда. Осындай жабындыларға қойылатын талаптардың бірі – олардың оптикалық өткізу коэффициентінің жоғары мәнге ие болуы тиіс. Көбінесе физикалық жолмен алынған қалайы оксиді үлбіршектерінің өткізу қабілеті өте кең, шамамен 300-1800 нм болатын, оптикалық аралығында 80-90% құрайды. Көптеген зерттеушілердің пайымдауынша мөлдірлігі жоғары үлбіршектер 400- 500°C температуралық аралығында отырғызылады (6-сурет) [6]. 400°C мәнінен төмен температурада кристалданатын үлбіршектердің құрылымы жиі аморфты фазамен сипатталады және жарықты өткізу қабілеті қатты төмендемесе де электр өткізгіштігінің айтарлықтай төмендейтіні мәлім.

Сонымен қатар сипатталынып тұрған материалдың оптикалық шағылыстыру және жұту қасиеттері де кеңінен зерттелінген. Әдетте үлбіршектердің жарықты шағылыстыру коэффициенттерінің мәндері елемейтіндей өте төмен болады. Ал материалдың жарықты жұту спектрлерін өлшеу мен талдау нәтижесінде [7] мақаласының авторлары үлбіршектердің тыйым салынған аумағының енін бағалады. Тыйым салынған аумақтың ені үлбіршекті тозандату әдісіне байланысты 3.45-4.3 эВ аралығында өзгереді, сыну көрсеткішінің коэффициенті 1.8-2.0 арасында болады.

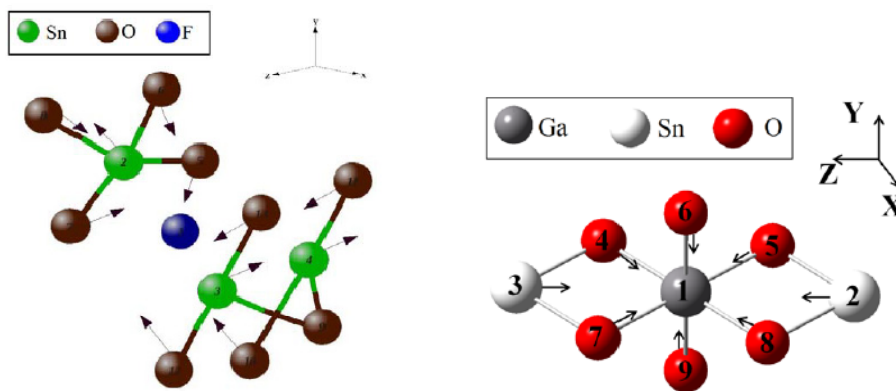
Сондай-ақ жұқа SnO_2 үлбіршектерінің энергетикалық спектрі резонансты фотоэмиссия және есептік әдістермен зерттелген [12]. Фотоэмиссия спектрлері әртүрлі фотон энергияларында тіркелген. Спектрлердің талдауы SnO_2 валентті зонасы негізінен O 2p, Sn 5p және Sn 5s орбитальдардан тұратындығын көрсетті. Спектрлердің максимумдары 2,4,5-6 және 8-9 эВ мәндерінде көрініс табады.



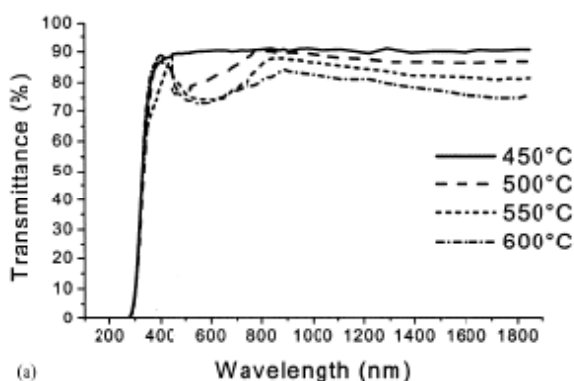
3-сурет – а) магнетронды тозаңдату әдісімен [3]; б) химиялық шомылғыда отырғызу әдісімен [7] алынған SnO_2 үлбіршектерінің атомдық өрістік микроскоптың көмегімен алынған бейнелері



4-сурет – Пиролизді тозаңдату әдісімен алынған SnO_2 үлбіршектерінің: а) беткі көрінісінің СЭМ бейнесі; б) рентген сәулелерінің дифракциясының (XRD) графиктері [10]



5-сурет – Үлбіршектерге F және Ga атомдары енгізілгенде SnO_2 кристалдық торында пайда болатын атомдық ығысулардың модельдік бейнесі [11]



6-сурет – Қалыңдығы 200 нм, MO-CVD әдісімен 450-600°C температуралық интервалда алынған SnO₂ үлбіршектерінің оптикалық өткізу коэффициенттерінің спектрлері [6]

2.3 Электрлік қасиеттері

Материал электрон типті өткізгіштікке ие өткізгіш болып табылады және тыйым салынған аумақ ені үлкен. Жеке өткізгіштігі аз болғандықтан, жалпы өткізгіштік тор дефекттерімен және қоспалармен анықталады. Қалайы диоксидін (SnO₂) әр түрлі қоспалармен легирлеу негізінен үлбіршектердің электрлік қасиеттерін өзгерту үшін қолданылады. SnO₂ – ні легирлеу үшін ең қызығушылық тудыратын заттар сүрме мен фтор болып табылады. Мысалы, үлбіршекке фтор қоспасын енгізген кезде, кедергіні 10⁻³ Ом*см мәніне дейін 5 есе төмендетуге болады [13]. Осы кезде тасымалдаушылар қозғалғыштығы азаймайды, керісінше өседі. Бірақ, фтордың концентрациясын арттырған кезде оптикалық өткізгіштік күрт төмендеп кетеді, осының салдарынан беттің біртектілігі артады. SnO₂-ні фтормен легирлеу кезінде байқалатын тасымалдаушылардың концентрациясының артуы – фтордың оттегі позициясында болуымен түсіндіріледі.

SnO₂ үлбіршегін сүрмемен легирлеу үлбіршектердің электрөткізгіштігін жақсартуға әкеліп соғады. Алайда, бұл жағдайда электрөткізгіштіктің артуы оптикалық жұтылудың артуымен қатар жүреді. Сүрменің молярлы 1% дейінгі қосылуы бақыланатын валенттік механизмі бойынша еркін электрондар концентрациясының артуын тудырады. Бұл жағдайда, сүрменің атомы қалайының (Sb_{Sn}) орнына тор құрамына еніп, қосымша электрон береді. Бірақ, сүрменің концентрациясы 1-ден 20%-ға дейін артқан кезде үлбіршектің кедергі кристалдылықтың жоғалуы салдарынан өседі. Мұндай үлбіршектер аморфты материалдар сияқты болады.

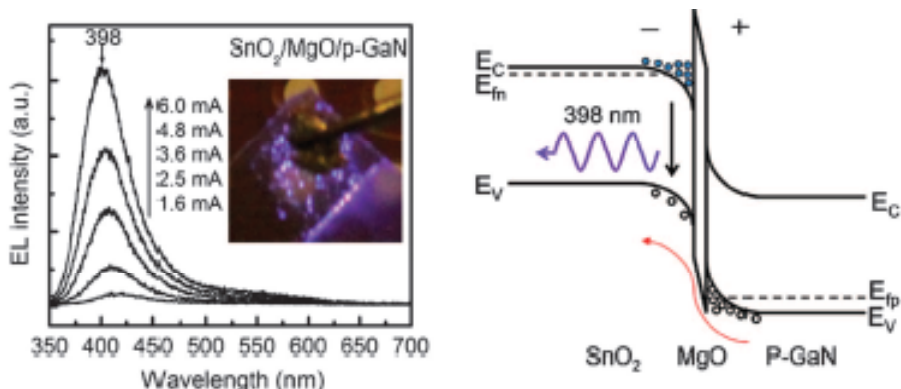
SnO₂ монокристалдарының электрлік қасиеттерінің зерттеуінен [14] мынандай қорытын-

ды жасауға болады: бөлме температурасынан төмен температурада квазиеркін электрондар акустикалық тербеліс торында шашырағандай иондалған нүктелік дефекттер мен қоспаларда да шашырайды. Таза кристалдар үшін иондалған дефекттердегі шашырау 50 К температурадан төмен болғанда байқалады, ал акустикалық фондардағы шашырау 50-300 К температурасында болады. Керісінше, стехиометриядан көп ауытқыған немесе қатты легирленген үлгілерде иондалған центрлерден шашырау бөлме температурасында немесе одан төмен температурада да байқала береді. Бұл температурадан жоғары температурада шашырау негізінен оптикалық фондармен жүзеге асады. SnO₂ кристалдарындағы Холл қозғалғыштығы бөлме температурасында ~2.5×10⁻² м²/В*с мәніне ие болады. SnO₂ үлбіршектерінде тасымалдаушылар қозғалғыштығы монокристалдардағыға қарағанда едәуір төмен, ал шашырау механизмі әлі анықталмаған. Үлбіршектердің электрлік қасиеттері үлбіршекті алу әдістеріне және күйдірудің әртүрлі температурадағы режимдеріне және газ орталарына өте қатты тәуелді. Легирленген үлбіршек-терге қосылатын қоспа концентрациясын арттырған кезде тасымалдаушылар қозғалғыштығы кемиді.

3 Қалайы оксидінің негізіндегі мөлдір жартылайөткізгішті үлбіршектерді ғылым мен техникада қолданылуы

SnO₂ электромагнитті спектрдің көрінетін диапазонында жоғары оптикалық мөлдірлікпен қатар электрлік өткізгіштігінің белгілі бір физикалық жағдайларда өзгергіш болуының арқасында металл оксидті материалдардың ішінде кеңінен қолданыс тапқандардың бірі. Қазіргі кезде қалайы оксидін жаңа өркен күн элементтерінде, жарықшығарғыш диодтарда, жазық дисплейлерде және әр түрлі газдарды анықтау үшін бағыттылған сенсорикада қолданудың жаңа концепциялы ұсыныстары туындап отыр [15-17].

Мысалы, 7-суретте SnO₂/MgO/p-GaN жұқа қабаттарынан тұратын ультракүлгін жарық шығарушы диодтың бейнесі, 1,6-6 мА аралығындағы ток күші берілгендегі электролюми-несценция графиктері және аумақтық ауысымдардың диаграммасы келтірілген [18]. Аталмыш жұмыстың авторлары максимумы 398 нм толқын ұзындығында жарық шығарушы диодты оны құрайтын жұқа үлбіршектердің құрылымдарын төмен температуралық күйдіру арқылы нанокристалдандыру арқасында жүзеге асырғандарын мәлімдейді.



5-сурет – SnO₂/MgO/p-GaN жұқа қабаттарынан тұратын ультракүлгін жарық шығарушы диодтың фотобейнесі, электролюминесценция графиктері мен аумақтық диаграммасы [18]

SnO₂ көрінетін аумақ спектрінде мөлдір болғанымен, инфрақызыл жарықта жоғары шағылдырғыш қасиетке ие. Бұл қасиет бүгінгі күнде энергожинақтаушы материал түрінде қолдануға мүмкіндік береді. Қалайы диоксиді негізіндегі жабындылар бөлмеде жылуды сақтай отырып жарық бере алатын архитектурлы терезелерде қолданылады. Бұдан күрделірек ақылды терезелер деп аталатын архитектурлы терезелерінде мөлдір өткізгіш жабындының бетінде электрохромды үлбіршектердің электрлік контактары қолданылады. Олар өзінің түсі мен мөлдірлігін үлбіршектер арқылы берілетін кернеуге байланысты өзгертеді [19]. Қалайы диоксиді газ сенсоры ретінде кеңінен қолданыс тапқан материал. Гранулярлы құрылымды материалдың n-типті электр өткізгіштігі оның бетіндегі алдынала адсорбцияланған оттегі иондарының мөлшеріне тәуелді, яғни оның кедергісі анықталатын газдың концентрациясымен өзгеріп отырады. Қалайы

диоксиді сұйытқан мұнайлы газ (LPG), метан (CH₄), көміртегі оксиді (CO), сутегі (H₂) сияқты газдарды анықтау үшін қолданылады [20].

Қорытынды

Берілген жұмыстың негізгі мақсаты қалайы диоксидінің мөлдір жартылайөткізгіш үлбіршектерін алудың қазіргі таңда қолданылатын физикалық және химиялық әдістерін сипаттау және материалдың физикалық қасиеттерін зерттеудегі заманауи жетістіктерді көрсету болып табылады. Жұмыста ақпарат көздері ретінде соңғы 20 жылдың ішінде шыққан монографиялар мен мақалалар пайдаланылған. Қалайы диоксиді үлбіршектерінің заманауи қолданысы жайлы мәліметтер қарастырылып, оның жаңа өркен күн элементтерінде, оптоэлектроника және газ сенсорикасында қолдану үшін болашағы зор материал екендігі көрсетілген.

References

- 1 Changzhou Yuan, Hao Bin Wu, Yi Xie, and Xiong Wen (David) Lou. Mixed Transition-Metal Oxides: Design, Synthesis, and Energy-Related Applications// *Angew. Chem. Int. Ed.* -2014, -Vol. 53, -P. 1488 – 1504.
- 2 Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V.A., Yu. M.Tairov. SnO₂ based gas sensitive sensor / *Thin Solid Films*, 1997, 296, 168-171.
- 3 Moure-Flores F., Guillen-Cervantes A., Nieto-Zepeda K.E., Quinones-Galvan J.G., Hernandez-Hernandez A., Olverac M.L., M. Melendez-Lira. SnO₂:F thin films deposited by RF magnetron sputtering: effect of the SnF₂ amount in the target on the physical properties// *Revista Mexicana de Física* 59 (2013) 335–338
- 4 Korotcenkov G., Brinzari V., Schwank J., DiBattista M., Vasiliev A. Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application// *Sensors and Actuators B.* – 2001, -Vol. 77, -P. 244-252.
- 5 Stoycheva T.T., Vallejos S., Pavelko R.G., Popov V.S., Sevastyanov V.G., Correig X. Aerosol-assisted CVD of SnO₂ thin films for gas-sensor application// *Chemical vapor Deposition.* -2011, -Vol. 17, -No7-9, -P. 247-252.
- 6 Lee S.W., Daga A., Xu Z.K., Chen H. Characterization of MOCVD grown optical coatings of Sc₂O₃ and Ta doped SnO₂// *Material Science and Engineering B.* -2003, – Vol. 99, -P. 134-137.
- 7 Ebrahimiasl S., Yunus W.Z., Kassim A., Zainal Z. Synthesis of nanocrystalline SnO_x (x=1-2) thin film using a chemical bath deposition method with improved deposition time, temperature and pH // *Sensors.* -2011., -Vol. 11, -P. 9207-9216.

- 8 Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B. Influence of Crystallization on the Properties of SnO₂ Thin Films // Advances in Crystallization Processes, Dr. Yitzhak Mastai (Ed.), -- 2012. ISBN: 978-953-51-0581-7, InTech.
- 9 Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V.A., Yu. M.Tairov. SnO₂ based gas sensitive sensor / Thin Solid Films, 1997, 296, 168-171.
- 10 Babar A.R., Shinde S.S., Moholkar A.V., Bhosale C.H., Kim J.H., Pajpure K.Y. Physical properties of sprayed antimony doped tin oxide thin films: The role of thickness // Journal of Semiconductors. – 2011, -Vol. 32, -No 5, -P. 1-8.
- 11 Rivera R., Marcillo F., Chamba W., Puchaicela P., Stashans A. SnO₂ physical and chemical properties due to the impurity doping // Proceedings of the International Multiconference of engineers and computer scientists, IMECS 2013. March 13-15, Hong Kong. -2013, -Vol. 2, -P. 1-5.
- 12 Shen G., Chen D., Bando Y., Golberg D.. Onedimensional (1D) nanoscale heterostructures // Journal of Materials Science and Technology. -2008, -Vol. 24, -No. 4, -P. 541–649.
- 13 Stjerna B., Granqvist C.G. Optical and electrical properties of SnO_x thin films made by reactive R.F. magnetron sputtering. // Thin Solid Films. -1990, -Vol. 193/194, -P. 704-711.
- 14 Lamelas F.J., Reid S.A. Thin-film synthesis of the orthorhombic phase of SnO₂ // Phys. Rev. B. – 1999,-Vol. 60. – P. 9347-9352.
- 15 Chaisitsak, S. Nanocrystalline SnO₂:F thin films for liquid petroleum gas sensors. // Sensors. – 2011, -Vol. 11. – P. 7127–7140.
- 16 Ling B., Sun X. W., Zhao J.L., Ke C., Tan S. T., Chen R., Sun H. D., Dong Z.L. A SnO₂ Nanoparticle/Nanobelt and Si Heterojunction Light-Emitting Diode. // J. Phys. Chem. C. – 2010, -Vol. 114, -P. 18390–18395.
- 17 Duong T.T., Choi H.J., He Q.J., Le A.T., Yoon S.G. Enhancing the efficiency of dye sensitized solar cells with an SnO₂ blocking layer grown by nanocluster deposition // Journal of Alloys and Compounds. -2013, -Vol. 561, -P. 206–210
- 18 Li Y., Yin W., Deng R., Cheng R., Chen J., Yan Q., Yao B., Sun H., Wei S.H., Wu T. Realizing a SnO₂-based ultraviolet light-emitting diode via breaking the dipole-forbidden rule // NPG Asia Materials. -2012. –Vol. 4, -P. 1-6.
- 19 Granqvist C.G., Hultaker A., Transparent and conducting ITO films: new developments and applications // Thin Solid Films 411 (2002)
- 20 Liu X., Cheng S., Lui H., Hu Sh., Zhang D., Ning H. A survey on gas sensing technology // Sensors. -2012, -Vol. 12, -P. 9635-9665.