

На правах рукописи



ТАМБАСОВ ИГОРЬ АНАТОЛЬЕВИЧ

Тонкие In_2O_3 , Fe – In_2O_3 и Fe_3O_4 – ZnO пленки, полученные твердофазными реакциями: структурные, оптические, электрические и магнитные свойства

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискания ученой степени
кандидата физико-математических наук

КРАСНОЯРСК 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Мягков Виктор Григорьевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Лепешев Анатолий Александрович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ), зав. кафедры ЮНЕСКО «Новые материалы и технологии»;

Кузовникова Людмила Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент, Красноярский институт железнодорожного транспорта - филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет путей сообщения».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита состоится «__» _____ 2014 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2014г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета Д 003.055.02,
доктор физико-математических наук, профессор
Втюрин Александр Николаевич



Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. В настоящее время широко исследуются полупроводниковые прозрачные оксиды, такие как In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , Ga_2O_3 , TiO_2 и более сложные двойные и тройные оксиды [1, 2]. Это связано с тем, что такие материалы обладают одновременно прозрачностью ($\sim 90\%$) 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 In_2O_3 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 [3]. В большинстве случаев проводящие оксиды используются в формате тонких пленок. Существует различные методы синтеза плёнок на основе In_2O_3 , включающие: термическое вакуумное осаждение, магнетронное распыление, импульсно-лазерное осаждение, газофазное осаждение, послойное атомное осаждение, золь-гель метод и др. [4, 5]. 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°C . Представленные методы изготовления требуют дорогого технологического оборудования и трудоемки для промышленной реализации. В условиях развития оптоэлектроники, микроэлектроники и нанoeлектроники на полимерных подложках и с применением полимерных материалов, которые чувствительны к высоким температурам, появляются определенные технологические трудности при синтезе пленок оксида индия на термочувствительные подложки. Кроме этого, современное производство тонких пленок направлено на упрощение технологии и снижение стоимости производства. Поэтому, разработка

низкотемпературных недорогих и простых методов получения тонких пленок оксида индия является актуальной проблемой [6].

В научном и прикладном аспектах важную роль занимают исследования, посвященные воздействию электромагнитного излучения на электрические и оптические свойства тонких пленок прозрачных проводящих оксидов. В основном проводящие оксиды являются прямозонными и широкозонными (> 3 эВ) полупроводниками с электронным типом проводимости. Понимание влияния электромагнитного излучения, с энергией сопоставимой с энергией ширины запрещенной зоны, на физические свойства прозрачных оксидных полупроводников является важной научной и прикладной задачей [7].

В научной литературе существует информация о влиянии 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 In_2O_3 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 In_2O_3 пленок, полученных различными методами. Однако, таким исследованиям уделено мало внимания и детального объяснения не приведено. Таким образом, исследования влияния температуры и облучения, с энергией сопоставимой с энергией 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 [8]. 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. Формирование РМП и РМО состоит в легировании металлами, которые встраиваются в решётку полупроводника или оксида с формированием твёрдого раствора. Перспективными кандидатами для РМО являются допированные 3d ионами переходных металлов проводящие прозрачные оксиды, такие как In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 . 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 [9]. Таким образом, разработка методов синтеза тонких прозрачных проводящих оксидных плёнок, в том числе композитных [10], которые проявляют ферромагнетизм при комнатной температуре, является актуальной задачей.

Целью настоящей диссертационной работы являлось создание новых подходов синтеза для получения тонких поликристаллических In_2O_3 плёнок и тонких композитных Fe - In_2O_3 , Fe_3O_4 - ZnO плёнок 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**:

- 1) синтезировать с помощью твердофазной реакцией окисления и исследовать структурные, оптические и электрические свойства тонких In_2O_3 плёнок;
- 2) исследовать влияния ультрафиолетового излучения (> 3 эВ) на оптические и электрические свойства тонких In_2O_3 плёнок;
- 3) исследовать влияния ультрафиолетового излучения (> 3 эВ) и температуры на электрические свойства тонких In_2O_3 плёнок;
- 4) изготовить с помощью твердофазной реакции и провести исследования структурных и магнитных свойств тонких композитных Fe – In_2O_3 плёнок;
- 5) изготовить с помощью твердофазной реакции и провести исследования структурных и магнитных свойств тонких композитных Fe_3O_4 – ZnO плёнок.

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

- 1) предложен новый низкотемпературный способ синтеза тонких In_2O_3 пленок с помощью твердофазной реакции автоволнового окисления с температурой инициирования реакции $\sim 180^\circ\text{C}$ при скорости нагрева ≥ 1 К/сек. Показано, что при проведении автоволновой реакции, тонкие In_2O_3 пленки обладают однородной структурой по плоскости и по глубине по сравнению с исходным образцом. Продемонстрировано, что после реакции автоволнового окисления коэффициент пропускания значительно увеличивается в диапазоне длин волн 400 – 1100 нм (средний коэффициент пропускания порядка $\sim 86\%$) по сравнению с исходной пленкой. Коэффициент пропускания зависит от давления вакуумной камеры при проведении реакции. Удельное сопротивление пленок становится $\sim 10^{-2}$ Ом·см;
- 2) впервые показано, что с помощью УФ облучения индуцируется переход типа металл-полупроводник в тонких In_2O_3 пленках с температурой перехода $T_{\text{мп}} \sim 100$ К. Продемонстрировано, что переход является обратимым и возобновляемым с помощью выдержки на воздухе и УФ облучения, соответственно. Показано, что УФ излучения и температура влияют на изменение электрических и оптических свойств тонких In_2O_3 пленок;
- 3) разработан новый способ получения тонких композитных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ пленок, которые обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре, с низкой температурой начала протекания реакции ($\sim 180^\circ\text{C}$). Впервые получены тонкие композитные $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}$ пленки, которые имеют высокую намагниченность при комнатной температуре, при низкой температуре начала протекания реакции ($\sim 240^\circ\text{C}$). Выявлены структурные особенности, которые ответственны за наличия магнитных свойств синтезированных композитных пленок.

Практическая значимость работы. Разработана простая и низкотемпературная технология получения тонких In_2O_3 пленок, которая позволяет снизить температуру до возможности синтеза пленок на термочувствительные подложки, на пример на подложки из полиэтилентерефталата. Предложенная 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 так же могут быть использованы при разработке газовых сенсоров на основе прозрачных проводящих оксидов.

Разработанная методика получения тонких нанокпозиционных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}$ пленок может быть применена для изготовления требуемых материалов устройств спинтроники. Синтезированные наноккомпозитные $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}$ пленки могут быть использованы для создания новых устройств спинтроники.

Работа поддержана ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического 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 изготовления образцов и участвовал в проведении 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 ученых «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 студентов физиков и молодых ученых «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 приведён 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 представлено научное оборудование и методики, которые были использованы для синтеза и исследования физических свойств тонких поликристаллических In_2O_3 и композитных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}$ пленок.

3 глава посвящена синтезу 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 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.

В **параграфе 3.1** изложен принцип синтеза пленок оксида индия с помощью автоволнового окисления. Исходные пленки $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ были получены термическим осаждением чистого индия на стеклянные подложки в вакуумной камере при давлении 1.5 Торр при комнатной температуре. Твердофазную реакцию окисления исходных $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ пленок проводили путем нагревания подложки до 250°C , со скоростью нагрева выше $\sim 1\text{K/сек}$ при давлении 1.5, 0.9, 0.5 Торр. При таких условиях нагрева реакция проходила в автоволновом режиме (волной горения) со скоростью $v \sim 0.5\text{ см/сек}$. Автоволновой режим заключался в образовании на всю толщину плёнки In_2O_3 зародыша, который самоподдерживающимся способом распространялся по всей поверхности образца (рисунок 1).

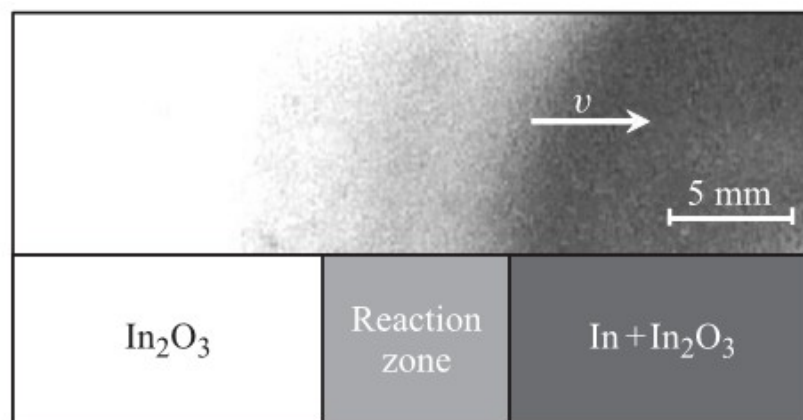


Рисунок 1. Снимок (вверху) и схематическое изображение автоволнового режима окисления (внизу).
Процессы интенсивного окисления проходят исключительно на фронте реакции.

Параграф 3.2 посвящен исследованию структуры и морфологии пленок оксида индия, полученных автоволновым окислением. На рисунке 2 приведены дифрактограмма исходного образца, полученного термическим испарением чистого индия на стеклянную подложку, и дифрактограмма пленок оксида индия.

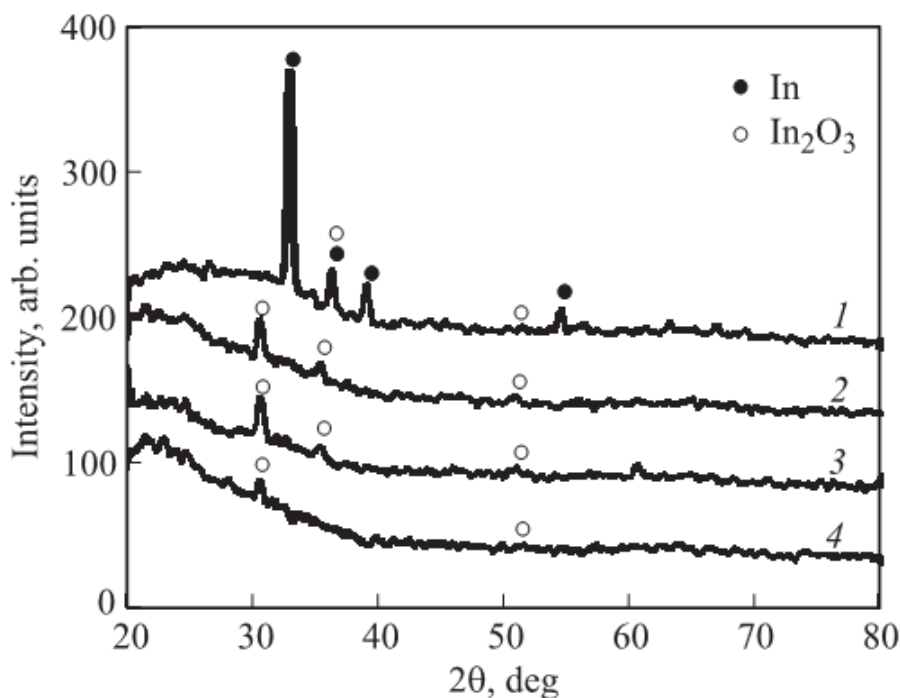


Рисунок 2. Дифрактограммы In_2O_3 пленок, полученных автоволновым окислением при различных давлениях в вакуумной камере: исходный образец (1), 1.5 Торр (2); 0.9 Торр (3); 0.5 Торр (4).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия показали, что после автоволнового окисления пленка оксида индия имела однородную поверхностную структуру и одномерно распределенные атомы индия и кислорода по толщине пленки.

Параграф 3.3 посвящен измерению электрических свойств пленок оксида индия с помощью эффекта холла при комнатной температуре. 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.

В **параграфе 3.4** изложены результаты оптических измерений пленок оксида индия. Проведены исследования коэффициента пропускания (рисунок 3) в зависимости от остаточного давления в вакуумной камере при проведении автоволновой реакции окисления. Определено значение оптической запрещенной зоны для пленок оксида индия.

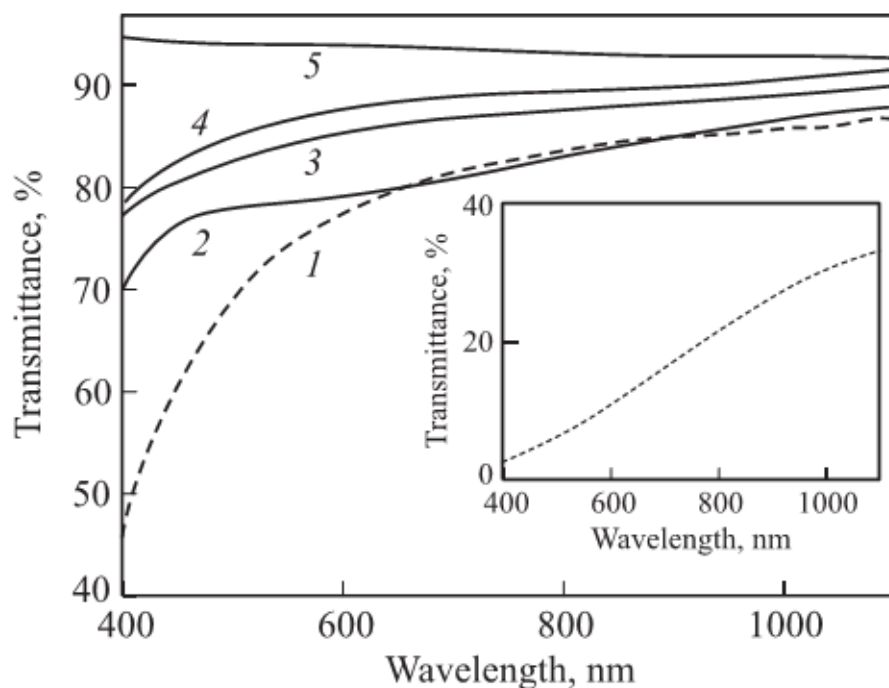


Рисунок 3. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны In_2O_3 плёнок, полученных автоволновым окислением при различных давлениях в вакуумной камере: 2.5 Торр (1); 1.5 Торр (2); 0.9 Торр (3); 0.5 Торр (4) стеклянная подложка (5). На вставке – коэффициент пропускания исходной пленки $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$

В параграфе 3.5 приводится сравнительный анализ оптоэлектронных свойств пленок оксида индия, полученных различными методами, в том числе автоволновым окислением, и предлагается возможный механизм автоволнового окисления.

4 глава посвящена результатам исследования комплексного воздействия температуры (3 – 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 (МПП) при низких температурах. Кроме того, продемонстрированы обратимость и повторяемость МПП с помощью выдержки на воздухе и УФ облучения, соответственно.

Параграф 4.1 посвящен исследованию температурной зависимости сопротивления пленок в температурном диапазоне от 3 до 373 К. Температурная зависимость сопротивления R пленок оксида индия в диапазоне температур 3 – 300 К представлена на рисунке 4.

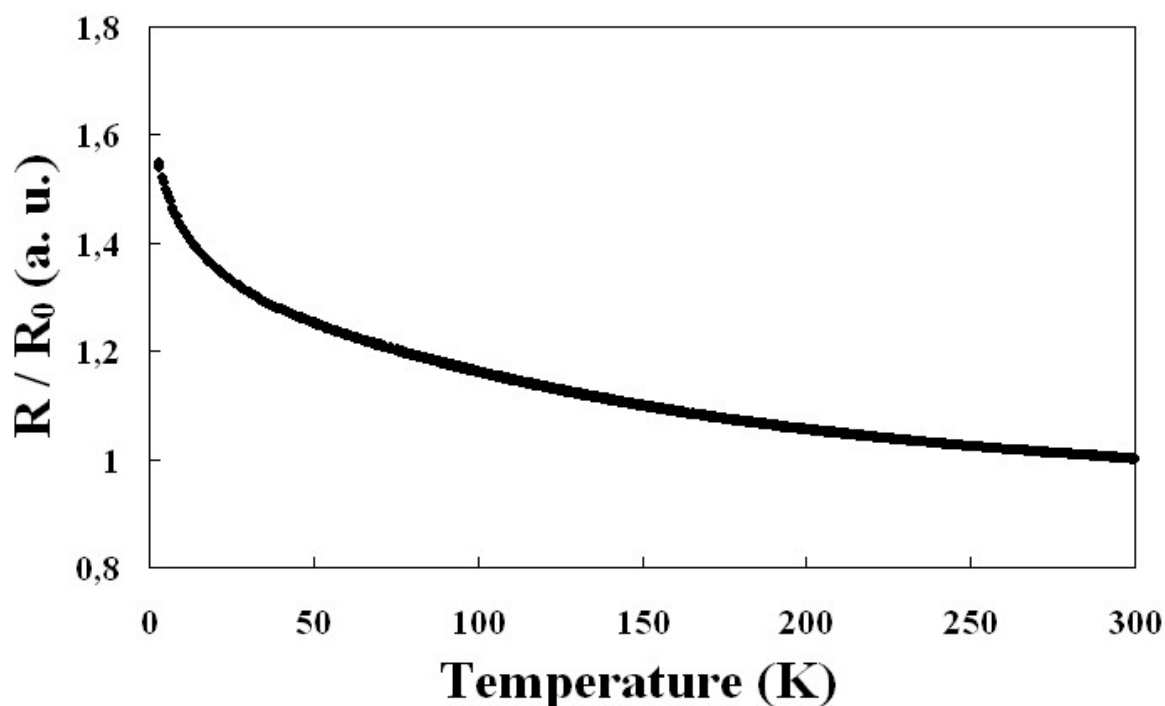


Рисунок 4. Температурная зависимость нормированного электрического сопротивления пленки оксида индия (R_0 – электрическое сопротивление, измеренное при комнатной температуре).

Отношения сопротивления при 3 К к сопротивлению при 300 К является очень ограниченным (<1.6), это означает что пленка оксида индия является вырожденным полупроводником.

В **параграфе 4.2** приведены результаты исследования влияния фотооблучения и температуры на сопротивление пленок оксида индия.

Зависимость сопротивления пленки оксида индия от времени облучения светом и динамика увеличения сопротивления при выключении лампы представлена рисунке 5.

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.

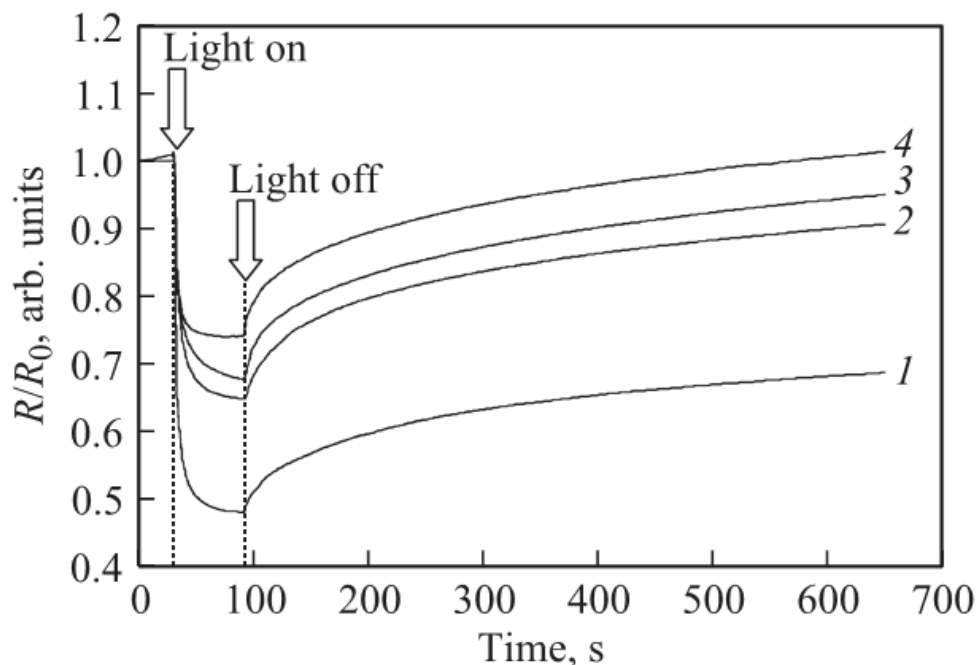


Рисунок 5. Изменение сопротивления пленки оксида индия во время фотооблучения при температуре подложки, °C: 1 – 25, 2 – 40, 3 – 80, 4 – 100.

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.

В **параграфе 4.3** изложены результаты измерения коэффициента пропускания в ИК диапазоне пленки In_2O_3 на кремневой подложке после прекращения облучения (рисунок 6). Из рисунка 6 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.

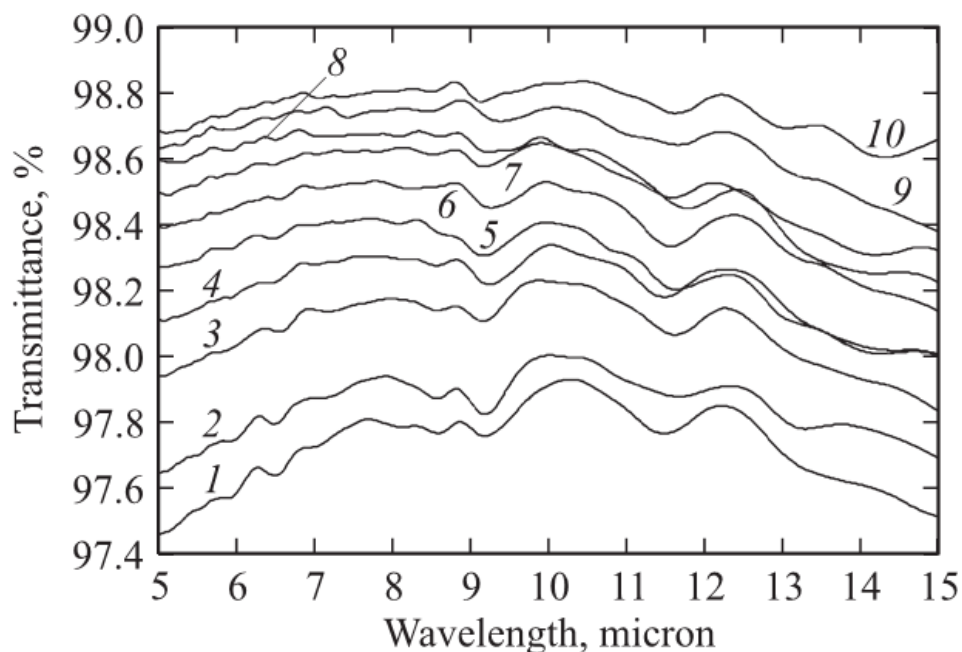


Рисунок 6 Коэффициент пропускания пленки оксид индия, измеренный при комнатной температуре, после прекращения фотооблучения, сек.: 1 – 60, 2 – 80, 3 – 110, 4 – 130, 5 – 150, 6 – 170, 7 – 190, 8 – 210, 9 – 230, 10 – 250.

В параграфе 4.4 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.

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 1 указана последовательность обработки пленки оксида индия.

Таблица 1. Последовательная обработка тонкой In_2O_3 пленки.

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

На рисунке 7 представлена температурная зависимость удельного электрического сопротивления пленки оксида индия при различных обработках.

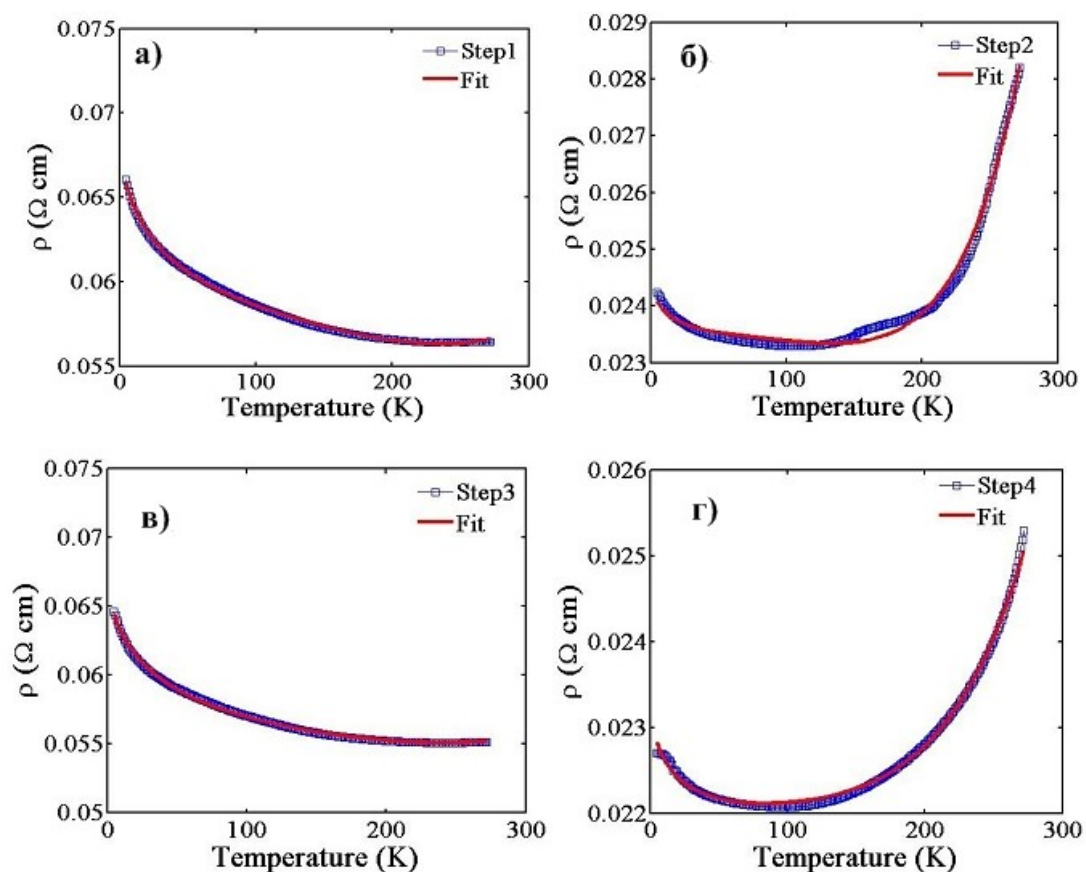


Рисунок 7 Удельное сопротивление тонкой In_2O_3 пленки в зависимости от температуры, измеренное в отсутствие освещения для четырех видов обработки: шаг 1 (а), шаг 2 (б), шаг 3 (в) и шаг 4 (г). Открытые квадраты на рисунке – экспериментальные данные и красные сплошные линии в (а) - (г) являются результатом аппроксимации экспериментальных данных.

В **5-й главе** представлен новый метод синтеза композитных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}$ тонких пленок, которые обладают высокой намагниченностью при комнатной температуре, с помощью твердофазных реакций. Приведены результаты исследований структурных и магнитных свойств композитных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}$ тонких пленок. Определены структурные особенности, которые являются ответственными за магнитные свойства композитных пленок.

Параграф 5.1 посвящен особенностям синтеза тонких композитных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ пленок. Для синтеза тонких композитных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ пленок использовалась следующая термическая реакция (1)



технологическая последовательность синтеза пленок содержала:

- 1) термическое вакуумное напыление чистого железа (99,99 %) с толщиной ~ 50 нм на стеклянную подложку;
- 2) окисление в атмосфере кислорода тонкой пленки железа до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фазы;
- 3) термическое вакуумное напыление чистого индия (99,99 %) толщиной ~ 50 нм на пленку Fe_2O_3 ;
- 4) отжиг данной системы до 250°C в вакууме.

В **параграфе 5.2** приведены исследования структурных свойств тонких композитных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ пленок. Структурные свойства тонких композитных $\text{Fe} - \text{In}_2\text{O}_3$ пленок были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рисунке 8 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов пленки до и после проведения твердофазной реакции. Из рисунка 8 однозначно видно, что после проведения твердофазной реакции над исходной тонкопленочной $\text{In} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ системой, получалась пленка, которая содержит только In_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}$ фазы.

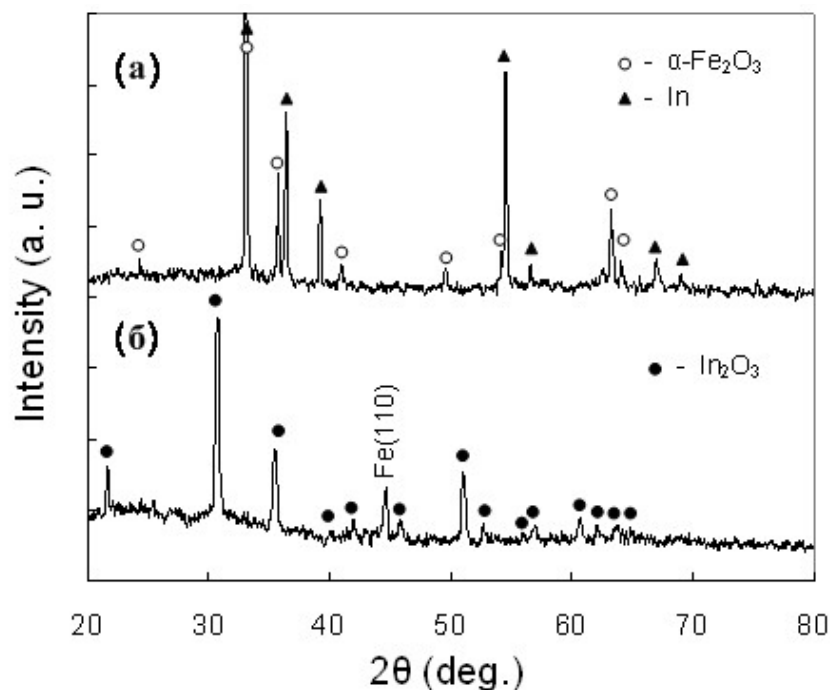


Рисунок 8 Дифрактограмма для исходной тонкопленочной In/ Fe₂O₃ системы (а) и дифрактограмма для синтезированной композитной Fe – In₂O₃ пленки (б).

В параграфе 5.3 представлены результаты измерения намагниченности и сопротивления в зависимости от температуры отжига исходной тонкопленочной In / Fe₂O₃ системы.

Исследования показали, что после твердофазной реакции композитная Fe – In₂O₃ пленка имела намагниченность насыщения ~ 65% от намагниченности насыщения исходной не окисленной пленки железа. Анализ результатов предполагает, что после проведения твердофазной реакции продукты реакции содержали нанокластеры железа с примесями магнитных окислов, таких как Fe₃O₄ и γ-Fe₂O₃, вложенных в In₂O₃ матрицу. Измерения намагниченности и сопротивления тонкопленочного образца в зависимости от температуры отжига, показали, что температура начала твердофазной реакции имела значения ~ 450 К.

Параграф 5.4 посвящен структурным исследованиям 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 (2)



На рисунке 9 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов пленки до и после проведения твердофазной реакции (2). После термоотжига в вакууме при температуре 673 К исходной тонкопленочной системы Zn/Fe₂O₃, рентгеноструктурный анализ показал наличие фаз Fe₃O₄ и ZnO. Электронно-микроскопические изображения прореагировавших образцов содержали нанокластеры Fe₃O₄ со средним размером 40 нм, окружённых ZnO оболочкой. Наличие фаз от чистого железа и цинка не наблюдалось.

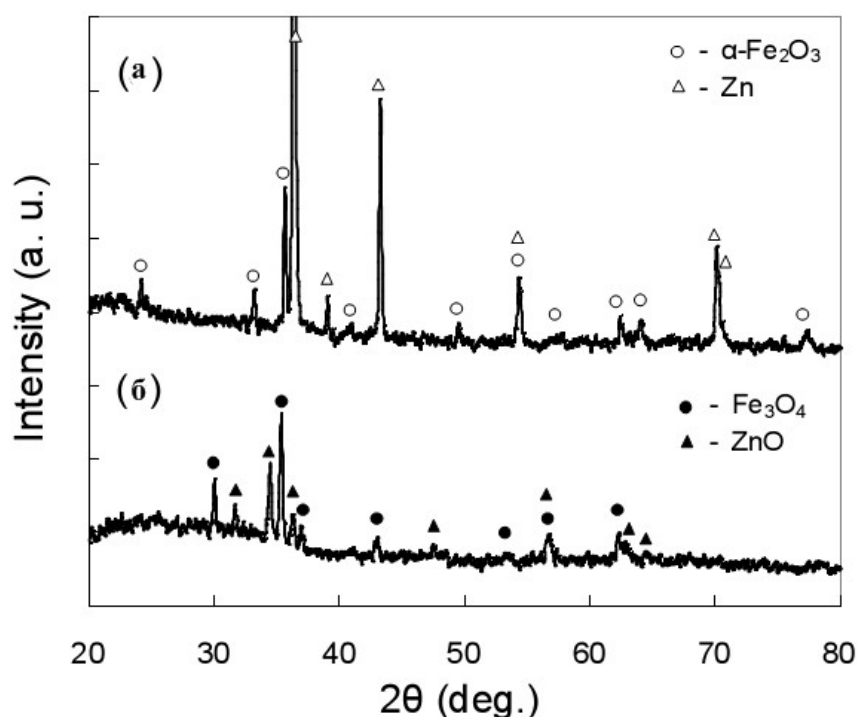


Рисунок 9 Дифрактограмма для исходной тонкопленочной Zn/ Fe₂O₃ системы (а) и дифрактограмма для синтезированной композитной Fe₃O₄ – ZnO пленки (б).

В параграфе 5.5 приведены исследования намагниченности исходной системы Zn/Fe₂O₃ в зависимости от температуры отжига в диапазоне температур от комнатной до 723 К. Измерения намагниченности показали, что температура начала твердофазной

реакции имела значения ~ 510 К. Синтезированная композитная $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnO}$ пленка имела намагниченность ~ 440 э.м.е./см³ (на объём Fe_3O_4 фазы). Данное значение хорошо согласуется с намагниченностью для оксидной фазы Fe_3O_4 массивных образцов.

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

Основные результаты

Была разработана низкотемпературная технология получения In_2O_3 пленок, основанная на термическом испарении чистого индия в низком вакууме до 0.5 Торр и последующем нагреве до 250°C. Определены температура инициирования $T_0 = 180^\circ\text{C}$ и скорость нагрева ($> 1\text{K/сек}$), 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 $1.8 \cdot 10^{-2}$ Ом·см.

Электрическое сопротивление пленок In_2O_3 слабо менялось ($\sim 10\%$) 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 происходят 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.

Были проведены измерения удельного сопротивления, холловской концентрации зарядов носителей и холловской подвижности пленок оксида индия в температурном диапазоне 5 – 272 К. Впервые было установлено, 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.

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 $T_{нач} = 180^{\circ}\text{C}$ с преимущественным формированием Fe и In₂O₃ фаз. При скоростях нагрева выше 20 К/с, реакция проходит в самораспространяющейся моде, в которой фронту реакции предшествует фронт плавления In пленки. Продукты реакции содержат нанокристаллы α -Fe, окружённые In₂O₃ оболочкой.

Впервые были получены тонкие композитные Fe₃O₄ – ZnO пленки, которые обладали намагниченностью ~ 440 э.м.е./см³ (на объём Fe₃O₄ фазы) при комнатной температуре, при помощи твердофазной реакции на основе Fe₂O₃ с Zn. Температура инициирования реакции была $T_{нач} \sim 240^{\circ}\text{C}$.

Список цитируемой литературы

1. Exarhos, G.J. Discovery-based design of transparent conducting oxide films / G.J. Exarhos, X.D. Zhou // *Thin Solid Films*. – 2007. – Т. 515, № 18. – С. 7025-7052.
2. 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. – Т. 52, № 1-3. – С. 49-91.
3. King, P.D.C. Conductivity in transparent oxide semiconductors / P.D.C. King, T.D. Veal // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 2011. – Т. 23, № 33.
4. 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. – Т. 40, № 11. – С. 5406-5441.

5. Granqvist, C.G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review / C.G. Granqvist // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – Т. 91, № 17. – С. 1529-1598.
6. 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. – Т. 10, № 5. – С. 382-388.
7. 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. – Т. 18, № 26. – С. 8216-8223.
8. Bonanni, A. A story of high-temperature ferromagnetism in semiconductors / A. Bonanni, T. Dietl // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Т. 39, № 2. – С. 528-539.
9. Dietl, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides / T. Dietl // *Nature Materials*. – 2010. – Т. 9, № 12. – С. 965-974.
10. Li, Q. Room temperature ferromagnetism in epitaxial In₂O₃ films with embedded nano-sized Fe₃O₄ columns / Q. Li, L. Wei, Y. Xie, T. Zhou, G. Hu, S. Yan, J. Jiao, Y. Chen, G. Liu, L. Mei // *Nanoscale*. – 2013. – Т. 5, № 7. – С. 2713-2717.

Публикации по теме диссертации

Публикации в журналах из перечня ВАК РФ

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. **Tambasov, I.A.** Reversible UV induced metal-semiconductor transition in In₂O₃ 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. – Т. 29, № 8. – С. 082001.
5. 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. – Т. 612. – С. 189-194.
6. 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. – Т. 215. – С. 158-162.

Другие публикации

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 ученых «ВНКСФ-18»/ Красноярск 2012. – с. 232.

2. **И.А. Тамбасов**, В.Г. Мягков. Тонкие пленки In_2O_3 , полученных автоволновой реакцией окисления композитных пленок $\text{In} - \text{In}_2\text{O}_3$. // 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 In_2O_3 , 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 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ пленок. // Тезисы докладов 5 Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» / Иркутск 2012– с. 0-8.

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 In_2O_3 пленок при фотооблучении. // Материалы всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых «ВНКСФ-19»/ Архангельск 2013 – с. 175-176.

7. **И.А. Тамбасов**. Влияния ультрафиолетового облучения и температуры на оптоэлектронные свойства тонких In_2O_3 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 In_2O_3 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 In_2O_3 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ 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.