

16. Barfut Dzh. Vvedenie v fiziku segnetoelektricheskikh yavleniy [Introduction to physics segnetoelektricheskikh of the phenomena]: translation from English. Moscow: Mir, 1970, 352 p.
17. Smolenskiy T.A., Bokov V.A., Kraynik N.N., Pasyukov R.E., Shur M.S. Segnetoelektriki i antisegetoelektriki [Ferroelectrics and anti-ferroelectrics]. Moscow: Nauka, 1979, 476 p.
18. Piralova A. T., Aleshin V.A., Mukhortoe E.M., Dudkevich V.P., Fesenko E.G. Termodinamicheskaya teoriya segnetoelektrikov titanata bariya [Thermodynamic theory of ferroelectrics of barium titanate], *Kristallografiya* [Crystallography], 1986, No. 6 (31), pp. 1175.
19. Krupanidhi S.B., Maffei N., Sayer M. et al. RF planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, *J. Appl. Phys.*, 1983, Vol. 54, No. 11, pp. 6601-6609.
20. Syrov A. Datchiki malykh uskoreniy kompanii Freescale Semiconductor [Sensors of small accelerations of the company Freescale Semiconductor], *Komponenty i tekhnologii* [Components and technologies], 2010, No. 2, pp. 15-20.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Е.А. Рындин.

Петров Виктор Владимирович – Южный федеральный университет; e-mail: vvp2005@inbox.ru; 347922, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; тел.: +78634371624; Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения; профессор.

Каменцев Антон Сергеевич – e-mail: tostanton@yandex.ru; ЦКП «Микросистемной техники и интегральной сенсорики»; техник-проектировщик.

Черепяхин Иван Иванович – e-mail: ivan_cher74@mail.ru; НИИ многопроцессорных вычислительных систем имени академика А.В. Каляева; ведущий инженер.

Коваленко Дмитрий Александрович – e-mail: kovalenko.mitya@yandex.ru; аспирант.

Petrov Viktor Vladimirovich – Southern Fedaral University; e-mail: vvp2005@inbox.ru; 2, Chekhova street, Taganrog, 347922, Russia; phone: +78634371624; Institute of Nanotechnology, electronics, and Equipment Engineering; professor.

Kamentsev Anton Sergeevich – e-mail: tostanton@yandex.ru; CCU “Microsystemic technique and integral sensor technology”; technician-designer.

Cherepakhin Ivan Ivanovich – e-mail: ivan_cher74@mail.ru; Research Institute of Multiprocessor Computation Systems n.a. A.V. Kalyaev; senior engineer.

Kovalenko Dmitry Alexandrovich – e-mail: kovalenko.mitya@yandex.ru; graduate student.

УДК 538.95

DOI 10.18522/2311-3103-2016-10-1927

С.А. Белоусов, А.А. Носов, С.И. Рембеза, Н.Н. Кошелева

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК Zn_2SnO_4 *

Рассмотрен один из перспективных материалов для газовой сенсорики и прозрачной электроники – ортоэтанат цинка (Zn_2SnO_4) – полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 3,4–3,6 эВ со структурой обратной шпинели. Целью работы является синтез пленок Zn_2SnO_4 и исследование их электрофизических свойств. Газочувствительные пленки Zn_2SnO_4 были изготовлены методом ионно-лучевого распыления керамической мишени на стеклянные подложки. Напыление проводилось в атмосфере Ar в течение 300 минут при температуре подложки 80 °С. Свежеприготовленные пленки имеют светло-коричневый цвет. По данным рентгенофазового анализа все напыленные пленки имеют аморфную

* Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования РФ грант № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в сфере научной деятельности.

структуру. Измерение толщины напыленных образцов проводилось на интерференционном микроскопе МИИ-4. Толщина пленок составила 3 мкм. Концентрация и подвижность носителей зарядов измерялась с помощью эффекта Холла в магнитном поле 0,63 Тл. Удельное сопротивление измерялось четырехзондовым методом на автоматизированной установке ВИК-УЭС. В результате проведенной работы были исследованы структура пленок и их электрофизические свойства. Установлено, что аморфная пленка Zn_2SnO_4 с содержанием ZnO и SnO_2 в соотношении 2:1 обладает удовлетворительной прозрачностью и высокой электропроводностью и по своим электрофизическим параметрам может быть использована в качестве прозрачных электропроводящих слоев. Также были проведены исследования газочувствительных свойств пленок Zn_2SnO_4 . После термообработки при 580 °С в течение 6 часов пленка обладает хорошей газовой чувствительностью к спирту. Высокотемпературная электропроводность пленок обусловлена термической ионизацией ловушек в запрещенной зоне Zn_2SnO_4 . Полученные результаты показывают, что пленка Zn_2SnO_4 с содержанием ZnO и SnO_2 в соотношении 2:1 может быть применена в качестве чувствительных элементов газовых датчиков.

Тонкие пленки; ортостаннат цинка; газочувствительные свойства; аморфные пленки; газовый датчик; электрические и оптические свойства.

S.A. Belousov, A.A. Nosov, S.I. Rembeza, N.N. Kosheleva

SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE GAS-SENSITIVE FILMS Zn_2SnO_4

Considered is one of the most promising materials for gas sensor technology and transparent electronics - zinc ortostannat (Zn_2SnO_4) – n-type semiconductor with a band gap of 3.4–3.6 eV with the structure of the inverse spinel. The aim of the work is to synthesize the Zn_2SnO_4 films and study their electrical properties. Gas sensitive Zn_2SnO_4 films were prepared by ion-beam sputtering ceramic target on glass substrates. Sputtering was carried out in Ar atmosphere for 300 minutes and substrate temperature of 80 °C. Freshly films have a light brown color. According to X-ray analysis all the deposited films have an amorphous structure. Measurement of thickness of the deposited samples was carried out on the interference microscope MII-4. The film thickness was 3 microns. The concentration and mobility of charge carriers is measured using Hall effect in an magnetic field of 0.63 Tesla. The resistivity measured by four-probe method on an automated unit VIC-resistivity. As a result, studied was the structure of films and their electrical properties. It is found that the amorphous Zn_2SnO_4 film containing ZnO and SnO_2 in a ratio of 2:1 has satisfactory transparency and high conductivity and its electrophysical parameters can be used as transparent conductive layers. Also, studies of Zn_2SnO_4 films gas sensitive properties have been conducted. After heat treatment at 580 °C for 6 hours the film has good gas sensitivity to alcohol. High electrical conductivity of the films is due to thermal ionization of traps in the band gap Zn_2SnO_4 . The results show that Zn_2SnO_4 film containing ZnO and SnO_2 in a ratio of 2:1 can be used as sensitive elements of the gas sensors.

Thin films; ortostannat zinc; gas sensitive properties; amorphous films; a gas sensor; electrical and optical properties.

Введение. Сенсорика в современном мире является одним из самых прогрессирующих направлений в науке. Возрастает потребность создания химических газовых сенсоров – устройств, преобразующих информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал. Область применения таких газовых датчиков велика. Они применяются в таких областях как: контроль технологических параметров, пожарно-охранная безопасность, вентиляция помещений, безопасность труда и др. [1–5].

Одним из перспективных материалов для газовой сенсорики является ортостаннат цинка (Zn_2SnO_4) [6–8] – полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 3,4–3,6 эВ со структурой обратной шпинели [9–12]. Для Zn_2SnO_4 характерна

высокая подвижность электронов и электрическая проводимость, термодинамическая стабильность и хорошие оптические свойства, по сравнению с простыми оксидами ZnO и SnO₂ [13].

Цель статьи – изготовить пленки Zn₂SnO₄ и исследовать их электрофизические свойства для оценки возможности применения данных пленок в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров, а также в изделиях прозрачной электроники.

Методика эксперимента и результаты. Синтез пленок Zn₂SnO₄ осуществлялся методом ионно-лучевого распыления. Данный метод позволяет производить напыления металлов, диэлектриков, магнитных материалов и ферромагнитных сплавов на металлические и диэлектрические подложки большой площади. Возможность распылять композиты позволяет применять составные мишени, содержащие различный элементный состав [14].

Прямоугольные керамические навески ZnO (23 шт.) и SnO₂ (4 шт.) размером 1 × 7,5 см были сформированы в наборную мишень длиной 27 см и шириной 7,5 см [15]. В качестве подложек для напыления пленок использовались стекла для микропрепаратов размером 2,5 × 7,5 см. Подложки закреплялись параллельно мишени на расстоянии 8 см. Напыление проводилось в атмосфере аргона под давлением 6×10⁻⁴ Торр в течение 300 минут при температуре подложки 80 °С.

Свежеприготовленные пленки имеют светло-коричневый цвет, что указывает на слабое пропускание сине-фиолетовой части оптического спектра. По данным рентгенофазового анализа все напыленные пленки имеют аморфную структуру. Измерение толщины напыленных образцов проводилось на интерференционном микроскопе МИИ-4. Толщина пленок составила 3 мкм.

Элементный состав образцов анализировался с помощью микроанализатора JEOL JXA – 840 методом энергодисперсионного анализа вторичных электронов. Анализ элементного состава напыленных образцов (рис. 1) показал, что распределение элементов Sn и Zn по всем образцам составило от 16 до 1 ат. % для олова и от 29,7 до 48,9 ат. % для Zn. На рис. 1 в нижней части расположена схема размещения навесок ZnO и SnO₂ в мишени, в верхней – расположение образцов и их угловых фрагментов для анализа.

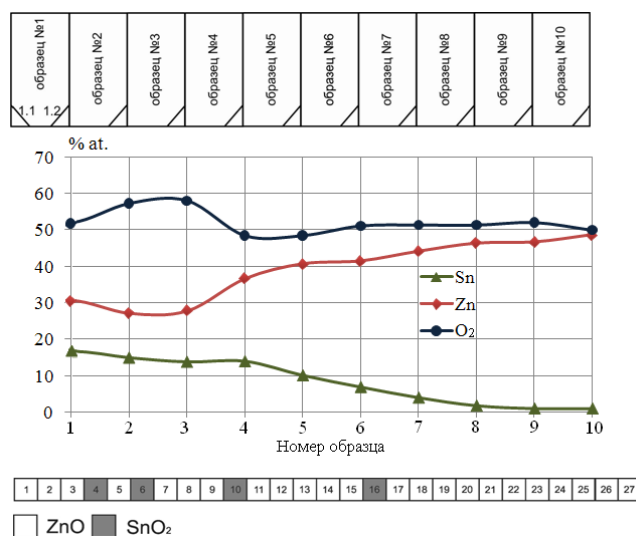


Рис. 1. Элементный состав напыленных пленок

Из набора синтезированных образцов для исследований был выбран образец №5 с содержанием цинка 35–40 % ат и содержанием олова 10–15 % ат. Количество Zn и Sn в образце №5 соответствовало количеству ZnO и SnO₂ в соотношении примерно как ~ 2 : 1 (70 % : 30 %).

Концентрация и подвижность носителей зарядов измерялась с помощью эффекта Холла в магнитном поле 0,63 Тл. Концентрация электронов в пленке Zn₂SnO₄ №5 составила $n = 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а подвижность – $\mu = 18 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Удельное сопротивление измерялось четырехзондовым методом на автоматизированной установке ВИК-УЭС. Удельное сопротивление пленки при комнатной температуре составило 0,39 Ом·см. Электрофизические свойства данной аморфной пленки позволяют применять её в качестве прозрачных токопроводящих покрытий.

Поверхность пленок сканировалась на атомно-силовом микроскопе FemtoScan-001. Аморфные пленки обычно имеют небольшую шероховатость, что подтверждает рис. 2,а, на котором приведен рельеф пленки Zn₂SnO₄ №5. Шероховатость не превышает 5 нм. После отжига пленки при 580 °С в течение 6 часов рельеф поверхности изменился (рис. 2,б), увеличилась шероховатость до 12 нм и плотность дефектов.

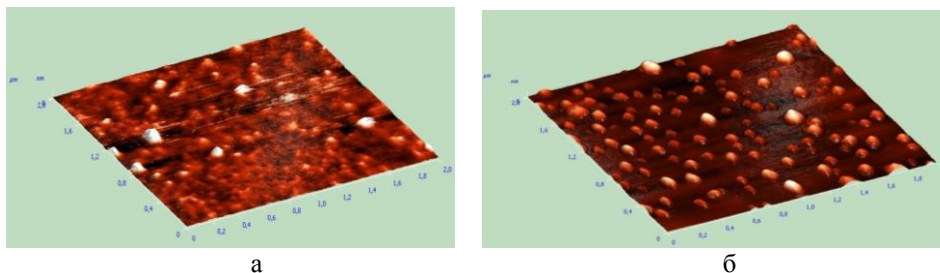


Рис. 2. Рельеф пленки Zn₂SnO₄ №5: (а) до отжига; (б) после отжига 6 ч. 580 °С

Для кристаллизации пленки Zn₂SnO₄ №5 её отжигали при температуре 580 °С в течение 6 часов на воздухе в горизонтальной печи. Температура отжига выбрана с учетом температуры кристаллизации оксида цинка (575 °С) [16] и ограничений из-за размягчения стеклянных подложек. После термообработки удельное сопротивление пленки увеличилось и при комнатной температуре составило около 0,6 Ом·см.

Степень кристаллизации образцов и их фазовый состав контролировались методом рентгеновской дифракции на спектрометре Bruker 2D Phaser. Рентгеновский спектр образца №5 приведен на рис. 3. Из рисунка видно, что образец содержит кристаллическую фазу Zn₂SnO₄. Ранее нами было установлено, что для получения преобладающей фазы Zn₂SnO₄ необходимо выбирать именно соотношение компонентов ZnO и SnO₂ как 2:1 [17].

Оптические свойства синтезированных аморфных пленок оценивались с точки зрения их прозрачности в видимом диапазоне света и значений ширины запрещенной зоны с помощью двухлучевого спектрофотометра видимого диапазона СПЕКС СПП-715М. После отжига образец Zn₂SnO₄ №5 посветлел и стал более прозрачным. На рис. 4,а приведены спектры пропускания до отжига и после отжига при T = 580 °С в течение 6 часов.

Из интерференционной части спектра пропускания (рис. 4,а) можно вычислить величину коэффициента преломления пленки (n) в видимом диапазоне [18]. Значение n для образца №5 после термообработки составило 2.53. Знание величины коэффициента преломления пленок важно для оценки возможности их использования в качестве просветляющих покрытий.

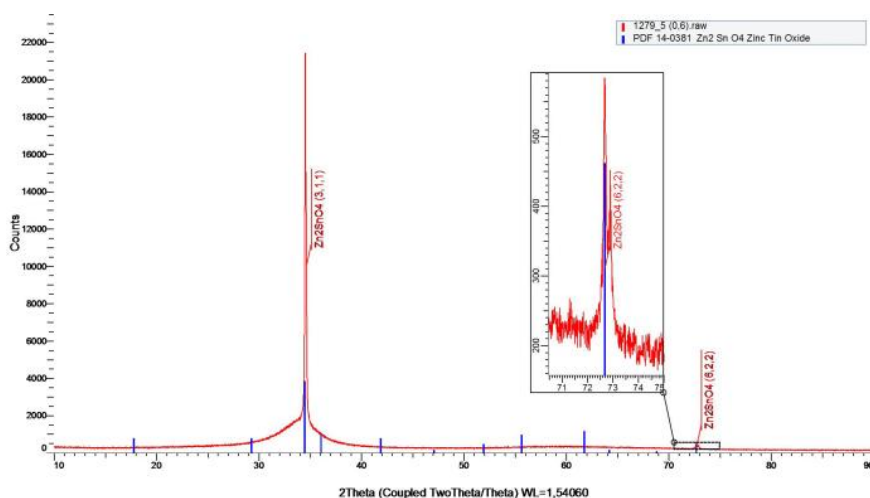


Рис. 3. XRD анализ образца № 5 с соотношением ZnO и SnO₂ как 2:1 после отжига при T = 580 °C в течение 6 часов

Перестроение спектра пропускания в спектр поглощения для прямых оптических переходов приведено на рис. 4,б. По данному спектру можно оценить величину ширины запрещенной зоны. Для пленки Zn₂SnO₄ №5 она составила 3,2 эВ. Данное экспериментальное значение ширины запрещенной зоны меньше по сравнению с монокристаллом (3,6 эВ), что может быть следствием нестехиометричности состава за счет избытка вакансий кислорода.

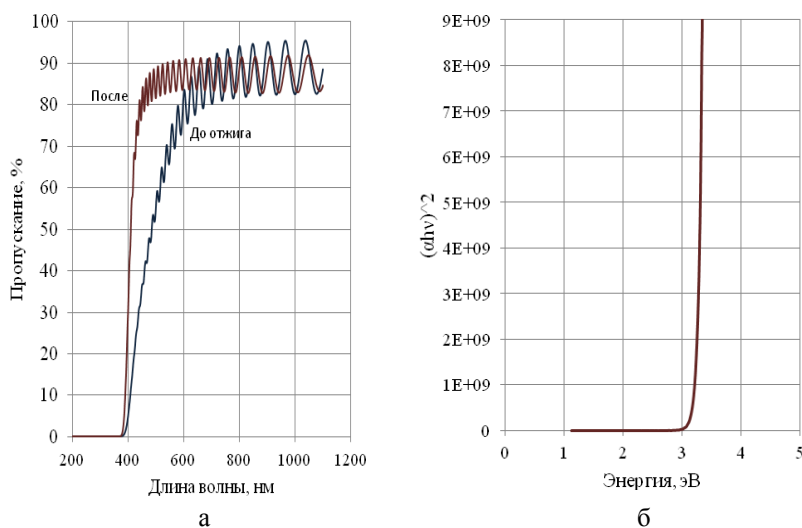


Рис. 4. Оптические свойства пленки Zn₂SnO₄ №5: а – спектры пропускания до отжига и после отжига (6 ч. 580 °C); б – спектр поглощения в координатах $(ahv)^2 = f(hv)$

На специализированной установке была снята температурная зависимость и газовая чувствительность пленки Zn₂SnO₄ №5. Измерения проводились в паре этилового спирта с концентрацией 3000 ppm.

Температурная зависимость слоевой проводимости характеризуется экспоненциальным ростом с увеличением температуры и двумя значениями энергии активации: (0,33–0,34) эВ от 220 до 310 °С и 0,6 эВ вблизи температуры 400 °С в соответствии с рис. 5. Указанные значения энергий активации примесей могут быть обусловлены температурной ионизацией спектра ловушек, расположенных в интервале (0–0,5) эВ от дна зоны проводимости соединения Zn_2SnO_4 [19].

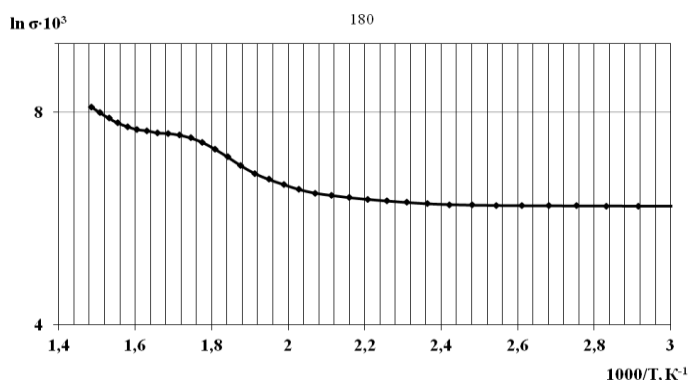


Рис. 5. Температурная зависимость сопротивления образца Zn_2SnO_4 №5 в координатах $\ln R = f(1000/T)$

Как видно из рис. 5 на температурной зависимости $\sigma = f(1000/T)$ образца №5 в области от 250 до 350 °С наблюдается характерный излом, существующий в газосенсорных металлооксидных пленках и обусловленный перезарядкой адсорбированных из воздуха ионов кислорода [20]. Обычно такие пленки обладают газовой чувствительностью в этой области температур. Действительно, пленка показала высокую газовую чувствительность к спирту на уровне 7,5 ед. при температуре 340 °С, график представлен на рис. 6.

Заключение. В ходе проведенных исследований экспериментально установлено, что аморфная пленка Zn_2SnO_4 №5 с содержанием ZnO и SnO₂ в соотношении 2:1 обладает удовлетворительной прозрачностью и высокой электропроводностью. По своим электрофизическим параметрам пленка может быть использована в качестве прозрачных электропроводящих слоев.

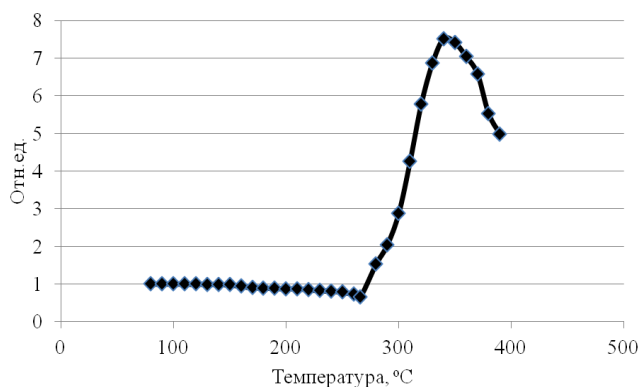


Рис. 6. Газовая чувствительность образца Zn_2SnO_4 №5

Установлено, что высокотемпературная электропроводность пленок обусловлена термической ионизацией ловушек в запрещенной зоне Zn_2SnO_4 . После термообработки при $580\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов пленка обладает хорошей газовой чувствительностью к спирту, что дает возможность применения её в качестве чувствительных элементов газовых датчиков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Simon I., Barsan N., Bauer M., Weimar U.* Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance // *Sens. Actuators B.* – 2001. – Vol. 73. – P. 1-26.
2. *Gopel W.* Solid state chemical sensors: atomistic models and research trends // *Sensors and Actuators.* – 1989. – Vol. 16. – P. 167-193.
3. *Антоненко В., Васильев А., Олихов И.* Раннее обнаружение пожара: полупроводниковые газовые сенсоры // *Электроника: НТБ.* – 2001. – № 4. – С. 48-51.
4. *Heilig A., Barsan N., Weimar U., Gopel W.* Selectivity enhancement of SnO_2 gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures // *Sens. Actuators B.* – 1999. – Vol. 58. – P. 302-309.
5. *Воробьев Д. М.* Получение и диагностика наноматериалов на основе металлооксидов, химически осажденных из паровой фазы // *Молодой ученый.* – 2013. – № 3. – С. 40-44.
6. *Yu J.H., Choi G.M.* Selective CO Gas Detection of Zn_2SnO_4 Gas Sensor // *J. of Electroceramics.* – 2002. – Vol. 8. – P. 249-255.
7. *Yu J.H., Choi G.M.* Current-voltage characteristics and selective CO detection of Zn_2SnO_4 and ZnO/Zn_2SnO_4 , SnO_2/Zn_2SnO_4 layered-type sensors // *Sensors and Actuators B.* – 2001. – Vol. 72. – P. 141-148.
8. *Pang C. et al.* Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn_2SnO_4 nanowires // *Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 21. – P. 706-709.
9. *Wang C., Wang X., Zhao J., Mai B., Sheng G., Peng P., Fu J.* Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn_2SnO_4 // *J. of Materials Science.* – 2002. – Vol. 37. – P. 2989-2996.
10. *Seul Oh L. et al.* Zn_2SnO_4 -based photoelectrodes for organolead halide perovskite solar cells // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 22991-22994.
11. *Shen X. et al.* Phase transition of Zn_2SnO_4 nanowires under high pressure // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – P. 523-527.
12. *Alpuche-Aviles M.A., Wu Y.* Photoelectrochemical study of the band structure of Zn_2SnO_4 prepared by the hydrothermal method // *Journal of American chemical society.* – 2009. – Vol. 131. – P. 3216-3224.
13. *Fouad O.A., Glaspell G.* Growth and characterization of ZnO, SnO_2 and ZnO – SnO_2 nanostructures from the vapor phase // *Journal of European ceramic society.* – 2005. – Vol. 59. – P. 341-344.
14. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В.* Новые направления физического материаловедения: учеб. пособие. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 360 с.
15. *Rembeza S.I., Kosheleva N.N., Rembeza E.S., Svistova T.V., Plotnikova E.Ju., Suvaci E., Ozel E., Tuncolu G., Aciksari C.* Synthesis of multi-component metal oxide films of various compositions $(SnO_2)_x(ZnO)_{1-x}$ ($x=1-0.5$) // *Fizika i tehnika poluprovodnikov.* – 2014. – Vol. 48, No. 8. – P. 1147-1151.
16. *Abdulaziz, A., Sh. Al-Shahrani,* Preparation and characterisation of ceramic and thin film Zn_2SnO_4 // *E-Theses Diorham Uni.* – 1993. – Vol. 32. – P. 467-471.
17. *Белюсов С.А., Кошелева Н.Н., Носов А.А., Меньшикова Т.Г., Рембеза С.И.* Структура, электрические и оптические свойства пленок $(SnO_2)_x \cdot (ZnO)_{1-x}$ для $x = 0,3; 0,5$ // *Вестник Воронежского государственного технического университета.* – 2016. – Т. 12, № 3. – С. 82-85.
18. *Рембеза С.И., Синельников Б.М., Рембеза Е.С., Каргин Н.И.* Физические методы исследования материалов твердотельной электроники. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2002. – 432 с.
19. *Govindappa C.K., Venkatarangaiah V.T., Abd Hamid S.B.* Electrochemical generation of cubic shaped nano Zn_2SnO_4 photocatalysts // *Nano-micro Letters.* – 2013. – Vol. 5, No. 2. – P. 101-110.
20. *Румянцева М.Н., Макеева Е.А., Гаськов А.М.* Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности // *Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева).* – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 122-129.

REFERENCES

1. Simon I., Barsan N., Bauer M., Weimar U. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance, *Sens. Actuators B*, 2001, Vol. 73, pp. 1-26.
2. Gopel W. Solid state chemical sensors: atomistic models and research trends, *Sensors and Actuators*, 1989, Vol. 16, pp. 167-193.
3. Antonenko V., Vasil'ev A., Olikhov I. Rannee obnaruzhenie pozhara: poluprovodnikovye gazovye senzory [Early fire detection: semiconductor gas sensors], *Elektronika: NTB* [Electronics: NTB], 2001, No. 4, pp. 48-51.
4. Heilig A., Barsan N., Weimar U., Gopel W. Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures, *Sens. Actuators B*, 1999, Vol. 58, pp. 302-309.
5. Vorob'ev D. M. Poluchenie i diagnostika nanomaterialov na osnove metallooksidov, khimicheski osazhdennykh iz parovoy fazy [Obtaining and diagnostics based on metal oxides nanomaterials, chemical vapor deposition], *Molodoy uchenyy* [A young scientist], 2013, No. 3, pp. 40-44.
6. Yu J.H., Choi G.M. Selective CO Gas Detection of Zn₂SnO₄ Gas Sensor, *J. of Electroceramics*, 2002, Vol. 8, pp. 249-255.
7. Yu J.H., Choi G.M. Current-voltage characteristics and selective CO detection of Zn₂SnO₄ and ZnO/Zn₂SnO₄, SnO₂/Zn₂SnO₄ layered-type sensors, *Sensors and Actuators B*, 2001, Vol. 72, pp. 141-148.
8. Pang C. et al. Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn₂SnO₄ nanowires, *Nanotechnology*, 2010, Vol. 21, pp. 706-709.
9. Wang C., Wang X., Zhao J., Mai B., Sheng G., Peng P., Fu J. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn₂SnO₄, *J. of Materials Science*, 2002, Vol. 37, pp. 2989-2996.
10. Seul Oh L. et al. Zn₂SnO₄-based photoelectrodes for organolead halide perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. C*, 2014, Vol. 118, pp. 22991-22994.
11. Shen X. et al. Phase transition of Zn₂SnO₄ nanowires under high pressure, *J. Appl. Phys.*, 2009, Vol. 106, pp. 523-527.
12. Alpuche-Aviles M.A., Wu Y. Photoelectrochemical study of the band structure of Zn₂SnO₄ prepared by the hydrothermal method, *Journal of American chemical society*, 2009, Vol. 131, pp. 3216-3224.
13. Fouad O.A., Glaspell G. Growth and characterization of ZnO, SnO₂ and ZnO – SnO₂ nanostructures from the vapor phase, *Journal of European ceramic society*, 2005, Vol. 59, pp. 341-344.
14. Zolotukhin I.V., Kalinin Yu.E., Stogney O.V. Novye napravleniya fizicheskogo materialovedeniya: ucheb. posobie [New Directions physical materials: Textbook manual]. Voronezh: Izd-vo Voronezh. gos. un-ta, 2000, 360 p.
15. Rembeza S.I., Kosheleva N.N., Rembeza E.S., Svistova T.V., Plotnikova E.Ju., Suvaci E., Ozel E., Tuncolu G., Aciksari C. Synthesis of multi-component metal oxide films of various compositions (SnO₂)_x(ZnO)_{1-x} (x=1-0.5), *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2014, Vol. 48, No. 8, pp. 1147-1151.
16. Abdulaziz, A., Sh. Al-Shahrani, Preparation and characterisation of ceramic and thin film Zn₂SnO₄, *E-Theses Diorham Uni.*, 1993, Vol. 32, pp. 467-471.
17. Belousov S.A., Kosheleva N.N., Nosov A.A., Men'shikova T.G., Rembeza S.I. Struktura, elektricheskie i opticheskie svoystva plenok (SnO₂)_x · (ZnO)_{1-x} dlya kh = 0,3; 0,5 [The structure, electrical and optical properties of the films (SnO₂)_x · (ZnO)_{1-x} for x = 0.3; 0.5], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Voronezh State Technical University], 2016, Vol. 12, No. 3, pp. 82-85.
18. Rembeza S.I., Sinel'nikov B.M., Rembeza E.S., Kargin N.I. Fizicheskie metody issle-dovaniya materialov tverdotel'noy elektroniki [Physical methods of materials research of solid-state electronics]. Stavropol': SevKavGTU, 2002, 432 p.
19. Govindappa C.K., Venkatarangaiah V.T., Abd Hamid S.B. Electrochemical generation of cubic shaped nano Zn₂SnO₄ photocatalysts, *Nano-micro Letters*, 2013, Vol. 5, No. 2, pp. 101-110.
20. Rumyantseva M.N., Makeeva E.A., Gas'kov A.M. Vliyanie mikrostruktury poluprovodnikovykh sensorykh materialov na khemosorbtsiyu kisloroda na ikh poverkhnosti [Influence of microstructure on the semiconductor sensor materials oxygen chemisorption on the surface], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal (ZhRKhO im. D.I. Mendeleeva)* [Russian Chemical Journal (ZHRHO them. Mendeleev)], 2008, Vol. 52, No. 2, pp. 122-129.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Б.Г. Коноплев.

Белоусов Сергей Алексеевич – Воронежский государственный технический университет; e-mail: heroy777@mail.ru; 394000, г. Воронеж, Московский проспект, 14; тел.: 89507652116; кафедра полупроводниковой электроники и нанoeлектроники; аспирант.

Носов Андрей Андреевич – e-mail: sir.baters@yandex.ru; кафедра полупроводниковой электроники и нанoeлектроники; аспирант.

Рембеза Станислав Иванович – e-mail: rembeza@yandex.ru; кафедра полупроводниковой электроники и нанoeлектроники; д.ф.-м.н.; профессор.

Кoшелева Наталья Николаевна – e-mail: vstu-ppе@mail.ru; кафедра полупроводниковой электроники и нанoeлектроники; к.т.н.; доцент.

Belousov Sergey Alekseevich – Voronezh State Technical University; e-mail: heroy777@mail.ru; 14, Moscow Avenue, Voronezh, 394000, Russia; phone: +79507652116; the department of semiconductor electronics and nanoelectronics; postgraduate student.

Nosov Andrey Andreevich – e-mail: sir.baters@yandex.ru; the department of semiconductor electronics and nanoelectronics; postgraduate student.

Rembeza Stanislav Ivanovich – e-mail: rembeza@yandex.ru; the department of semiconductor electronics and nanoelectronics; dr. of phys.-math. sc.; professor.

Kosheleva Natalia Nicolaevna – e-mail: vstu-ppе@mail.ru; the department of semiconductor electronics and nanoelectronics; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК 621.38-022.532

DOI 10.18522/2311-3103-2016-10-2740

В.А. Смирнов

НАНОЛИТОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА*

Представлены результаты исследования режимов формирования оксидных наноразмерных структур на поверхности тонкой пленки титана при проведении локального анодного окисления. Представлены результаты формирования макетов элемента резистивной памяти на основе мемристорных структур и элементов нанoeлектроники на основе наноразмерных каналов проводимости методом локального анодного окисления на поверхности тонкой пленки титана. Исследовано влияние основных управляющих параметров процесса ЛАО на геометрические размеры оксидных наноразмерных структур, сформированных на поверхности тонкой пленки титана. Исследовано влияние амплитуды и длительности импульсов напряжения при ЛАО, а также относительной влажности на высоту и диаметр ОНС титана. Показано, что при повышении относительной влажности от 50 ± 1 % до 90 ± 1 % происходило уменьшение амплитуды напряжения процесса формирования ОНС методом ЛАО от 6 до 5,5 В, а также увеличение высоты ОНС титана от $1,3 \pm 0,2$ до $3,5 \pm 0,8$ нм и диаметра от $35,4 \pm 1,8$ до $42,5 \pm 2,9$ нм, соответственно. При увеличении длительности импульсов напряжения от 10 до 1000 мс происходит увеличение высоты ОНС от $1,38 \pm 0,19$ до $3,78 \pm 0,45$ нм. Показано, что оксидные наноразмерные структуры титана, сформированные методом ЛАО, обладают мемристорным эффектом, равномерным в пределах структуры макета элемента резистивной памяти. При приложении отрицательного напряжения 5 В, структура переключалась в состояние с “высоким” сопротивлением $1,4 \pm 0,4 \times 10^9$ Ом, а при приложении положительного напряжения 5 В структура переключалась в состояние с “низким” сопротивлением $2,3 \pm 1,1 \times 10^8$ Ом. Представлены

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-14023 офи_м. Результаты получены с использованием оборудования Научно-образовательного центра "Нанотехнологии" Южного Федерального Университета.