

Influence of silicon impurity on the structure and physical properties of Sn-Si-O films

S. I. Rembeza^{†,1}, N. N. Kosheleva¹, E. S. Rembeza², T. V. Svistova¹, A. A. Vinokurov¹

[†]rembeza@yandex.ru

¹Voronezh State Technical University, 84 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh, 394006, Russia

²Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., Voronezh, 394018, Russia

Silicon-doped tin dioxide (Sn-Si-O) films were prepared by HF reactive ion-beam sputtering of a composite tin metal target in a controlled atmosphere of Ar and O₂. The use of a tin metal target with nonuniformly distributed quartz inserts made it possible to prepare a set of samples with a silicon impurity content of 0.5 to 4 at.% in one sputtering process. The elemental composition of the samples was determined, phase analysis was performed, and the dependence of the surface morphology of SnO₂ on the content of silicon impurities was established. It has been shown that an increase in the Si concentration in the Sn-Si-O samples leads to a decrease in the grain size of polycrystals down to a value of about 5 nm, which is confirmed by the data of XRD and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The effect of a silicon impurity in SnO₂ films on the optical properties of the films and the band gap, as well as on the concentration and mobility of charge carriers, has been studied. The films have a high transparency coefficient (over 70%) in the visible region of the spectrum. The light transmission threshold lies in the region of 300 – 400 nm. When measuring the gas sensitivity of doped SnO₂ films, the influence of the grain size on the gas sensor properties of the films was established and a size effect was found, which consists in a decrease in the temperature of the maximum gas sensitivity of the films with a decrease in the grain size and with an increase in the ratio of the number of atoms on the grain surface to their number in the bulk. Silicon doping of SnO₂ films allows one to control the grain size of polycrystals and improve the metrological parameters of gas sensor elements based on SnO₂.

Keywords: reactive ion beam sputtering, SnO₂ films, silicon impurity, structure and phase composition, morphology and grain size, optical and electrical properties, gas sensitivity.

УДК: 538.975

Влияние примеси кремния на структуру и физические свойства пленок Sn-Si-O

Рембеца С. И.^{†,1}, Кошелева Н. Н.¹, Рембеца Е. С.², Свистова Т. В.¹, Винокуров А. А.¹

¹Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018, Россия

Пленки диоксида олова с добавкой кремния (Sn-Si-O) изготавливались методом ВЧ реактивного ионно-лучевого распыления составной металлической оловянной мишени в контролируемой атмосфере Ar и O₂. Использование мишени из металлического олова с неравномерно распределенными вставками кварца позволило изготовить в одном процессе распыления набор образцов с содержанием примеси кремния от 0.5 до 4 ат.%. Определен элементный состав образцов, выполнен фазовый анализ и установлена зависимость морфологии поверхности SnO₂ от содержания примеси кремния. Показано, что увеличение концентрации Si в образцах Sn-Si-O приводит к уменьшению размеров зерен поликристаллов вплоть до величины порядка 5 нм, что подтверждено данными РФА, а также просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). Исследовано влияние примеси кремния в пленках SnO₂ на оптические свойства пленок и ширину запрещенной зоны, а также на концентрацию и подвижность носителей зарядов. Пленки имеют высокий коэффициент прозрачности (более 70%) в видимой области спектра. Порог пропускания света лежит в области 300 – 400 нм. При измерении газовой чувствительности легированных пленок SnO₂ установлено влияние размеров зерен на газосенсорные свойства пленок и обнаружен размерный эффект, заключающийся в снижении температуры максимальной газовой чувствительности пленок.

при уменьшении размеров зерен и при возрастании отношения числа атомов на поверхности зерна к их числу в объеме. Легирование кремнием пленок SnO_2 позволяет регулировать размеры зерен поликристаллов и улучшить метрологические параметры газосенсорных элементов на основе SnO_2 .

Ключевые слова: реактивное ионно-лучевое распыление, пленки SnO_2 , примесь кремния, структура и фазовый состав, морфология и размер зерен, оптические и электрические свойства, газовая чувствительность.

1. Введение

Диоксид олова является полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны около 3 эВ [1]. Пленки SnO_2 прозрачны в видимом диапазоне спектра и широко используются в качестве просветляющих оптических покрытий [2], оптических окон в солнечных элементах [3], в изделиях прозрачной электроники [4], а также в газовой сенсорике [5]. Функционирование резистивных датчиков газов основано на изменении поверхностного сопротивления сенсора в результате физической адсорбции молекул газа поверхностными состояниями полупроводника [6]. Механизм и величина газовой чувствительности зависят от соотношения размеров зерен поликристалла и дебаевской длины экранирования, определяемой концентрацией свободных носителей заряда в образце [7]. Добавка примеси кремния из мишени SiO_2 в пленку SnO_2 при кристаллизации последней может привести к уменьшению размеров зерен и к улучшению газосенсорных свойств SnO_2 .

Цель данной работы — исследовать влияние примеси кремния на структуру, морфологию и размеры зерен пленок SnO_2 , а также изучить влияние структурных и физических свойств пленок SnO_2 на их отклик к различным газам.

2. Образцы и методика эксперимента

Для металлической сплавной мишени размером $28 \times 8 \text{ см}^2$ использовалось олово чистотой 99.98, а для составной мишени были взяты 5 полосок кварца шириной 9 мм и толщиной 2 мм. Кварцевые полоски закреплялись на поверхности оловянной мишени с переменным шагом [8].

Высокочастотное ионно-лучевое реактивное распыление составной мишени на стеклянные подложки осуществлялось в атмосфере аргона и кислорода, в соотношении давлений 1:1 в течение 1 часа. Вдоль держателя стеклянных подложек через каждые 1.5 см размещались ситалловые маркеры (15 шт.) для контроля элементного состава синтезированных пленок. Элементный состав образцов определялся методом энергодисперсионного анализа вторичных электронов на приставке INCA X-MAX к электронному микроскопу JXA-840.

Фазовый состав образцов исследовался методом дифракции рентгеновских лучей на установке Bruker D2 Phaser с обработкой результатов программными средствами Bruker DIFFRAC EVA 3.0 с использованием базы данных ICDD PDF 2012.

Отжиг пленок SnO_2 проводился на воздухе в печи при температуре 500°C . Температура отжига должна превышать температуру максимальной газовой чувствительности пленок SnO_2 . Для контроля электросопротив-

ления образцов в процессе отжига использовался 4-зондовый метод и автоматизированная установка ВИК-УЭС. Морфология поверхности отожженных пленок изучалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) FemtoScan-001 в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Определение размеров зерен поликристалла диоксида олова с добавкой Si выполнялось с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого расширения (HRTEM) на микроскопе H-800 Philips Tecnai F30 со специальной подготовкой образцов пленок SnO_2 на кремневых подложках механическим и ионным утонением.

Оптические свойства образцов исследовались на двухлучевом спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М в диапазоне длин волн 300–1200 нм. Подвижность и концентрация носителей заряда определялись с помощью эффекта Холла по методу Ван дер Пау в магнитном поле 0.63 Тл. Толщина синтезированных пленок Sn-Si-O контролировалась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Газовая чувствительность (S) определялась по величине относительного изменения сопротивления пленки на воздухе R_B к сопротивлению пленки в атмосфере газа R_T при определенной концентрации газа в воздухе: $S = R_B / R_T$ [9].

3. Структура и морфология пленок Sn-Si-O

На основе результатов элементного анализа пленок Sn-Si-O для экспериментальных исследований были выбраны 5 образцов с содержанием Si от 0.5 до 3.9 ат. % и обозначены как SSO-0.5 (0.5 ат. % Si), SSO-1 (1 ат. % Si), SSO-2 (2 ат. % Si), SSO-3 (3 ат. % Si), SSO-4 (4 ат. % Si).

Данные рентгеновского микроанализа приведены в Табл. 1. Обнаружено, что концентрация кремния (C_{Si}) изменяется от 0.55 до 3.9 ат. % вдоль расположения образцов на длине 25 см. Для дальнейших исследований все образцы были разбиты на пять групп с обозначениями SSO-0.5, SSO-1, SSO-2, SSO-3, SSO-4.

В первой строке Табл. 1 приведены номера ситалловых маркеров, используемых для контроля содержания кремния в образцах (C_{Si} , % — вторая строка). В третьей строке приведена маркировка исследуемых образцов в соответствии с процентным содержанием примеси кремния. В четвертой строке записаны оценочные значения размеров зерен SnO_2 (D), вычисленные из дифрактограмм. В пятой строке указаны параметры рельефа пленок SnO_2 (в нм), полученные из атомно-силовой микроскопии AFM. В шестой строке для пленки SSO-3 содержится величина зерна в нм, найденная из HRTEM-изображения пленки SnO_2 на просвет. В седьмой строке — значения диэлектрической проницаемости (ϵ), рассчитанные из оптических спектров. В восьмой строке находятся данные о концентрации электронов (n , см^{-3}),

в девятой строке записаны значения подвижности электронов (μ , $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), полученные из эффекта Холла. В десятой строке — рассчитанные величины удвоенной дебаевской длины экранирования ($2L_D$, нм).

Толщина пленок изменялась от 1.2 до 1 мкм по мере увеличения концентрации кремния, возможно из-за меньшей скорости распыления кварца по сравнению с металлическим оловом.

Сразу после напыления все пленки Sn-Si-O по данным рентгеновской спектроскопии имеют аморфную структуру. Электросопротивление аморфных пленок Sn-Si-O было очень велико и четырехзондовым методом воспроизводимо не измерялось. Для кристаллизации пленок Sn-Si-O выполнялся изотермический отжиг на воздухе при температуре 500°C в течение 4 часов с контролем электросопротивления образцов через каждые 0.5 часа до полной стабилизации сопротивления. Через 0.5 часа после начала отжига электросопротивление всех пленок начало промеряться. На Рис. 1 приведены графики изменения относительного ($R_t/R_{0.5}$) поверхностного сопротивления исследуемых образ-

цов в процессе изотермического отжига. Параметр R_t характеризует значения текущего электросопротивления, а $R_{0.5}$ — значение сопротивления через 0.5 часа после начала отжига. Стабилизация электросопротивления соответствует времени завершения процесса кристаллизации пленок.

Установлено, что стабилизация электросопротивления всех образцов наступает через 2 часа в результате отжига при 500°C. Все дальнейшие исследования выполнялись на кристаллизованных образцах, отожженных в течение 4 часов при 500°C.

На Рис. 2 приведены дифрактограммы пленок Sn-Si-O после отжига в течение 4 часов при температуре 500°C. Установлено, что в зависимости от концентрации Si в пленках SnO_2 размеры зерен изменяются от 31.1 нм (SSO-0.5) до 5.4 нм (SSO-3). Пленки SnO_2 , содержащие наибольшее количество Si (3% и 4%) после изотермического отжига при 500°C кристаллизованы не полностью. Оценка размеров кристаллитов проводилась по формуле Шеррера $D = K\lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, где D — средний размер кристаллов, K — безразмерный коэффициент формы

Табл. 1. Параметры и маркировка образцов Sn-Si-O.

Table 1. Parameters and marking of samples Sn-Si-O.

1	№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2	C_{Si} , %	3.94	3.98	3.86	3.60	3.27	2.86	2.4	1.94	1.51	1.11	0.80	0.59	0.58	0.57	0.55
3	N	SSO-4			SSO-3			SSO-2			SSO-1			SSO-0.5		
4	D , нм D , nm	-			5.4			12.5			26			31.1		
5	ACM, нм AFM, nm	5 ± 2			5 ± 1						6 ± 2			10 ± 2		
6	HRTEM, нм HRTEM, nm	-			5 ± 1			-			-			-		
7	ε	-			13.2			12.8			10.7			7.9		
8	n , cm^{-3} n , cm^{-3}	$5 \cdot 10^{15}$			$5 \cdot 10^{17}$			$5 \cdot 10^{18}$			$2 \cdot 10^{19}$			$5 \cdot 10^{19}$		
9	μ , $\text{cm}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ μ , $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$	90			12			5			5			5		
10	$2L_D$, нм $2L_D$, nm	-			44			31			8.9			3.4		

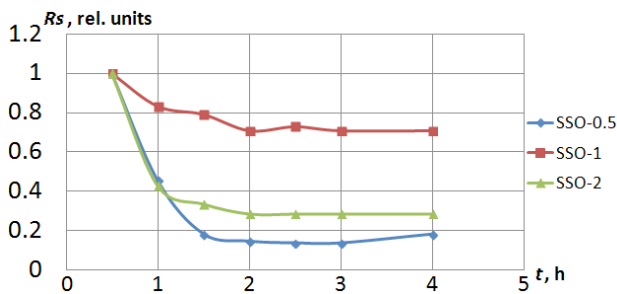


Рис. 1. (Color online) Изменение относительного $R_t/R_{0.5}$ поверхностного сопротивления пленок после отжига на воздухе при $T = 500^\circ\text{C}$.

Fig. 1. (Color online) The change in the relative $R_t/R_{0.5}$ surface resistance of the films after annealing at air, $T = 500^\circ\text{C}$.

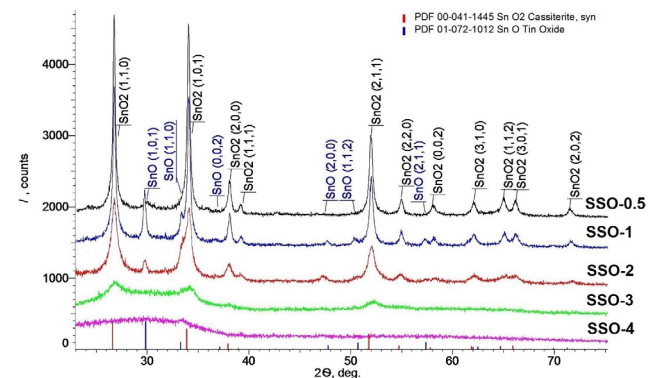


Рис. 2. (Color online) Дифрактограммы Sn-Si-O после отжига в течение 4 часов при температуре 500°C.

Fig. 2. (Color online) Diffraction patterns of Sn-Si-O after annealing for 4 hours at a temperature of 500°C.

частиц (постоянная Шеррера), λ — длина волны рентгеновского излучения, β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах), θ — угол дифракции (брегговский угол).

Из данных рентгеновской спектроскопии синтезированных пленок SnO_2 следует, что в результате кристаллизации преобладающей фазой в пленках Sn-Si-O является SnO_2 с тетрагональной решеткой типа рутила. Согласно справочным данным SnO характеризуется тетрагональной решеткой $P42/mnm$ с параметрами $a=0.38$ нм и $c=0.484$ нм, а SnO_2 — тетрагональной решеткой $P4/nmm$ с $a=0.474$ нм и $c=0.319 \pm 0.001$ нм. Параметры решеток SnO и SnO_2 , рассчитанные из дифрактограмм, практически не зависят от содержания кремния, а их значения составили: $a=0.38 \pm 0.001$ нм и $c=0.487 \pm 0.001$ нм для SnO и $a=4.71 \pm 0.001$ нм и $c=0.317 \pm 0.001$ нм для SnO_2 .

При малых содержаниях кремния (<3 ат.%) в пленках кроме фазы SnO_2 наблюдается фаза SnO . Вплоть до концентраций Si 4 ат.% отдельных фаз Si или SiO_2 в рентгеновских спектрах обнаружено не было. Возможно, кремний, являясь изовалентной примесью по отношению к олову, замещает Sn в кристаллической решетке SnO_2 , либо двуокись кремния находится в пленке SnO_2 в аморфном состоянии.

Для выяснения влияния примеси Si на структуру пленок SnO_2 были получены АСМ-изображения морфологии поверхности Sn-Si-O пленок после 4 часов отжига при 500°C . Из эксперимента следует, что рельеф поверхности пленок Sn-Si-O уменьшается по мере увеличения концентрации примеси Si : например, от (10 ± 2) нм для образца SSO-0.5 до (5 ± 2) нм для образца SSO-4 (Рис. S1, дополнительный материал). При этом известно [10], что шероховатость поверхности может определяться не только отдельными зернами поликристалла, но и их агломератами, а также их частями, выходящими на поверхность.

Для уточнения размеров отдельных зерен в поликристалле следует воспользоваться данными просвечивающей электронной микроскопии высокого расширения (HRTEM). На Рис. 3 показано электронно-микроскопическое изображение микроструктуры пленки SSO-3. В выделенных местах видны дифракционные изображения рядов атомов в пределах зерен размером около 5 нм. На большом количестве объектов с помощью программы Digital Micrograf рассчитывались межплоскостные расстояния. Их величина после усреднения составляет 0.3408 нм, что соответствует c -параметру тетрагональной кристаллической решетки $c=0.3185$ [11] SnO_2 типа рутила. Увеличение параметра тетрагональной решетки c в результате легирования составляет менее 7%. Таким образом, наблюдаемые объекты представляют собой зерна диоксида олова размером ~5 нм, что коррелирует с данными РФА.

4. Оптические и электрические свойства

После отжига все синтезированные пленки SnO_2 прозрачны в видимом диапазоне оптического спектра. Из оптических свойств пленок можно получить сведения об их прозрачности в разных областях спектра, ширине

запрещенной зоны полупроводника, а также данные об усредненных значениях коэффициента преломления (n), из которых можно рассчитать величину диэлектрической проницаемости пленок (ϵ). Оптические спектры пропускания (прозрачность) исследованных образцов Sn-Si-O приведены на Рис. 4. Обнаружено, что все пленки имеют высокий коэффициент прозрачности (более 70%) в видимой области спектра. Порог пропускания света лежит в области 300–400 нм. Из спектра интерференционных максимумов можно рассчитать значения коэффициентов преломления пленок Sn-Si-O и значения их диэлектрической проницаемости (см. Табл. 1) [12].

Спектры пропускания могут быть перестроены в спектры поглощения света, из которых определяется ширина запрещенной зоны полупроводника. Коэффициент поглощения (α) определяется по формуле $\alpha = 1/d \ln T^{-1}$, где d — толщина образца, T — коэффициент прозрачности образца.

Для прямозонных полупроводников, каковым является SnO_2 , [13] квадрат коэффициента поглощения пропорционален энергии световых квантов, поэтому спектры поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ спрямляются и из их пересечения с осью энергии ($h\nu$)

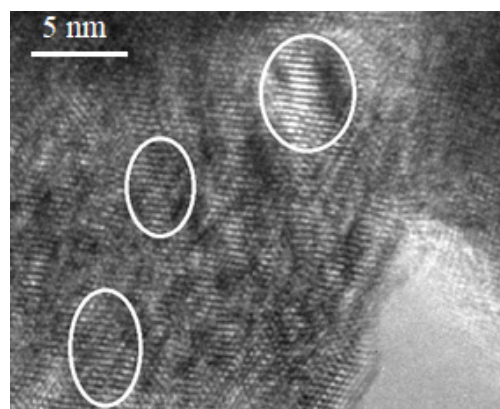


Рис. 3. Микроструктура образца SSO-4 по данным HRTEM. В выделенных участках размером ~5 нм видны изображения рядов атомных плоскостей SnO_2 .

Fig. 3. Microstructure of sample SSO-4 according to HRTEM. In the selected areas ~5 nm in size, images of rows of atomic planes of SnO_2 are visible.

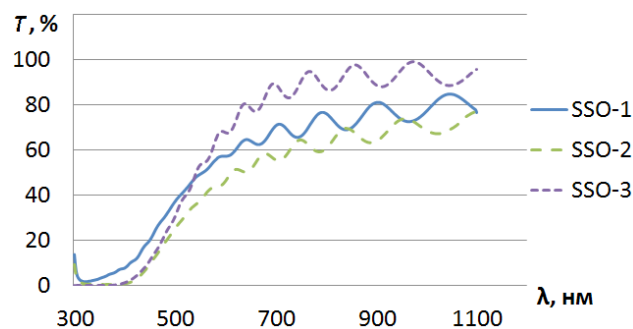


Рис. 4. (Color online) Спектры пропускания пленок SnO_2 , легированных Si после отжига в течение 4 ч при температуре 500°C .

Fig. 4. (Color online) Transmission spectra of Si -doped SnO_2 films after annealing for 4 hours at a temperature of 500°C .

определяется ширина запрещенной зоны полупроводника. Ширина запрещенной зоны пленок Sn-Si-O находится в пределах 3.2 ± 0.2 эВ и не проявляет явной корреляции с содержанием примеси кремния в образцах.

5. Электрические и газосенсорные свойства пленок Sn-Si-O

Результаты измерений концентрации n и подвижности μ носителей заряда (электронов) по данным эффекта Холла приведены на Рис. 5. Выявлено, что по мере увеличения содержания Si в образцах Sn-Si-O концентрация носителей зарядов в пленках уменьшается от $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (SSO-0.5) до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (SSO-4), а подвижность увеличивается от 5 до $90 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Причем, концентрация снижается практически монотонно, а подвижность носителей зарядов вначале не меняется (до 2.5 ат. % Si), а затем начинает возрастать плавно до $30 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (3.8 ат. % Si) и резко до $90 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 4 ат. % Si. Увеличение подвижности свободных носителей зарядов может быть обусловлено изменением механизма их рассеивания в пленке и требует дополнительного изучения.

При протекании тока в поликристаллических полупроводниках носители заряда преодолевают потенциальные барьеры, возникающие вблизи поверхности зерна из-за искривления зон. Области искривления зон коррелируют с дебаевской длиной экранирования L_D и это влияние будет тем меньше, чем меньше величина $2L_D$ по сравнению с диаметром зерна. При газовом отклике модулируется высота межзеренных барьеров, и чем больше доля пространственного заряда и $2L_D$ по отношению к диаметру зерна, тем заметнее будет изменяться поверхностное сопротивление пленки при взаимодействии с газами [7]. Зная величину концентрации носителей зарядов и значения диэлектрической проницаемости (ϵ) пленок, можно рассчитать дебаевскую длину экранирования (L_D) в зернах поликристаллов $L_D = (\epsilon_0 kT / (ne^2))^{1/2}$ в зависимости от содержания примеси кремния. Результаты расчетов приведены в Табл. 1.

Расчеты величины удвоенного дебаевского экранирования, с учетом определенных нами значений коэффициентов преломления пленок и вычисленных значений диэлектрической проницаемости, показали, что для SSO-0.5 значение $2L_D = 3.4$ нм и значительно меньше диаметра зерна (~ 31 нм), для SSO-1 величина $2L_D = 8.9$ нм меньше диаметра зерна (~ 26 нм), а для SSO-2 и SSO-3 значение $2L_D = 31$ и 44 нм, соответственно, и превышает диаметр зерна (~ 12 нм — SSO-2). Поэтому на исследованной серии пленок SSO вследствие изменения размеров кристаллов с ростом концентрации Si в пленках SnO_2 следует ожидать проявление размерного эффекта при измерении газовой чувствительности.

Исследовалась газовая чувствительность пленок на основе SnO_2 с различным содержанием примесей Si к газам-восстановителям (этиловый спирт, изопропиловый спирт, аммиак, ацетон и формальдегид) в концентрациях 5000 ppm (0.5 об. %) в воздухе. Действительно, эксперименты по измерениям температурной зависимости электрического отклика пленок SnO_2 к газам-

восстановителям показали, что температура максимальной газовой чувствительности ($S = R_B / R_A$) снижается по мере увеличения концентрации кремния в пленках SSO и уменьшения средних размеров зерна в них (Рис. 6).

Наибольший эффект снижения температуры максимальной газовой чувствительности наблюдается при наличии паров ацетона в воздухе. По сравнению с нелегированными пленками SnO_2 температура максимальной чувствительности к парам ацетона в воздухе (360°C) снижается почти вдвое (до 200°C) при содержании в SnO_2 примеси кремния 1 ат. % и почти втрое при содержании Si в количестве 4 ат. % (порядка 135°C).

В результате легирования пленок SnO_2 примесью кремния размер зерен поликристаллов SnO_2 уменьшается вплоть до 5 нм. В кристаллическом зерне размером около 5 нм содержится несколько тысяч атомов SnO_2 , из них около третьей части располагаются на поверхности зерна. Только часть из этих атомов непосредственно контактирует с молекулами контролируемого газа. Однако, это количество на порядок больше по сравнению с нелегированными пленками SnO_2 , размер зерна в которых составляет $20 \div 40$ нм [1]. Увеличение относительной доли атомов на поверхности малых зерен, контактирующих с молекулами газа, может проявляться в снижении температуры максимальной газовой чувствительности пленок SnO_2 , легированных примесью кремния. Таким

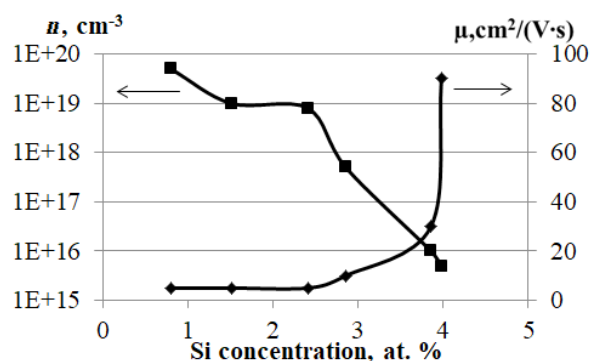


Рис. 5. Зависимость концентрации и подвижности носителей заряда (электронов) в пленках Sn-Si-O от содержания кремния.

Fig. 5. Dependence of concentration and mobility of charge carriers (electrons) in Sn-Si-O films on the silicon content.

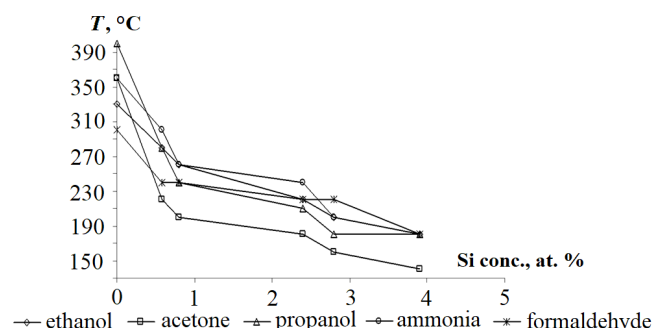


Рис. 6. Зависимость температуры максимальной газовой чувствительности пленок Sn-Si-O от содержания примеси Si в образцах.

Fig. 6. Dependence of the temperature of the maximum gas sensitivity of Sn-Si-O films on the content of Si impurity in the samples.

образом, легирование кремнием пленок SnO_2 позволяет регулировать размеры зерен поликристаллов и улучшить метрологические параметры газосенсорных элементов на основе SnO_2 , т.к. снижение рабочих температур легированных газосенсорных пленок SnO_2 снижает энергопотребление датчика газа.

6. Заключение

Методом ионно-лучевого реактивного распыления составной мишени изготовлены пленки SnO_2 , легированные кремнием от 0.5 до 4 ат.%. Сразу после напыления пленки имеют рентгено-аморфную структуру. После отжига на воздухе при 500°C в течение 4 часов пленки Sn-Si-O кристаллизуются.

Показано, что с увеличением концентрации добавки кремния в пленках диоксида олова размер зерен поликристаллов уменьшается. По данным РФА и HRTEM минимальный размер зерна поликристалла составляет величину 5 нм при концентрации примеси Si 3–4 ат.%. Из исследований оптических свойств пленок следует, что ширина запрещенной зоны полупроводника Sn-Si-O находится в пределах 3.2 ± 0.2 эВ. Измерены концентрация и подвижность носителей заряда в пленках Sn-Si-O . Показано, что увеличение концентрации Si приводит к монотонному уменьшению концентрации носителей зарядов от $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (образец SSO-0.5) до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (образец SSO-4) и резкому увеличению подвижности от $5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для пленки с добавкой Si 3 ат.% до $90 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для пленки с добавкой Si 4 ат.% Si, возможно, из-за изменения механизма рассеивания носителей зарядов. Установлено, что на механизм протекания тока и газовую чувствительность пленок сильно влияет размер зерен поликристалла. С уменьшением концентрации носителей заряда и размеров зерен поликристалла возрастает степень модуляции высоты межзеренных барьеров при взаимодействии с газами и снижается температура максимальной газовой чувствительности пленок, что способствует значительному улучшению метрологических характеристик датчиков газов с сенсорным слоем на основе диоксида олова с примесью кремния. Таким образом, легирование примесью кремния пленок SnO_2 дает возможность управлять размерами зерен поликристаллов в оксиде олова и газосенсорными свойствами легированных пленок.

Дополнительный материал/Supplementary material.

Электронная версия статьи содержит дополнительный материал, доступный безвозмездно на сайте журнала (lettersonmaterials.com). / The online version of this paper contains supplementary material available free of charge at the journal's Web site (lettersonmaterials.com).

Благодарности / Acknowledgements. Авторы благодарят проф. А. В. Ситникова за помощь в изготовлении образцов и доц. В. А. Макагонова за получение и обработку рентгеновских дифракционных спектров. / The authors are grateful to Prof. A. V. Sitnikova for help in production of samples and Assist. Prof. V. A. Makagonov for obtaining and processing the X-ray diffraction spectra.

Литература/References

1. S.I. Rembeza, E.S. Rembeza, T.V. Svistova, N.N. Kosheleva. Metal oxide films: synthesis, properties, application. Voronezh, VSU Publishing House (2018) 172 p. (in Russian) [С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева. Металлооксидные пленки: синтез, свойства, применение. Воронеж, Издательский дом ВГУ (2018) 172 с.]
2. V.I. Kondrashkin, N.O. Rybakova, S.V. Raksha, A.A. Shamin, K.O. Nikolaev. Molodoj uchenyj. 93, 128 (2015). (in Russian) [В.И. Кондрашкин, Н.О. Рыбакова, С.В. Ракша, А.А. Шамин, К.О. Николаев. Молодой ученый. 93, 128 (2015).]
3. V.V. Kiseleva, V.P. Bondina. Intermatic-2015: thesis. doc. Int. scientific and technical conf. 4, 158 (2015). (in Russian) [В.В. Киселева, В.П. Бондина. Intermatic-2015: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. 4, 158 (2015).]
4. J.F. Wager. Science. 300, 1245 (2003). [Crossref](#)
5. I.V. Babkina, O.V. Zhilova, Y.Y. Kalinin, V.A. Makagonov, O.I. Remizova, A.V. Sitnikov. Lett. Mater. 8 (2), 196 (2018). (in Russian) [И.В. Бабкина, О.В. Жилова, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, О.И. Ремизова, А.В. Ситников. Письма о материалах. 8 (2), 196 (2018).] [Crossref](#)
6. V.I. Irkha. Scientific works of ONAS named after A.S. Popov. 2, 49 (2012). (in Russian) [В.И. Ирха. Научные труды ОНАС им. А.С. Попова. 2, 49 (2012).]
7. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe. Sensors and Actuators B: Chemical. 3 (2), 147 (1991). [Crossref](#)
8. S.I. Rembeza, R.E. Prosvetov, E.S. Rembeza, A.A. Vinokurov, V.A. Makagonov, B.L. Agapov. Lett. Mater. 9 (3), 288 (2019). (in Russian) [С.И. Рембеза, Р.Е. Просветов, Е.С. Рембеза, А.А. Винокуров, В.А. Макагонов, Б.Л. Агапов. Письма о материалах. 9 (3), 288 (2019).] [Crossref](#)
9. J. Watson, K. Ihokura, G.S. V. Coles. Measurement science and technology. 4 (7), 711 (1993). [Crossref](#)
10. V.M. Ievlev. Methods for the study of the atomic structure and substructure of materials. Voronezh, VSU (2008) 485 p. (in Russian) [В.М. Иевлев. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов. Воронеж, ВГУ (2008) 485 с.]
11. G.V. Samsonov, A.L. Borisova. Physicochemical Properties of Oxides. Moscow, Metallurgy (1978) 472 p. (in Russian) [Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова. Физико-химические свойства окислов. Москва, Металлургия (1978) 472 с.]
12. S.I. Rembeza, E.S. Rembeza, B.M. Sinelnikov, N.I. Kargin. Physical methods for researching solid-state electronics materials. Stavropol, North-Caucasus State Technical University (2002) 432 p. (in Russian) [С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Б.М. Синельников, Н.И. Каргин. Физические методы исследования материалов твердотельной электроники. Ставрополь, СевКавГТУ (2002) 432 с.]
13. S.A. Belousov, A.A. Nosov, T.G. Menshikova, S.I. Rembeza. The Bulletin of Voronezh State Technical University. 12 (2), 22 (2016). (in Russian) [С.А. Белоусов, А.А. Носов, Т.Г. Меньшикова, С.И. Рембеза. Вестник Воронежского государственного технического университета. 12 (2), 22 (2016).]