

ISSN 1561-2430 (Print)

ISSN 2524-2415 (Online)

УДК 539.23; 537.315; 53.093

<https://doi.org/10.29235/1561-2430-2020-56-1-102-113>

Поступила в редакцию 04.12.2019

Received 04.12.2019

Д. В. Адамчук, В. К. Ксеневиц, Н. А. Поклонский, А. И. Ковалев

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь***ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИИ И ДЕСорбЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА**

Аннотация. Исследовано влияние процессов адсорбции и десорбции водяных паров на поверхности нанокристаллических пленок $\text{SnO}_{2-\delta}$ с различной концентрацией кислородных вакансий на их электропроводность при комнатной температуре. Пленки $\text{SnO}_{2-\delta}$ были синтезированы методом реактивного магнетронного напыления олова в аргон-кислородной плазме с последующим двухстадийным окислительным отжигом на воздухе. Концентрация кислородных вакансий в пленках варьировалась посредством изменения температуры отжига на второй стадии в диапазоне 350–400 °С. Установлено, что в пленках с наибольшей концентрацией кислородных вакансий ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в области малых значений относительной влажности (менее $\sim 30\%$) наблюдается увеличение электропроводности в силу диссоциативной адсорбции молекул воды с образованием гидроксильных групп. Обнаружено, что адсорбция водяных паров на поверхности пленок $\text{SnO}_{2-\delta}$ при комнатной температуре при значениях относительной влажности более $\sim 30\%$ приводит к уменьшению электропроводности образцов. Обнаружена генерация положительного или отрицательного импульса ЭДС между открытой и закрытой водонепроницаемым материалом поверхностями нанокристаллических пленок $\text{SnO}_{2-\delta}$ при адсорбции или десорбции на них паров воды соответственно. Установлено, что с увеличением концентрации кислородных вакансий в пленках изменение сопротивления и величина генерируемой ЭДС при адсорбции-десорбции паров воды возрастают.

Ключевые слова: пленки диоксида олова, кислородные вакансии, водяной пар, адсорбция, десорбция

Для цитирования. Особенности адсорбции и десорбции водяных паров на поверхности пленок нестехиометрического диоксида олова / Д. В. Адамчук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 102–113. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2020-56-1-102-113>

Dzmitry V. Adamchuck, Vitaly K. Ksenevich, Nikolai A. Poklonski, Aliaksandr I. Kavaleu

*Belarusian State University, Minsk, Belarus***FEATURES OF WATER VAPOR ADSORPTION AND DESORPTION
ON THE SURFACE OF NON-STOICHIOMETRIC TIN DIOXIDE FILMS**

Abstract. Herein, the influence of water vapor adsorption and desorption processes on the surface of $\text{SnO}_{2-\delta}$ nanocrystalline films with different concentrations of oxygen vacancies on their electrical conductivity at room temperature was studied. $\text{SnO}_{2-\delta}$ films were synthesized by means of reactive magnetron sputtering of tin in an argon-oxygen plasma followed by 2-stage oxidative annealing. The concentration of oxygen vacancies in the films was varied by changing the 2nd stage annealing temperature within the range 350–400 °C. It was found that in the films with the highest concentration of oxygen vacancies ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) in the region of low relative humidity (less than $\sim 30\%$), an increase in electrical conductivity was observed due to the dissociative adsorption of water molecules with the formation of hydroxyl groups. The adsorption of water vapor on the surface of $\text{SnO}_{2-\delta}$ films at room temperature at relative humidity values higher than $\sim 30\%$ was found to induce a decrease in the electrical conductivity of the samples. The generation of positive and negative EMF pulses between the open surface of $\text{SnO}_{2-\delta}$ nanocrystalline films and the one covered by waterproof materials under the adsorption and desorption of water vapor, respectively, was detected. The change of resistance and the generated EMF value under the adsorption-desorption processes was found to increase with the concentration of free charge carriers in the films.

Keywords: tin oxide films, oxygen vacancies, water vapor, adsorption, desorption

For citation. Adamchuck D. V., Ksenevich V. K., Poklonski N. A., Kavaleu A. I. Features of water vapor adsorption and desorption on the surface of non-stoichiometric tin dioxide films. *Vestsi Natsyianal'най akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 102–113 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2020-56-1-102-113>

Введение. Одной из наиболее развитых областей использования диоксида олова является газовая сенсорика. Полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа, использующие в качестве активного материала SnO_2 , успешно применяются для детектирования различных газов [1–3]. Принцип действия таких датчиков основан на обратимом изменении электрического

сопротивления, которое обусловлено взаимодействием адсорбированного кислорода с активными газами при достаточно высоких температурах (300–400 °C) [1–4].

Использование диоксида олова в качестве газочувствительного материала объясняется его высокой поверхностной реакционной способностью к восстановительным и окислительным газам в силу легкой адсорбции кислорода поверхностью из-за естественной нестехиометричности SnO_2 [1–3, 5]. Кроме влияния на адсорбционную способность поверхности, наличие кислородных вакансий, являющихся донорами электронов в диоксиде олова, обеспечивает его высокую электрическую проводимость [6].

Предлагаются различные методы повышения чувствительности газовых сенсоров на основе диоксида олова, один из которых – выдержка активного материала во влажной среде [7]. Изменение электрического сопротивления диоксида олова и других металлооксидных полупроводников при адсорбции паров воды может также использоваться для создания на их основе датчиков влажности. К тому же исследование влияния относительной влажности на чувствительность газовых сенсоров окислительных и восстановительных газов является важной задачей, так как естественная влажность атмосферы может существенно варьироваться в зависимости от климатических условий. В связи с этим механизмы адсорбции кислорода и паров воды на поверхности диоксида олова и других металлооксидных материалов активно изучаются и обсуждаются до настоящего времени [1, 8, 9].

Установлено, что процессы диссоциативной и недиссоциативной адсорбции молекул кислорода и воды на поверхности металлооксидных полупроводников являются основными факторами, определяющими их газочувствительность. Так, для структуры диоксида титана типа рутила (характерной также и для диоксида олова) в результате моделирования с использованием метода функционала плотности было показано, что наличие кислородных вакансий в поверхностном слое вызывает диссоциацию молекул воды путем переноса одного протона на соседний атом кислорода с образованием двух гидроксильных групп для каждой из вакансий [10]. Это приводит к тому, что количество диссоциированных молекул воды зависит от плотности имеющихся на свободной поверхности металлооксидного материала кислородных вакансий, которые играют важную роль в процессах поверхностной адсорбции. Исследование металлооксидных материалов с кислородными вакансиями и нанесенными на их поверхность наночастицами металлов-катализаторов также представляет интерес для изучения реакций гетерогенного катализа [11].

Следует отметить, что для создания и калибровки газовых датчиков важное значение имеет исследование газочувствительности металлооксидных материалов при различных значениях относительной влажности (от 0 до 100 %) [12], в зависимости от величины которой газочувствительность поверхности металлооксидов будет в основном определяться адсорбцией кислорода (в сухой атмосфере) либо воды (во влажной среде) [1]. Вследствие этого механизмы адсорбции воды на металлооксидах различного химического состава, в том числе на нестехиометрическом диоксиде олова, активно изучаются до настоящего времени не только экспериментально, но и с применением квантово-химических расчетов [9, 13–15], учитывающих процессы хемосорбции, образование водородных связей и смещения поверхностных атомов.

Несмотря на то что газо- и влажочувствительность диоксида олова исследуются достаточно давно, в литературе еще встречаются противоречивые результаты [16]. Одна из основных причин этого – естественная нестехиометричность поверхности SnO_2 из-за наличия кислородных вакансий, что затрудняет сопоставление данных из опубликованных исследований различных авторов. Возможность управления стехиометрическим составом диоксида олова представляется очень важной для его использования в качестве активного материала датчиков влажности и газов. Ранее нами была предложена методика получения пленок оксидов олова, позволяющая варьировать их фазовый и стехиометрический состав (в том числе концентрацию кислородных вакансий в диоксиде олова) посредством изменения технологических параметров синтеза [17–19].

Цель настоящей работы – исследование влияния процессов адсорбции и десорбции водяных паров на поверхности нестехиометрических пленок диоксида олова с различной концентрацией кислородных вакансий на их электрические свойства.

Методика измерений. Для получения нестехиометрических пленок диоксида олова использовался метод реактивного магнетронного напыления с последующим двухступенчатым окислительным отжигом. Напыление производилось в среде аргона с добавлением кислорода, содержание которого не превышало 1 об.%. Как нами было установлено ранее [17–19], данный метод позволяет получать нестехиометрические тонкие пленки с варьируемой в широком диапазоне величин электропроводностью (из-за различной концентрации кислородных вакансий), а также изменять их фазовый состав. В настоящей работе электропроводность пленок варьировалась посредством изменения температуры отжига на 2-й стадии в диапазоне 350–400 °С. На 1-й стадии образцы отжигались при 200 °С (вблизи температуры плавления олова) в течение 2 ч, на второй – в течение 1 ч. Концентрация носителей заряда в пленках определялась посредством измерения эффекта Холла.

Рентгеноструктурный анализ пленок диоксида олова выполнялся с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с применением монохроматизированного медного излучения CuK_α (0,15406 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света осуществлялась по схеме обратного рассеяния с помощью спектрально-аналитического комплекса Nanofinder High End (Lotis TII) при комнатной температуре. Подводимая к образцу мощность составляла 0,6 мВт, а диаметр возбуждающего пучка – около 1 мкм. Использовалось возбуждение лазерным излучением с длиной волны 532 нм.

Процессы адсорбции-десорбции насыщенного водяного пара на поверхности пленок исследовались при комнатной температуре ($t = 22$ °С) в герметичной вакуумируемой камере с контролируемой атмосферой (давление остаточных газов составляло менее 0,1 мбар). Циклические процессы адсорбции и десорбции паров воды на поверхности образцов реализовывались посредством напуска в камеру насыщенного водяного пара и последующей откачки при помощи форвакуумного насоса. Относительная влажность в камере рассчитывалась по объему соединяемых емкостей, одна часть которых была откачана и имела влажность, близкую к 0 %, а другая содержала водяной пар при 100%-ной влажности. Были проведены два типа измерений с использованием мультиметра TEXTRONIC с внутренним сопротивлением 1 ГОм: кинетики изменения сопротивления и кинетики изменения напряжения при адсорбции и десорбции на них паров воды. Для исследований кинетики изменения напряжения половина поверхности каждого образца покрывалась водонепроницаемым материалом (парафином).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены дифракционные спектры пленок, синтезированных при различных температурах отжига на 2-й стадии: 350, 375 и 400 °С.

На представленных рентгенограммах присутствуют пики, характерные для рассеяния на плоскостях (101), (110), (002) и (211) тетрагональной структуры SnO [19], которые наблюдаются для образцов, отожженных при 350 °С на 2-й стадии. Следует отметить, что в спектрах наблюдается некоторое угловое смещение дифракционных максимумов монооксида олова SnO , свидетельствующее об изменении параметров решетки, которое может быть обусловлено отклонением элементного состава от стехиометрического. С увеличением температуры отжига происходит более полное окисление, и интенсивности данных пиков снижаются.

Также на рентгеновских спектрах присутствуют пики, характерные для рассеяния на плоскостях (200), (211) и (112) SnO_2 тетрагональной структуры типа рутила [20]. Средний размер кристаллитов SnO_2 оценивался из соотношения Дебая – Шеррера [21]:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; β – полная ширина дифракционной линии на высоте половинной интенсивности (в радианах); θ – угловое положение дифракционного максимума; коэффициент $K = 0,9$.

Оценка размеров кристаллитов диоксида олова по наиболее интенсивным пикам согласно выражению (1) дает значения в диапазоне ≈ 20 –30 нм. Следует отметить, что размер кристал-

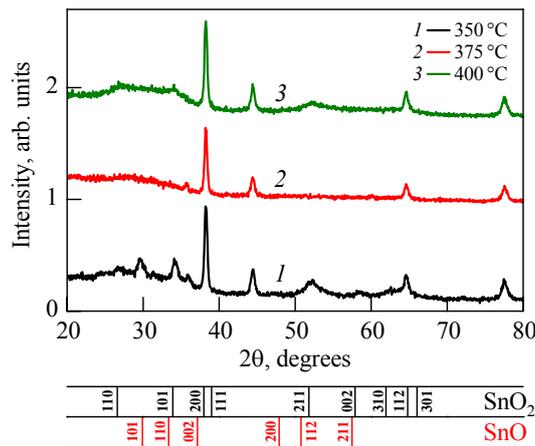


Рис. 1. Рентгеноструктурные спектры пленок, синтезированных при различных температурах отжига на 2-й стадии, °C: 1 – 350, 2 – 375, 3 – 400

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for films synthesized at different second stage annealing temperatures, °C: 1 – 350, 2 – 375, 3 – 400

литов SnO₂ существенно не зависит от температуры отжига на 2-й стадии в рассматриваемом диапазоне температур.

Для дополнительной характеристики кристаллической структуры синтезированных пленочных образцов была использована спектроскопия комбинационного рассеяния света, которая является эффективным и чувствительным методом для исследования микроструктуры, химического и стехиометрического состава различных (в том числе полупроводниковых) материалов [22]. На рис. 2 приведены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для образцов, полученных при различной температуре на 2-й стадии отжига. В спектре комбинационного рассеяния света образца, полученного при 350 °C на 2-й стадии отжига, не обнаружено узких линий, для него характерны только две широкие полосы в диапазоне около 50–200 и 400–700 см⁻¹. Необходимо подчеркнуть, что уширение линий в спектрах КРС может быть обусловлено небольшим размером кристаллитов [23]. Так, широкая полоса в низкочастотной области, наблюдаемая для порошков с размерами частиц менее 7 нм, может быть связана с акустическими модами, обусловленными колебаниями отдельных наночастиц как целого [23]. Образование широкой полосы в высокочастотном диапазоне может быть вызвано разупорядочением поверхности наноразмерных зерен [23]. Также на спектры КРС нестехиометрических образцов диоксида олова оказывают существенное влияние кислородные вакансии различного типа [24], наличие которых приводит к сдвигам и уширениям характерных для SnO₂ линий, появлению дополнительных пиков.

В спектре КРС для образцов, полученных при температурах 375 и 400 °C на 2-й стадии отжига, наблюдаются пики, соответствующие колебательным модам, присущим как кристаллической структуре SnO, так и SnO₂. Например, для этих образцов регистрировались пики при 111 и 750 см⁻¹ в окрестности характерных для монокристалла SnO₂ мод колебаний B_{1g} и B_{2g}, а также пик при 692 см⁻¹, который можно отнести к моде колебаний A_{2u} продольных оптических фононов [25]. Пик при 86 см⁻¹ соответствует колебаниям Sn–O в фазе оксида олова [26]. С повышением температуры отжига фиксировалось увеличение интенсивности пиков, соответствующих модам колебаний структуры SnO₂ около 692 и 750 см⁻¹. Данные процессы могут быть вызваны доокислением монооксида олова и образованием фазы диоксида олова. Ранее нами было также обнаружено влияние эффекта резонансного комбинационного рассеяния света на спектры КРС пленок, содержащих фазы SnO и SnO₂ [19]. Известно, что в случае, когда длина волны возбуждения совпадает с энергией электронного перехода или поглощения фотонов в материале, наблюдается увеличение интенсивности линий, характеризующих его колебательные моды [27]. Так как величины ширины запрещенной зоны монооксида олова и энергии возбуждающего лазера близки по значениям, то можно предположить, что наличие

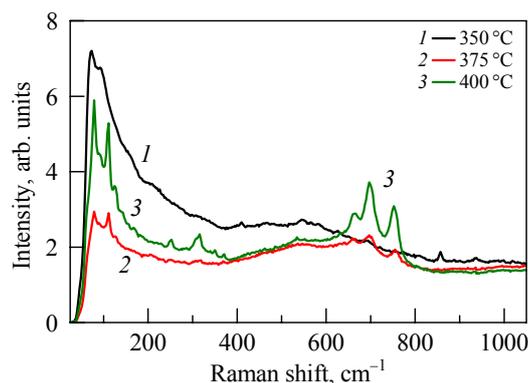


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света пленок, синтезированных при различных температурах отжига на 2-й стадии, °C: 1 – 350, 2 – 375, 3 – 400

Fig. 2. Raman spectra for films synthesized at different second stage annealing temperatures, °C: 1 – 350, 2 – 375, 3 – 400

фазы монооксида олова в пленках является важным для соблюдения условий резонансного комбинационного рассеяния света. Один из факторов, вызывающих увеличение в спектрах КРС интенсивности линий, характерных для диоксида олова, в образцах, содержащих обе устойчивые фазы оксидов олова (SnO и SnO_2), связан с диссипативной передачей энергии электронных возбуждений от атомов монооксида олова к атомам диоксида олова. Для подтверждения влияния эффекта резонансного комбинационного рассеяния света на включениях монооксида олова в пленке, содержащей фазы SnO и SnO_2 , необходим сравнительный анализ спектров КРС, зарегистрированных при различных энергиях возбуждающих лазеров [19].

По результатам структурных исследований можно сделать вывод о том, что при увеличении температуры на 2-й стадии отжига пленок происходит изменение их стехиометрического и фазового состава, вследствие чего при температуре 400 °C синтезируются пленки, наиболее близкие к стехиометрическому диоксиду олова. Напротив, отжиг на 2-й стадии при 350 °C приводит к формированию нестехиометрического диоксида олова $\text{SnO}_{2-\delta}$ с включениями фазы SnO из-за неполного процесса окисления пленок, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления. При этом самыми проводящими оказываются пленки с наибольшим отклонением от стехиометрического состава фазы SnO_2 в силу того, что в нелегированных пленках донорами электронов являются кислородные вакансии. Эти выводы подтверждаются результатами измерений концентрации свободных носителей заряда в синтезированных при разных температурах отжига пленках, представленными в таблице. Как видно, повышение температуры отжига на 2-й стадии от 350 до 400 °C приводит к уменьшению концентрации свободных носителей заряда более чем в 10 раз.

Концентрация свободных носителей заряда в пленках диоксида олова в зависимости от температуры отжига на второй стадии

The concentration of free charge carriers in tin dioxide films depending on the second stage annealing temperature

Температура отжига на второй стадии, °C Second stage annealing temperature, °C	Условное обозначение образца Symbolic notation of the sample	Концентрация свободных носителей заряда, cm^{-3} Concentration of free charge carriers, cm^{-3}
350	A1	$1,02 \cdot 10^{20}$
375	A2	$4,08 \cdot 10^{19}$
400	A3	$5,8 \cdot 10^{18}$

Следует отметить, что наиболее проводящие образцы характеризуются самой высокой чувствительностью к влажности атмосферы. На рис. 3 показаны кинетики изменения сопротивления пленок диоксида олова, полученных при различных температурах на 2-й стадии отжига. Изменения относительной влажности в камере (рассчитываемые по объему соединяемых емкостей с относительными влажностями, близкими к 0 и 100 %) проводились через каждые 150 с.

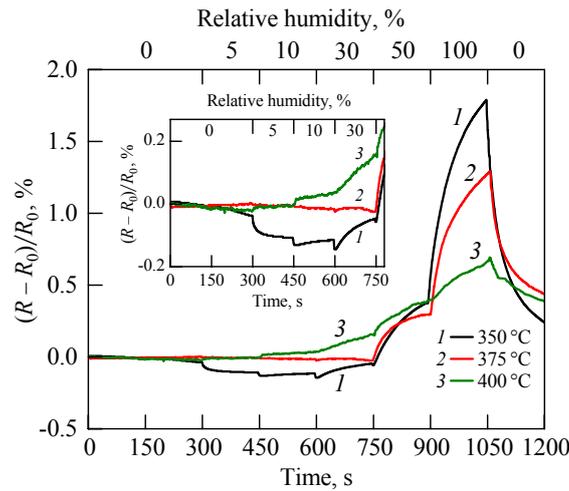


Рис. 3. Кинетики изменения сопротивления пленок диоксида олова, синтезированных при различных температурах отжига на 2-й стадии (1 – 350 °С; 2 – 375 °С; 3 – 400 °С), при изменении относительной влажности в рабочей камере; на врезке – кинетики изменения сопротивления пленок диоксида олова при невысоких значениях относительной влажности

Fig. 3. The kinetics of changes in the resistance of tin dioxide films synthesized at various annealing temperatures in the second stage of annealing (1 – 350 °C; 2 – 375 °C; 3 – 400 °C), with a change in the relative humidity in the working chamber; the inset shows the kinetics of changes in the resistance of tin dioxide films at low relative humidity

Значения относительной влажности в рабочей камере, при которых проводились измерения кинетики изменения сопротивления образцов, отмечены на верхней горизонтальной оси рис. 3.

Наиболее существенное влияние изменения относительной влажности в рабочей камере на сопротивление пленки было обнаружено для самого проводящего образца А1, полученного при температуре отжига 350 °С на 2-й стадии отжига. Для этого образца при увеличении относительной влажности от 0 до 30 % наблюдалось уменьшение сопротивления, а при дальнейшем изменении от 30 до 100 % сопротивление увеличивалось. Для образцов А2 и А3 в диапазоне значений относительной влажности от 0 до 30 % сопротивление оставалось практически неизменным, а в диапазоне значений от 30 до 100 % увеличивалось, как и для образца А1, но менее значительно.

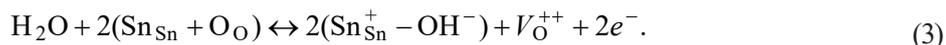
Уменьшение сопротивления наиболее проводящего образца А1 при изменении относительной влажности от 0 до 30 % объясняется протеканием процессов диссоциативной адсорбции воды, приводящих к образованию гидроксильных групп на поверхности диоксида олова и увеличению поверхностного заряда [1].

Как известно, вода при адсорбции на поверхности металлооксидных материалов проявляет восстановительные свойства, что приводит к увеличению их проводимости [15]. Влияние паров воды на электропроводность диоксида олова можно описать с помощью механизмов, предложенных в [28]. Ключевым этапом данных механизмов является то, что водяные пары подвергаются диссоциативной адсорбции на поверхности металлооксидов:

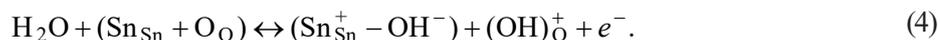


Эффективность процесса диссоциации зависит от наличия дефектов (в том числе кислородных вакансий) на поверхности металлооксида и температуры [29]. Предполагается, что при $t = 270$ °С вода полностью распадается на протоны и гидроксильные группы [16].

Образовавшиеся в результате диссоциации молекул воды ионы будут адсорбироваться на поверхности оксида металла. В случае взаимодействия одной молекулы воды с двумя расположенными на поверхности атомами олова происходит реакция молекул воды с атомами кислорода решетки с образованием двух концевых гидроксильных групп ($\text{Sn}_{\text{Sn}}^+ - \text{OH}$) и одной кислородной вакансии V_{O}^{++} , формирование которой приводит к возникновению двух электронов в зоне проводимости. Реакция может быть описана следующим уравнением:



В случае, когда каждая молекула воды взаимодействует с одним расположенным на поверхности атомом олова, в результате диссоциации молекулы H_2O и ее реакции с одним атомом кислорода решетки, O_{O} , происходит образование одной концевой гидроксильной группы $(\text{Sn}_{\text{Sn}}^+ - \text{OH}^-)$ над атомом олова Sn_{Sn} и одной корневой гидроксильной группы (OH_{O}^+) . Реакция может быть описана следующим уравнением:



Тенденция к диссоциации паров воды при их адсорбции на поверхности металлооксидных материалов подтверждается квантово-химическими расчетами [10, 15]. При этом показано, что количество диссоциировавших молекул воды ограничено плотностью присутствующих на свободной поверхности кислородных вакансий.

Отметим, что данные механизмы предполагают взаимодействие образующихся в результате диссоциации молекул воды с атомом кислорода решетки, что может происходить при достаточно высоких температурах (300–600 °С). При комнатной температуре более вероятным является процесс взаимодействия паров воды с адсорбированными на поверхности металлооксидов атомами кислорода. При этом их адсорбция будет происходить преимущественно в местах поверхностных кислородных вакансий. Как известно, процессы адсорбции воды на поверхности металлооксидов протекают с участием комплексов, включающих в свой состав мостиковый кислород [8]. При этом комплексы адсорбируются преимущественно путем вытеснения адсорбированного на поверхности кислорода.

Важную роль в диссоциации на поверхности SnO_2 играет локальная дефектная среда [29]. При низких температурах (до 150–200 °С) на поверхности диоксида олова атмосферный кислород адсорбируется по механизму физической адсорбции [30]. С помощью квантово-химических расчетов показано, что основные дефекты (в первую очередь кислородные вакансии) на поверхности будут заняты адсорбированным кислородом, а концентрация свободных дефектов будет низкой [13, 14]. В результате установлено, что адсорбированный кислород слабее связан с поверхностными кислородными вакансиями, чем водяные пары. Значит, водяной пар должен вытеснять на поверхности адсорбированный кислород.

Необходимо подчеркнуть, что для образцов с меньшим содержанием кислородных вакансий практически не наблюдалось влияния на их сопротивление изменения относительной влажности в области малых ее значений. Следовательно, кислородные вакансии играют существенную роль в процессе диссоциативной адсорбции водяных паров. Наблюдаемые более резкие изменения сопротивления при изменении относительной влажности в рабочей камере, которые отчетливо видны на врезке рис. 3, связаны с повышением температуры в моменты напуска водяных паров. На расположенном рядом с образцом датчике температуры в моменты изменения давления водяных паров в рабочей камере фиксировались изменения в диапазоне $\Delta T \sim 0,5\text{--}1$ К. Этот эффект более отчетливо проявляется для самого низкоомного образца.

Увеличение сопротивления нестехиометрических пленок диоксида олова при высоких значениях относительной влажности может быть вызвано недиссоциативной адсорбцией паров воды. В этом случае образцы покрываются сплошным слоем адсорбированных молекул воды, ориентированных главным образом атомами кислорода к поверхности пленок. При комнатной температуре наблюдается преимущественно физическая адсорбция воды без образования химических связей. В связи с этим даже в случае адсорбции входящих в состав молекул воды атомов кислорода на месте имеющихся в пленке кислородных вакансий не должно происходить уменьшения концентрации свободных носителей заряда в зоне проводимости диоксида олова. Однако физически адсорбированный на кислородных вакансиях слой полярных молекул воды может приводить к смещению электронной плотности от поверхности пленок, а также к уменьшению подвижности находящихся вблизи поверхности электронов. В результате имеет место уменьшение проводимости нестехиометрических пленок диоксида олова. Эффект проявляется сильнее

для образцов с большей концентрацией кислородных вакансий, для которых формируется более плотный слой адсорбированных на вакансиях полярных молекул воды.

В процессе откачки водяных паров из рабочей камеры (уменьшении относительной влажности) для всех образцов наблюдается уменьшение сопротивления в результате процессов десорбции. При этом для восстановления сопротивления образцов до исходных значений было необходимо выдерживать пленки в потоке сухого воздуха при температуре 100 °С в течение 10 мин для полной десорбции адсорбированных на их поверхности комплексов и освобождения кислородных вакансий до начальных состояний.

Влияние концентрации кислородных вакансий в пленках диоксида олова на электрический отклик в результате процессов адсорбции и десорбции паров воды на их поверхности было обнаружено и при измерениях кинетики напряжения между открытой и закрытой водонепроницаемым материалом поверхностями образцов. На рис. 4 представлены кинетики напряжения на исследуемых структурах для наиболее проводящих образцов А1 и А2 при циклических процессах напуска паров воды (обеспечивающих 100%-ную относительную влажность в рабочей камере) и их последующей откачке.

Из рис. 4 видно, что в момент напуска паров воды и адсорбции их на поверхности образца наблюдается генерация положительного импульса ЭДС, а при десорбции паров воды с поверхности пленок в результате их откачки генерируется отрицательный импульс ЭДС между открытой и закрытой водонепроницаемым материалом поверхностями нанокристаллических пленок SnO_{2-δ}. Величина импульсов ЭДС для образца А1 (с наибольшей концентрацией кислородных вакансий) существенно выше (приблизительно в 5 раз), чем для образца А2. Для образца А3, имеющего наименьшую концентрацию кислородных вакансий, не было обнаружено измеримого электрического отклика на изменение влажности при напуске и откачке паров воды. Таким образом, максимальная величина генерируемой ЭДС при адсорбции-десорбции водяных паров имела место для образца с наибольшей концентрацией кислородных вакансий. Время релаксации генерируемого напряжения в образцах составляло порядка 1 мин. Как уже отмечалось,

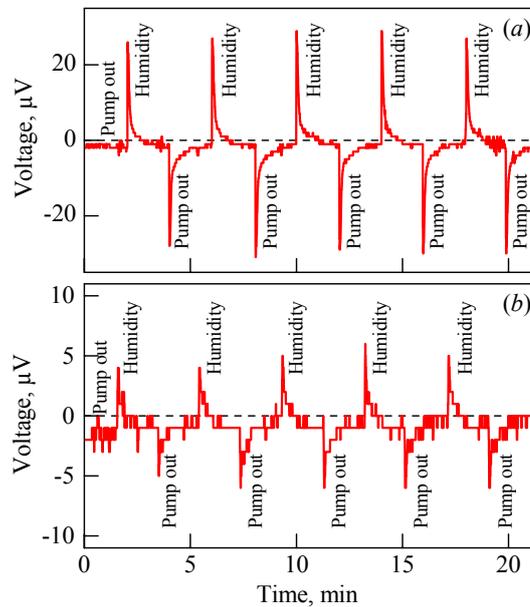


Рис. 4. Кинетики генерируемой ЭДС на пленках диоксида олова при циклических процессах адсорбции-десорбции паров воды на их поверхности для образцов, синтезированных при различных температурах отжига на 2-й стадии, °С: а – 350; б – 375

Fig. 4. The kinetics of the generated EMF in tin dioxide films under the cyclic processes of adsorption and desorption of water vapor on their surfaces for films synthesized at different second stage annealing temperatures, °C: a – 350; b – 375

в моменты изменения давления паров в рабочей камере фиксировалось изменение температуры в диапазоне $\Delta T \sim 0,5\text{--}1$ К. Это может приводить к генерации термоЭДС из-за неравномерного нагрева открытой и закрытой водонепроницаемым материалом части образцов. Знак генерируемой в наших образцах ЭДС совпадает со знаком термоЭДС для материалов *n*-типа. Для разделения вкладов в генерируемое напряжение от термоЭДС и процессов адсорбции-десорбции паров воды на поверхности пленок необходимо провести дополнительные исследования, в том числе измерения теплопроводности образцов с различной концентрацией кислородных вакансий.

Заключение. Исследовано влияние адсорбции и десорбции паров воды при различных значениях относительной влажности (от 0 до 100 %) на электрические свойства пленок диоксида олова различного стехиометрического состава при комнатной температуре. Пленки $\text{SnO}_{2-\delta}$ были синтезированы методом реактивного магнетронного напыления олова в аргон-кислородной плазме (содержание кислорода составляло ~ 1 об.%) с последующим двухстадийным окислительным отжигом на воздухе. Концентрация кислородных вакансий в пленках и их электропроводность варьировалась посредством изменения температуры отжига на 2-й стадии в диапазоне $350\text{--}400$ °С. Установлено, что величина изменения электропроводности при адсорбции-десорбции паров воды на поверхности пленок зависит от концентрации кислородных вакансий в них. Уменьшение сопротивления в области малых значений относительной влажности (менее ~ 30 %) наблюдается только для пленок диоксида олова с высокой концентрацией кислородных вакансий ($\sim 10^{20}$ см $^{-3}$) и объясняется в рамках механизма диссоциативной адсорбции паров воды, включающей формирование гидроксильных групп и их взаимодействие с адсорбированным на кислородных вакансиях кислородом. При высокой относительной влажности (в диапазоне $\sim 30\text{--}100$ %) имеет место уменьшение проводимости для всех исследованных нестехиометрических пленок диоксида олова в результате формирования плотного слоя физически адсорбированных на кислородных вакансиях полярных молекул воды, приводящего к смещению электронной плотности от поверхности пленок и уменьшению подвижности находящихся вблизи поверхности электронов. Обнаружена генерация ЭДС в результате установления термодинамического равновесия в ходе процесса адсорбции и десорбции паров воды на поверхности пленок диоксида олова. Полученные результаты могут использоваться для разработки датчиков влажности и газов на основе нестехиометрических пленок диоксида олова.

Благодарности. Работа выполнена в рамках задания 3.3.1 ГПНИ «Конвергенция-2020» (подпрограмма «Объединение»); белорусско-литовского проекта (№ Ф19ЛИТГ-001 и № S-LB-19-5), финансируемого ГКНТ Республики Беларусь и Научным советом Литвы и проектов № 691010 HUNTER и № 871284 SSHARE программы ЕС H2020-MSCA-RISE-2015.

Авторы выражают благодарность В. И. Шиманскому за проведение рентгеноструктурных исследований, а также О. В. Королик и А. В. Мазанику за проведение измерений спектров комбинационного рассеяния света нестехиометрических пленок диоксида олова.

Acknowledgments. This work was supported by the Belarusian National Research Programme “Convergence-2020” (subprogram “Integration”, task No. 3.3.1), the State Committee on Science and Technology of the Republic of Belarus (grant No. Ф19ЛИТГ-001), the Research Council of Lithuania (grant No. S-LB-19-5), and by the EU Programme H2020-MSCA-RISE-2015 (grants No. 691010 HUNTER and No. 871284 SSHARE).

The authors are grateful to V. I. Shymanski for the implementation of X-ray diffraction studies as well as to O. V. Korolik and A. V. Mazanik for the measurements of the Raman spectra of nonstoichiometric tin dioxide films.

Список использованных источников

1. Shankar, P. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases -A review // P. Shankar, J. B. B. Rayappan // *Sci. Lett.* – 2015. – Vol. 4. – P. 126.
2. Yuliarto, B. SnO_2 Nanostructure as Pollutant Gas Sensors: Synthesis, Sensing Performances, and Mechanism / B. Yuliarto, G. Gumilar, N. L. W. Septiani // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2015. – Vol. 2015. – ArticleID 694823. – P. 1–14. <https://doi.org/10.1155/2015/694823>
3. Das, S. SnO_2 : A comprehensive review on structures and gas sensors / S. Das, V. Jayaraman // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 66. – P. 112–255. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>
4. Ippommatsu, M. Sensing mechanism of SnO_2 gas sensors / M. Ippommatsu, H. Sasaki, H. Yanagida // *J. Mater. Sci.* – 1990. – Vol. 25, № 1. – P. 259–262. <https://doi.org/10.1007/BF00544217>
5. Davydov, S. Adsorption of Oxygen Molecules and Carbon Monoxide Molecules on Tin Dioxide / S. Davydov, V. Moshnikov, A. Fedotov // *Tech. Phys.* – 2006. – Vol. 51. – P. 139–141. <https://doi.org/10.1134/S1063784206010221>
6. Kılıç, C. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO_2 / C. Kılıç, A. Zunger // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88, № 9. – P. 095501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.095501>

7. Effect of Humid Aging on the Oxygen Adsorption in SnO₂ Gas Sensors / K. Suematsu [et al.] // *Sensors*. – 2018. – Vol. 18, № 1. – P. 254. <https://doi.org/10.3390/s18010254>
8. Structural motifs of water on metal oxide surfaces / R. Mu [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46, № 7. – P. 1785–1806. <https://doi.org/10.1039/c6cs00864j>
9. First-principles study of the water adsorption on anatase(101) as a function of the coverage / R. Martinez-Casado [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – Vol. 122, № 36. – P. 20736–20744. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05081>
10. Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO₂ (110) / R. Schaub [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 87, № 26. – P. 266104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.266104>
11. Wang, J. G. Oxidation state of oxide supported nanometric gold / J. G. Wang, B. Hammer // *Top. Catal.* – 2007. – Vol. 44, № 1/2. – P. 49–56. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0277-9>
12. Role of water vapour in the interaction of SnO₂ gas sensors with CO and CH₄ / R. Ionescu [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – Vol. 61, № 1. – P. 39–42. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00277-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00277-4)
13. Competitive Adsorption of O₂ and H₂O at the Neutral and Defective SnO₂ (110) Surface / B. Slater [et al.] // *MRS Online Proceedings Library Archive*. – 2000. – Vol. 658. <https://doi.org/10.1557/proc-658-gg9.33>
14. A computational chemist approach to gas sensors: Modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O Gases / J.-M. Ducéré [et al.] // *J. Comput. Chem.* – 2012. – Vol. 33, № 3. – P. 247–258. <https://doi.org/10.1002/jcc.21959>
15. Zakaryan, H. Adsorption of the H and H₂O on SnO₂ Surfaces in an O₂ Environment: Density Functional Theory Study / H. Zakaryan // *Armenian J. Phys.* – 2016. – Vol. 9, № 4. – P. 283–293.
16. Malyshev, V. V. Response of semiconducting metal oxides to water vapor as a result of water molecules chemical transformations on catalytically active surfaces / V. V. Malyshev // *Russ. J. Phys. Chem. A*. – 2008. – Vol. 82, № 13. – P. 2329–2339. <https://doi.org/10.1134/s0036024408130293>
17. Адамчук, Д. В. Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава / Д. В. Адамчук, В. К. Ксеневиц // *Приборы и методы измерений*. – 2019. – Т. 10, № 2. – P. 138–150. <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2019-10-2-138-150>
18. Fabrication and characterization of transparent tin dioxide films with variable stoichiometric composition. / V. K. Ksenevich [et al.] // *Acta Phys. Pol. A*. – 2015. – Vol. 128, № 5. – P. 861–863. <https://doi.org/10.12693/aphyspol.128.861>
19. Nonstoichiometric tin oxide films: study by x-ray diffraction, raman scattering and electron paramagnetic resonance / V. K. Ksenevich [et al.] // *Lithuanian J. Phys.* – 2019. – Vol. 59, № 4. – P. 179–185.
20. Импедансная спектроскопия поликристаллических пленок диоксида олова / Д. В. Адамчук [и др.] // *Приборы и методы измерений*. – 2016. – Т. 7, № 3. – С. 312–321. <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321>
21. Borojerdian, P. Structural and Optical Study of SnO Nanoparticles Synthesized Using Microwave – Assisted Hydrothermal Route / P. Borojerdian // *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 9, № 2. – P. 95–100.
22. Gardiner, D. J. Practical Raman Spectroscopy / D. J. Gardiner, P. R. Graves. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag. – 1989. – 157 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-74040-4>
23. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles / A. Diéguez [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90, № 3. – P. 1550–1557. <https://doi.org/10.1063/1.1385573>
24. Identification of oxygen vacancy types from Raman spectra of SnO₂ nanocrystals / L. Z. Liu [et al.] // *J. Raman Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 43, № 10. – P. 1423–1426. <https://doi.org/10.1002/jrs.4078>
25. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // *Prog. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 79, № 2. – P. 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
26. Calculated static and dynamic properties of -Sn and Sn-O compounds / E. L. Peltzer y Blanca [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1993. – Vol. 48, № 21. – P. 15712–15718. <https://doi.org/10.1002/jrs.4078>
27. Exploring Resonance Raman Spectroscopy / D. Tuschel [et al.] // *Spectroscopy*. – 2018. – Vol. 33, № 12. – P. 12–19.
28. Heiland, G. Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors / G. Heiland, D. Kohl // *Chemical Sensor Technology*. – Elsevier, 1988. – Vol. 1. – P. 15–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-98901-7.50007-5>
29. Gercher, V. A. Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂(110) surfaces / V. A. Gercher, D. F. Cox // *Surf. Sci.* – 1995. – Vol. 322, № 1/3. – P. 177–184. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)90028-4)
30. Site-selectively grown SnO₂ NWs networks on micromembranes for efficient ammonia sensing in humid conditions / J. Samà [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – Vol. 232. – P. 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.091>

References

1. Shankar P., Rayappan J. B. B. Gas Sensing Mechanism of Metal Oxides: The Role of Ambient Atmosphere, Type of Semiconductor and Gases -A Review. *Science Letters*, 2015, vol. 4, pp. 126.
2. Yulianto B., Gumilar G., Septiani N. L. W. SnO₂ Nanostructure as Pollutant Gas Sensors: Synthesis, Sensing Performances, and Mechanism. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 2015, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1155/2015/694823>
3. Das S., Jayaraman V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 66, pp. 112–255. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>
4. Ippommatsu M., Sasaki H., Yanagida H. Sensing mechanism of SnO₂ gas sensors. *Journal of Materials Science*, 1990, vol. 25, no. 1, pp. 259–262. <https://doi.org/10.1007/BF00544217>

5. Davydov S., Moshnikov V., Fedotov A. Adsorption of Oxygen Molecules and Carbon Monoxide Molecules on Tin Dioxide. *Technical Physics*, 2006, vol. 51, pp. 139–141. <https://doi.org/10.1134/S1063784206010221>
6. Kılıç C., Zunger A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Physical Review Letters*, 2002, vol. 88, no. 9, pp. 095501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.095501>
7. Suematsu K., Ma N., Watanabe K., Yuasa M., Tetsuya K., Shimano K. Effect of Humid Aging on the Oxygen Adsorption in SnO₂ Gas Sensors. *Sensors*, 2018, vol. 18, p. 254. <https://doi.org/10.3390/s18010254>
8. Mu R., Zhao Z., Dohnálek Z., Long, J. Structural Motifs of Water on Metal Oxide Surfaces. *Chemical Society Reviews*, 2017, vol. 46, no. 7, pp. 1785–1806. <https://doi.org/10.1039/c6cs00864j>
9. Martinez-Casado R., Mallia G., Harrison N. M., Pérez R. First-Principles Study of the Water Adsorption on Anatase(101) as a Function of the Coverage. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, vol. 122, no. 36, pp. 20736–20744. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05081>
10. Schaub R., Thostrup P., Lopez N., Lægsgaard E., Stensgaard I., Nørskov J. K., Besenbacher F. Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO₂ (110). *Physical Review Letters*, 2001, vol. 87, no. 26, p. 266104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.266104>
11. Wang J. G., Hammer B. Oxidation State of Oxide Supported Nanometric Gold. *Topics in Catalysis*, 2007, vol. 44, no. 1–2, pp. 49–56. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0277-9>
12. Ionescu R., Vancu A., Moise C., Tomescu A. Role of Water Vapour in the Interaction of SnO₂ Gas Sensors with CO and CH₄. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, vol. 61, no. 1, pp. 39–42. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00277-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00277-4)
13. Slater B., Catlow C. R. A., Williams D. E., Stoneham A. M. Competitive Adsorption of O₂ and H₂O at the Neutral and Defective SnO₂ (110) Surface. *MRS Online Proceedings Library*, 2000, vol. 658. <https://doi.org/10.1557/proc-658-gg9.33>
14. Ducéré J.-M., Hemeryck A., Estève A., Rouhani M. D., Landa G., Ménini P., Tropis C., Maisonnat A., Fau P., Chaudret B. A Computational Chemist Approach to Gas Sensors: Modeling the Response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O Gases. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, vol. 33, no. 3, pp. 247–258. <https://doi.org/10.1002/jcc.21959>
15. Zakaryan H. Adsorption of the H and H₂O on SnO₂ Surfaces in an O₂ Environment: Density Functional Theory Study. *Armenian Journal of Physics*, 2016, vol. 9, no. 4, pp. 283–293.
16. Malyshev V. V. Response of semiconducting metal oxides to water vapor as a result of water molecules chemical transformations on catalytically active surfaces. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2008, vol. 82, no. 13, pp. 2329–2339. <https://doi.org/10.1134/s0036024408130293>
17. Adamchuk D. V., Ksenevich V. K. Control of Electrical and Optical Parameters of Humidity Sensors Active Elements Based on Tin Oxides Films with Variable Composition. *Devices and Methods of Measurements*, 2019, vol. 10, no. 2, pp. 138–150 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2019-10-2-138-150>
18. Ksenevich V. K., Adamchuk D. V., Odzhaev V., Żukowski P. V. Fabrication and Characterization of Transparent Tin Dioxide Films with Variable Stoichiometric Composition. *Acta Physica Polonica A*, 2015, vol. 128, no. 5, pp. 861–863. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.128.861>
19. Ksenevich V. K., Adamchuk D. V., Poklonski N. A., Navickas M., Banys J. Nonstoichiometric tin oxide films: study by x-ray diffraction, raman scattering and electron paramagnetic resonance. *Lithuanian Journal of Physics*, 2019, vol. 59, no. 4, pp. 179–185.
20. Adamchuk D. V., Ksenevich V. K., Gorbachuk N. I., Shimanskij V. I. Impedance spectroscopy of polycrystalline tin dioxide films. *Devices and Methods of Measurements*, 2016, vol. 7, no. 3 pp. 312–321 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2016-7-3-312-321>
21. Borojerdian P. Structural and Optical Study of SnO Nanoparticles Synthesized Using Microwave – Assisted Hydrothermal Route. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 9, no. 2, pp. 95–100.
22. Gardiner D. J., Graves P. R. *Practical Raman Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1989. 157 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-74040-4>
23. Diéguez A., Romano-Rodríguez A., Vilà A., Morante J. R. The Complete Raman Spectrum of Nanometric SnO₂ Particles. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 90, no. 3, pp. 1550–1557. <https://doi.org/10.1063/1.1385573>
24. Liu L. Z., Li T. H., Wu X., Shen J. C., Chu P. K. Identification of Oxygen Vacancy Types from Raman Spectra of SnO₂. *Nanocrystals*, 2012, vol. 43, no. 10, pp. 1423–1426. <https://doi.org/10.1002/jrs.4078>
25. Batzill M., Diebold U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Progress in Surface Science*, 2005, vol. 79, no. 2, pp. 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>
26. Peltzer y Blanca E. L., Svane A., Christensen N. E., Rodríguez C. O., Cappannini O. M., Moreno M. S. Calculated Static and Dynamic Properties of -Sn and Sn-O Compounds. *Physical Review B*, 1993, vol. 48, no. 21, pp. 15712–15718. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.15712>
27. Tuschel D. Exploring Resonance Raman Spectroscopy. *Spectroscopy*, 2018, vol. 33, no. 12, pp. 12–19.
28. Heiland G., Kohl D. Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors. *Chemical Sensor Technology. Vol. 1*. Elsevier, 1988, pp. 15–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-98901-7.50007-5>
29. Gercher V. A., Cox D. F. Water Adsorption on Stoichiometric and Defective SnO₂ (110) Surfaces. *Surface Science*, 1995, vol. 322, no. 1–3, pp. 177–184. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)90028-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)90028-4)
30. Samà J., Barth S., Domènech-Gil G., Prades J.-D., López N., Casals O., Gràcia I., Cané C., Romano-Rodríguez A. Site-Selectively Grown SnO₂ NWs Networks on Micromembranes for Efficient Ammonia Sensing in Humid Conditions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 232, pp. 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.091>

Информация об авторах

Адамчук Дмитрий Вячеславович – научный сотрудник НИЛ физики электронных материалов кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: AdamchukDV@bsu.by

Ксеневиц Виталий Казимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий НИЛ физики электронных материалов кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: Ksenevich@bsu.by

Поклонский Николай Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: Poklonski@bsu.by

Ковалев Александр Игоревич – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: KovalevAI@bsu.by

Information about the authors

Dzmitry V. Adamchuk – Reseacher, Laboratory of Physics of Electronic Materials, Department of Semiconductor Physics and Nanoelectronics, Faculty of Physics, Belarusian State University (4, Nezavisimosty Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: AdamchukDV@bsu.by

Vitaly K. Ksenevich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Laboratory of Physics of Electronic Materials, Department of Semiconductor Physics and Nanoelectronics, Faculty of Physics, Belarusian State University (4, Nezavisimosty Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Ksenevich@bsu.by

Nikolai A. Poklonski – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the Department of Semiconductor Physics and Nanoelectronics, Faculty of Physics, Belarusian State University (4, Nezavisimosty Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Poklonski@bsu.by

Aliaksandr I. Kavaleu – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Lecturer of the Department of Semiconductor Physics and Nanoelectronics, Faculty of Physics, Belarusian State University (4, Nezavisimosty Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: KovalevAI@bsu.by