

Н. В. МАКСИМЧУК, д. т. н. А. Н. ШИМЫРЕВА,
к. т. н. А. В. БОРИСОВ

Украина, НТУУ «Киевский политехнический институт»
E-mail: lejanel@ukr.net

Дата поступления в редакцию
03.06 2010 г.

Оппонент к. ф.-м. н. О. Б. ОХРИМЕНКО
(ИФП им. Лашкарёва, г. Киев)

СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦЕРИЯ

Установлены основные закономерности формирования наноструктурных пленок CeO_x с управляемыми физическими свойствами, что расширяет область их применения для создания сенсоров различного назначения.

Оксид церия с уверенностью можно назвать многофункциональным материалом исходя из его широкого практического применения в оптике, электронике и, особенно, для реализации сенсоров газа, влажности, температуры и радиационных дозиметров. Высокое значение диэлектрической проницаемости этого материала (15—52, в зависимости от условий получения) и высокое качество его эпитаксиального слоя на кремнии открывает перспективы для будущих микроэлектронных применений, например в качестве малоразмерных стабильных конденсаторов хранения в устройствах динамической памяти, альтернативных диэлектриков в КМОП-устройствах, в структурах SOI (кремний-на-диэлектрике) [1—5]. Сходство кристаллических решеток оксида церия и кремния позволяет использовать CeO_2 для гетероэпитаксиального выращивания монокристаллических пленок или буферных слоев [3, 6]. Такие пленки применяют для создания полевых транзисторов, МДП-варакторов и фотоваракторов, поскольку материал имеет ряд важных преимуществ по сравнению с диоксидом и нитридом кремния. Его высокая диэлектрическая проницаемость и, соответственно, большая электрическая прочность дает возможность использовать более тонкие диэлектрические слои. Ширина запрещенной зоны $E_g=3,6$ эВ обуславливает лучшую диэлектрическую изоляцию структуры и уменьшает ток утечки через диэлектрик. Материал обладает химической стойкостью в кислотно-щелочных средах и непроницаемостью для подвижных ионов натрия. Большая плотность поверхностных чувствительных центров у пленок CeO_x (до 10^{20} см $^{-2}$) обуславливает более высокую рН-чувствительность сенсоров на основе ионоселективных полевых транзисторов (ИСПТ). Параметр расхождения постоянных решетки CeO_2 и кремния достаточно мал — $\Delta a/a=0,35\%$, что обеспечивает лучшую адгезию с кремнием и, как следствие, уменьшение плотности поверхностных состояний, увеличение крутизны вольт-амперных харак-

теристик сенсоров на основе ИСПТ. Кроме того, следует отметить высокую термическую и химическую стабильность, качественную иммобилизацию биохимических элементов при создании биосенсоров [7].

Практическое применение нанокристаллических пленок оксида церия не ограничивается вышесказанным. Так, на их основе авторами были разработаны новые типы фоточувствительных элементов (фоторезисторы и фотодиоды) для биолюминесцентных сенсорных систем [8 — 10]. Такие пленки заслуживают особого внимания, поскольку в связи с квантово-размерными эффектами они приобретают новые функциональные свойства, не характерные для монокристаллических, микрокристаллических и аморфных структур. Наноструктурные пленки могут иметь гораздо большую электропроводность, радиационную стойкость и стабильность, чем химически идентичные им порошковые и объемные материалы. Их применение перспективно в материаловедении и в физике твердого тела.

Целью настоящей работы было исследование закономерностей формирования пленок оксида церия и влияния их структурных свойств на физические характеристики созданных высокоэффективных сенсорных преобразователей.

Технология получения тонких пленок CeO_x

Тонкие пленки оксида церия, в зависимости от их назначения, получали двумя технологическими способами: методом вакуумного «взрывного испарения» — для создания биолюминесцентных сенсоров, и методом «окисления металлического зеркала» — для изготовления внешнего затворного диэлектрика ионоселективных полевых транзисторов. Для создания МДП-фотодиодов применяли оба метода.

По технологии «взрывного испарения» (метод «вспышки») пленки CeO_x толщиной 200—500 нм получали из соответствующих порошкообразных смесей и соединений [12—14]. Испарение проводилось в вакууме порядка 10^{-3} — 10^{-2} Па. Пленки оксида церия осаждали при температуре от 175 до 300°C на подложках разных типов — монокристаллическом кремнии с пленками оксида кремния, монокристаллическом p- и n-кремнии.

Омические контакты к слоям оксида церия изготавливали путем осаждения пленок титана и никеля методом электронно-лучевого испарения. К контактными

площадкам припаивались электрические выводы, поверхность защищалась тонким слоем прозрачного компаунда.

Тонкие нанокристаллические пленки оксида церия для применения в качестве внешнего затворного диэлектрика ИСПТ, получали методом «окисления металлического зеркала», при котором сначала электронно-лучевым испарением осаждаются тонкие пленки церия. Такая технология довольно проста, процесс не занимает много времени и позволяет использовать стандартное оборудование при относительно низкой температуре. Полученные пленки отличаются равномерностью по толщине, однородностью параметров и близким к стехиометрическому составом. Для обеспечения равномерности толщины пленки напыление церия проводилось в два этапа в разных направлениях. После первого этапа пластины поворачивались на 180° в горизонтальной плоскости. Давление в камере составляло 10^{-5} Па, ток эмиссии — 140 мА, ускоряющее напряжение — 12 кВ, температура подложки поддерживалась на уровне 160°C . После напыления пленки подложки выдерживались при этой температуре в течение 10 мин. Окисление церия происходило в диффузионной печи при температуре 300°C в кислородной среде.

Для стабилизации отклика ИСПТ пленку оксида церия наносили на тонкий слой оксида кремния, который предварительно выращивали на подложке методом термического окисления.

Исследование структурных свойств пленок CeO_x

Микроструктура пленок CeO_x , полученных указанными методами при разной температуре подложки, изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 6490LV (ускоряющее напряжение составляло 20 кВ) и трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) ПЭМ-В-М с разрешающей способностью 0,21 нм и ускоряющим напряжением 125 кВ.

СЭМ-анализ показал, что оба метода позволяют получать качественные, плотноупакованные пленки оксида церия, которые характеризуются гомогенностью по толщине и составу. Однако наиболее однородными были пленки, осажденные на подложки монокристаллического кремния c-Si, и пленки, изготовленные по технологии «окисление металлического зеркала».

На светопольных и темнопольных ТЭМ-изображениях структуры пленок, полученных методом «взрывного испарения» при температуре подложки 175°C (рис. 1, а — в), наблюдается аморфная матрица с гранецентрированными нанокристаллами CeO_2 кубической формы, расположенными попарно (рис. 1, б). Это подтверждается наличием гало от аморфной фазы и дифракционных пятен от плоскостей {111} пары кристаллов на дифрактограмме пленок (рис. 1, з). Средний размер нанокристаллов CeO_2 составляет 36 нм.

Анализ ТЭМ-изображений микроструктуры пленок, полученных методом «взрывного испарения» при температуре 200°C (рис. 2) показал, что пленки представляют собой поликристалл с хаотически расположенными нанозернами размером от 10 до 40 нм. Соответствующая электронограмма приведена на рис. 2, б. Наблюдаемые прерывистые кольца свидетельствуют о микрокристаллической (наноразмерной) структуре пленок.

По данным ТЭМ-исследования установлено, что пленки, полученные методом «взрывного испарения» при температуре подложки 175°C , состоят из аморфной и кристаллической фаз, т. е. аморфной матрицы, в которой расположены нанокристаллы, тогда как пленки, изготовленные по той же технологии при 200°C , имеют нанокристаллическую структуру.

Рентгеноструктурный анализ выполнялся на Х-дифрактометре модели DMAX-B (Япония). Исследования пленок оксида церия, полученных при температуре подложки 200°C , показали наличие дифрак-

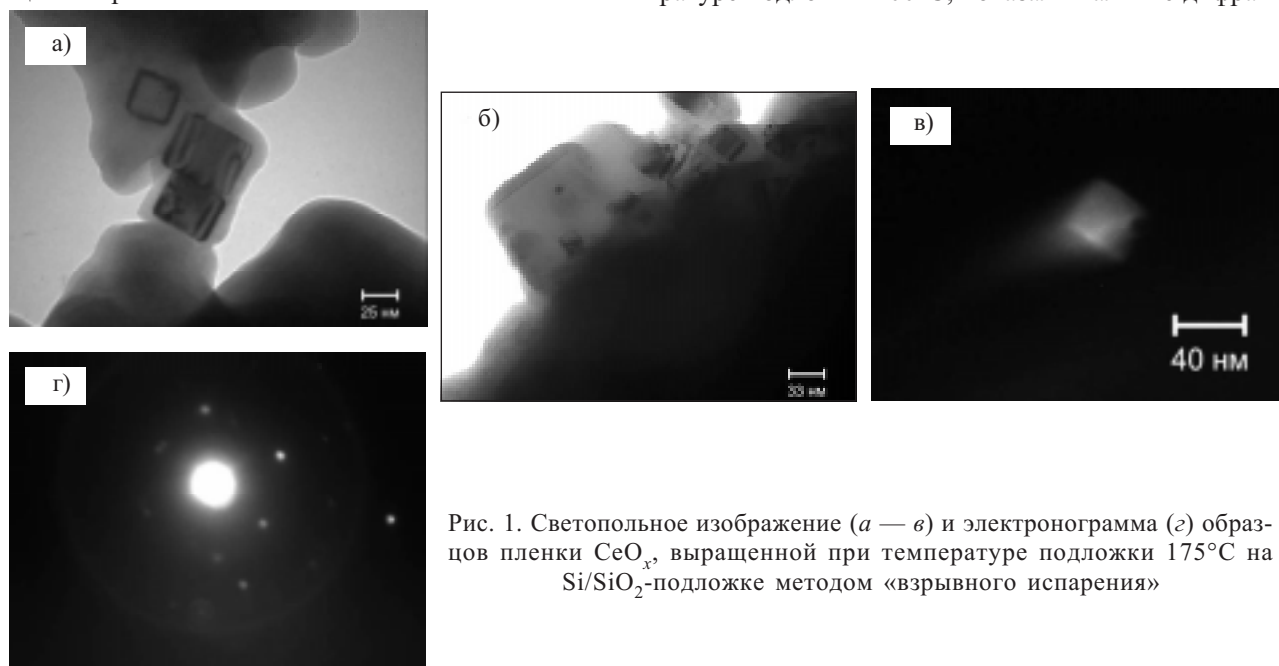


Рис. 1. Светопольное изображение (а — в) и электронограмма (з) образцов пленки CeO_x , выращенной при температуре подложки 175°C на Si/SiO₂-подложке методом «взрывного испарения»

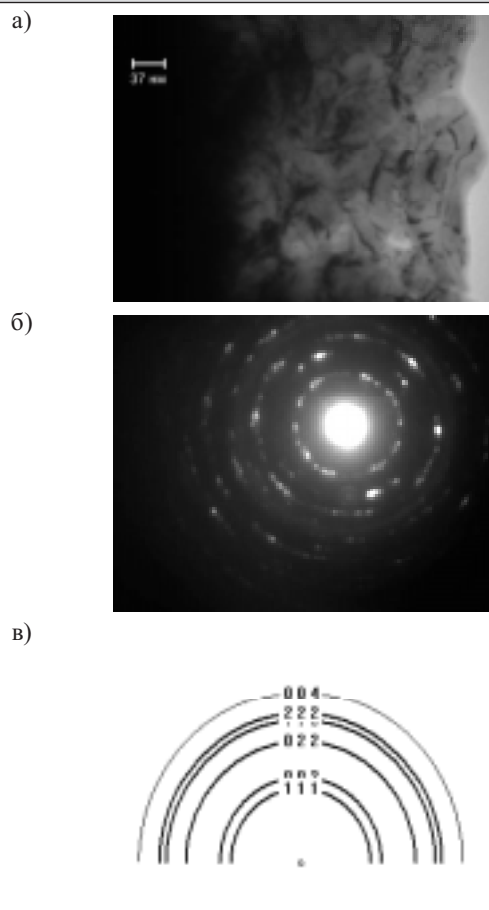


Рис. 2. Микроструктура пленки CeO_x , полученной на Si/SiO_2 -подложке при температуре 200°C методом «взрывного испарения» (а), экспериментальная (б) и модельная (в) электронограммы

ционных рефлексов, характерных для поликристаллической фазы CeO_2 [15]. Наибольшей интенсивностью характеризовались пики испускания при $2\theta=28,7^\circ$ от плоскостей $\{111\}$, что свидетельствует о доминирующей ориентации нанозерен пленки вдоль этой плоскости.

Известно, что разные фазы оксида церия — Ce_2O_3 и CeO_2 — имеют разные электронные структуры запрещенной зоны, а точечные дефекты приводят к образованию локализованных состояний в запрещенной зоне [16]. Поэтому были проведены исследования электронной структуры и состава полученных пленок с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре «SERIES 800 XPS» Kratos Analytical [17]. Абсолютная разрешающая способность спектрометра, которая определялась как ширина кривой на половине высоты линии $\text{Ag}3d_{5/2}$, равняется 1,1 эВ, точность определения энергии связи не превышала 0,1 эВ. Энергия связи электронов E_b калибровалась по стандартной линии $\text{C}1s$ электронов графита на поверхности исследованных образцов и составляла 284,5 эВ. Источником излучения служила рентгеновская трубка с магниевым анодом ($U=12\text{ кВ}$, $I=30\text{ мА}$), использующая немонахроматическое Mg -излучение с энергией 1253,6 эВ.

Анализ состава нанокристаллических пленок оксида церия показал, что в зависимости от метода получения пленки и технологических режимов (прежде всего, от температуры подложки) изменяется соотношение концентраций ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} в пленках CeO_x , причем это отражается на их электронной структуре. РФЭС-анализ пленок, выращенных при температуре подложки 175°C , выявил Ce_2O_3 -фазу и слабые пики, которые характеризуют конечные состояния Ce^{4+} [18], что согласуется с данными ТЭМ-анализа о наличии аморфной матрицы с вкраплениями нанокристаллов CeO_2 . Таким образом, фаза Ce_2O_3 , выявленная с помощью РФЭС-метода, аморфная. Однако у пленок оксида церия, полученных при температуре 200°C , как ТЭМ-, так и РФЭС-анализы показали наличие нанокристаллической фазы CeO_2 со структурным типом $\text{Fm}3m$.

Фотоэлектрические свойства пленок оксида церия

Фотоэлектрические свойства любых пленок существенно зависят от их химического состава, а также от микроструктуры и морфологии, которые определяются, прежде всего, технологическими режимами получения пленки. Именно поэтому было исследовано влияние микроструктуры тонких пленок оксида церия на их фотоэлектрические характеристики.

Как показали ТЭМ-, РФЭС- и рентгеноструктурный анализы, в пленках оксида церия в зависимости от температуры подложки может существовать как одна поликристаллическая фаза, так и два структурных компонента — кристаллический (представленный кристаллитами CeO_2) и межкристаллитный (Ce_2O_3). Поскольку свойства этих фаз значительно отличаются, их соотношение определяет электрические и фотоэлектрические свойства пленок. При уменьшении линейных размеров кристаллитов доля межкристаллитной фазы существенно возрастает. Как показывают многочисленные исследования, межкристаллитная фаза представляет собой стекловидную среду с изотропными свойствами, а нанокристаллический материал представляет собой изотропную матрицу со случайно расположенными вкраплениями кристаллической фазы [19].

Для исследования влияния на фотоэлектрические свойства пленок оксида церия их микроструктуры и типа подложки снимались передаточные и люкс-амперные характеристики (ЛАХ) при облучении пленок белым и синим светом [8—10]. По ЛАХ были вычислены коэффициенты фоточувствительности $K_{\text{фч}}$ пленок CeO_x , осажденных на подложках разных типов (рис. 3). Максимальная фоточувствительность к белому и синему свету обнаружена у нанокристаллических пленок, полученных при температуре подложки 200°C независимо от ее типа.

На базе тонких нанокристаллических пленок CeO_x были реализованы относительно дешевые миниатюрные фоторезисторы для регистрации биолюминесценции, которые в отличие от традиционных фотоэлектронных умножителей не нуждаются в высоковольтных источниках питания. Разработанные фоторезисторы способны регистрировать слабые биолюминес-

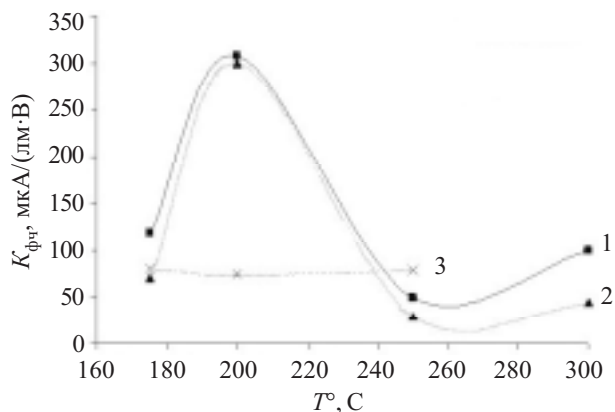


Рис. 3. Зависимость коэффициента фоточувствительности пленок оксида церия от температуры подложки для разных ее типов:

1 — SiO_2 ; 2 — $n\text{-Si}$; 3 — $p\text{-Si}$

центные сигналы на уровне освещенности 600 квантов/(с·см)² [8—10].

Характеристики МДП-структур на основе пленок оксида церия

Главным фактором, который влияет на чувствительность и стабильность сенсоров на основе МДП-структур, являются процессы, происходящие на границе раздела «полупроводник — диэлектрик». Поэтому и к этой границе, и к материалу диэлектрика предъявляются повышенные требования.

Свойства границы раздела «полупроводник Si — диэлектрик CeO_x » изучались методом вольт-фарадных характеристик. Измерения проводились на частоте 1,2 МГц.

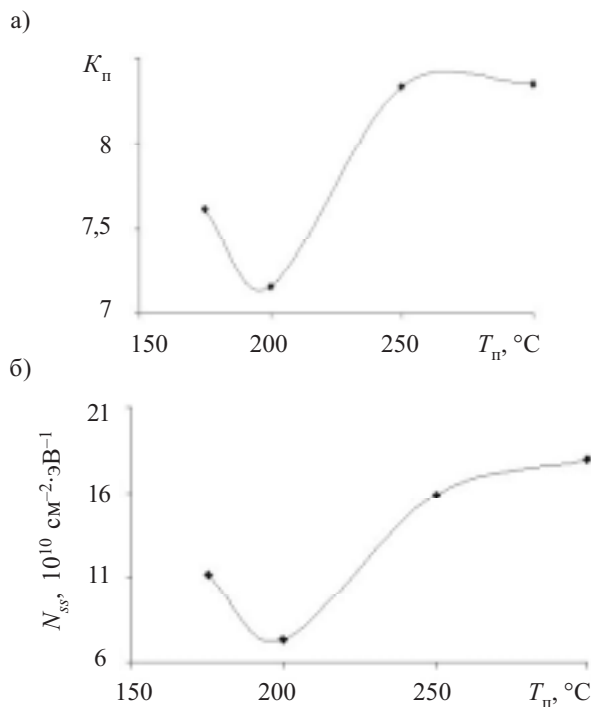


Рис. 4. Зависимости коэффициента перекрытия (а) и плотности поверхностных состояний (б) от температуры подложки для МДП-структур, полученных с помощью метода «взрывного испарения»

Исследования влияния температуры Si-подложки на коэффициент перекрытия по емкости $K_p = C_{\text{max}}/C_{\text{min}}$ и плотность поверхностных состояний на границе раздела «диэлектрик — полупроводник» N_{ss} для МДП-структур (рис. 4), изготовленных методом взрывного испарения, показывают, что в рассматриваемом диапазоне температуры коэффициент перекрытия МДП-структур зависит от температуры подложки и лежит в пределах 7,6—8,4, что приблизительно в 2 раза больше, чем у структур на основе SiO_2 . Характер зависимости от T_p плотности поверхностных состояний N_{ss} исследуемых МДП-структур аналогичен зависимости $K_p(T_p)$: минимальное значение N_{ss} наблюдалось для пленок CeO_x , выращенных при температуре подложки 200°C , а увеличение температуры подложки приводит к увеличению плотности поверхностных состояний, что обусловлено морфологическими изменениями структуры пленки, в частности увеличением степени поликристалличности (т. е. отношения объема кристаллической фазы к объему аморфной фазы в пленке).

Однако для МДП-структур, полученных с помощью метода «окисления металлического зеркала», характерно снижение плотности поверхностных состояний на порядок ($N_{ss} = 6,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$) и рост K_p более чем в 3 раза по сравнению со структурами, пленки CeO_x которых были изготовлены по технологии «взрывного испарения». Это свидетельствует о значительном улучшении качества границы раздела «полупроводник — диэлектрик» и технологичности метода «окисления металлического зеркала» для получения тонких пленок оксида церия.

Были проведены также исследования зависимости коэффициента выпрямления от температуры подложки диодных МДП-структур, диэлектрическая пленка CeO_x которых изготавливалась по технологии «взрывного испарения» (рис. 5). Максимальное значение коэффициента выпрямления (1875) наблюдалось при температуре подложки 200°C , что объясняется повышенной электропроводностью таких структур при прямом смещении за счет нанокристаллической микроструктуры пленки CeO_x .

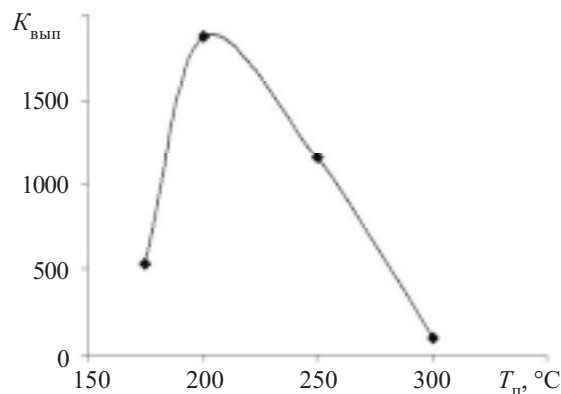


Рис. 5. Зависимость коэффициента выпрямления МДП-фотодиодов от температуры подложки для образцов, полученных методом «взрывного испарения»

Параметры МДП-структур на основе пленок оксида церия на монокристаллическом кремнии, полученных разными методами

Тип структуры	Метод нанесения	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	ε	$K_{\text{вып}}$	$K_{\text{п}}$	$N_{\text{ss}}, \text{см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$
c-Si-CeO _x , КЭФ 4,5/0,1	Взрывное испарение	175	10,6	533	7,61	$1,12 \cdot 10^{11}$
c-Si-CeO _x , КЭФ 4,5/0,1	Взрывное испарение	200	9,5	1875	7,15	$7,32 \cdot 10^{10}$
c-Si-CeO _x , КЭФ 4,5/0,1	Взрывное испарение	250	9,6	1154	8,33	$1,59 \cdot 10^{11}$
c-Si-CeO _x , КЭФ 4,5/0,1	Взрывное испарение	300	8,5	100	8,35	$1,85 \cdot 10^{11}$
c-Si-CeO _x , КДБ 10/0,1	Окисление металлического зеркала	160	15	4800	13	$6,8 \cdot 10^{10}$
c-Si-SiO ₂	Термическое окисление	1100—1300	3,9	2500	≈ 4	$10^{11}—10^{12}$

Однако максимальные значения коэффициента выпрямления (4800), диэлектрической проницаемости (15), коэффициента перекрытия по емкости (13) и минимальная плотность поверхностных состояний на границе «полупроводник — диэлектрик» ($6,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$) достигались в пленках CeO_x, полученных по технологии «окисления металлического зеркала» [7].

Практическое применение нанокристаллических пленок CeO_x

На базе разработанных полупроводниковых фотоприемников был реализован и исследован портативный электронный биолюменометрический комплекс, использующий живые организмы (дафнии и биолюминесцентные бактерии) для определения концентрации токсических веществ [20]. Принцип работы сенсоров такого вида основан на регистрации интенсивности биолюминесценции, которая возникает в результате взаимодействия метаболитов дафний и люминола при активации процесса с помощью перекиси водорода. Минимальный порог чувствительности такого метода к патулину составляет 0,1 мг/л за 2 ч и 0,01 мг/л за 6 и 24 ч эксперимента. Метод с использованием биолюминесцентных бактерий дает возможность определить патулин с концентрацией 0,63 мг/л за 1 ч анализа. Для бифентрина минимальный порог чувствительности сенсора с использованием дафний составлял 0,01 мг/л за 3 ч и 0,0001 мг/л за 24 ч эксперимента.

Разработанный метод определения токсичности объектов окружающей среды на основе регистрации уровня хемилюминесценции среды под действием продуктов жизнедеятельности *D. magna* и биолюминесценции *Ph. phosphoreum* В 7071 характеризуется стабильной воспроизводимостью и повышенной чувствительностью. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности метода и целесообразности его использования.

На основе гетероперехода «CeO_x — монокристаллический кремний» были реализованы диодные структуры с высоким коэффициентом выпрямления

$K_{\text{вып}} = 4800$ и повышенной фоточувствительностью. Максимальная фоточувствительность наблюдалась для фотодиодных структур, пленка CeO_x которых формировалась при температуре 200°C. Это дает основание считать, что при такой температуре формируется упорядоченная структура с минимальным количеством рекомбинационных центров, что и обеспечивает повышенную фоточувствительность как фоторезисторов, так и фотодиодов.

Нанокристаллические пленки оксида церия были успешно применены в качестве подзатворного диэлектрика ИСПТ для создания чувствительных, стабильных и надежных биосенсоров [7]. ИСПТ является мощным инструментом для изучения токсичного воздействия разных веществ, в том числе лекарственных препаратов и продуктов питания, на биохимические процессы, которые происходят в живом организме. ИСПТ способны регистрировать сложные химические и биологические процессы — перенос зарядов или окислительно-восстановительные реакции (например, механизмы ионного обмена и транспорта через мембрану). ИСПТ с нанокристаллической пленкой CeO_x были разработаны для создания высокоспецифических иммунных биосенсоров токсичности, принцип действия которых базируется на изменении pH среды в результате образования иммунного комплекса между антителом и микотоксином.

Чувствительность по току стока ИСПТ-структур с диэлектриком CeO_x составляет 1,4 мкА/pH, что вдвое больше по сравнению со структурами на основе SiO₂-Si₃N₄, а pH-чувствительность для диэлектрика CeO_x больше на 9,4 % и равна 58 мВ/pH, что близко к максимально возможной чувствительности для структуры «полупроводник — диэлектрик — раствор», так называемой Нернстовой чувствительности, которая составляет 59 мВ/pH. К тому же, если учитывать высокую химическую стойкость и простоту получения тонких пленок CeO_x, их можно считать весьма перспективными для использования в качестве ион-чувствительного материала ионоселективных по-

левых транзисторов — основного элемента мультисенсорных систем биомедицинского назначения, в частности, для определения концентрации токсичных веществ.

МДП-варакторы также используют как один из элементов сенсоров для определения пестицидов, ионов тяжелых металлов, глюкозы, мочевины, ионов H^+ , K^+ , Na^+ и др. В основе работы сенсоров данного типа лежит метод измерения высокочастотных вольт-фарадных характеристик. Адсорбция заряженных частиц, которые возникают в результате биохимической реакции, чувствительной поверхностью диэлектрика фиксируется с появлением сдвига вольт-фарадной характеристики вдоль оси напряжений. МДП-варакторы на основе нанокристаллических пленок оксида церия были выбраны для создания сенсоров, в которых осуществляется управление зарядом, образующимся в результате биохимической реакции [18]. К тому же, исследуемые МДП-структуры на основе нанокристаллических пленок оксида церия, полученных обоими методами, отличаются высокой стабильностью в исследуемом диапазоне частот (430 кГц — 1,26 МГц) благодаря отсутствию обмена электронными состояниями, локализованными на границе раздела «диэлектрик — полупроводник» [18].

Выводы

Таким образом, установлено, что нанокристаллические пленки оксида церия, полученные методом «взрывного испарения» при температуре подложки 200°C независимо от ее типа обеспечивают максимальную фоточувствительность фоторезисторов и МДП-фотодиодов, изготовленных на основе таких пленок. Это позволяет создавать новые типы чувствительных элементов биолюминесцентных сенсорных систем.

Из сравнения характеристик МДП-структур, изготовленных на основе пленок CeO_x , полученных разными методами, следует, что метод «окисления металлического зеркала» дает пленки с лучшими характеристиками, чем метод «взрывного испарения». Диэлектрическая проницаемость, коэффициент перекрытия по емкости, коэффициент выпрямления таких структур намного превосходят характеристики МПД-структур на основе SiO_2 .

Учитывая высокую химическую стойкость оксида церия, стабильность характеристик, а также простоту получения тонких пленок этого диэлектрика, можно считать разработанные сенсоры с рекордным среди аналогов значением pH-чувствительности перспективными для создания недорогих, портативных, высокочувствительных и надежных мультипараметрических приборов для экологического мониторинга, исследования воздействия токсичных агентов на разные химические и биологические процессы, для биомедицинских и других целей вместо распространенных сегодня типов дорогой, громоздкой, сложной аналитической аппаратуры.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Patsalas P., Logothetidis S. Structure-dependent properties of nanocrystalline cerium oxide films // *Physical Review*.— 2003.— N B 68.— P. 035104-1—035104-13.

2. Bertaux S., Reynders P., Heintz J-M. Sintering and color properties of nanocrystalline CeO_2 films // *Thin Solid Films*.— 2005.— N 473.— P. 80—88.

3. Skorodumova N. V., Ahuja R., Simak S. I. et al. Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles // *Physical Review B*.— 2001.— Vol. 64.— P. 115108—1—115108—9.

4. Shmyryeva A. N., Semikina T. V., Scurtul K. D. Composite cerium oxide thin films for oxygen and CO sensors // *Book of Abstracts. Physical, Chemical and Biological Sensors, Fourth International Workshop "Russian technologies for industrial applications"*.— Russia, St.-Petersburg.— 2000.— P. 32.

5. Шмырева А. Н. Микроэлектронные сенсоры для определения концентрации NO. // *Электроника и связь*.— 2003.— № 18.— С. 104—107.

6. Shmyryeva A. N., Fursenko A. N., Semikina T. V. Fiber-optical sensor of acidity ambient (pH) metrology // *J. Solid State Phenomena*.— 1998.— № 63—64.— P. 341—346.

7. Максимчук Н. В. Процеси взаємодії біохімічних комплексів з поверхнею плівки нанокристалічного оксиду церію // *Сб. науч. трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии»*.— Киев.— 2009.— Т. 7, №3.— С. 813—824.

8. Шмырева А. Н., Максимчук Н. В. Фоторезистивные преобразователи для биолюминесцентных сенсорных систем // *Электроника и связь*.— 2007.— № 1.— С. 5—11.

9. Борисов А. В., Шмырева А. Н., Максимчук Н. В. Нанокристаллические пленки оксида церия для биолюминесцентных сенсорных систем // *Сб. науч. трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии»*.— Киев.— 2009.— Т. 7, № 1.— С. 245—254.

10. Максимчук Н. В., Борисов А. В., Шмырева А. Н. Фотоэлектрические процессы в наноструктурных пленках оксида церия // *Тр. междунар. симпозиума «Нанопотоника»*.— Украина, Ужгород.— 2008.— С. 54—55.

11. Bin Zhu, Changrong Xia, Xiaouguan Luo et al. Transparent two-phase composite thin film with high conductivity // *Thin Solid Films*.— 2001.— N 385.— P. 209—214.

12. Shmyryeva A. N., Dushejko M. G., Scurtul K. D. Thermoelectrical properties of the cerium oxide semiconductor films // *Extend Abstracts of 7th Joint Vacuum Conference of Hungary*.— Austria, Croatia and Slovenia.— 1997.— P. 253.

13. Shmyryeva A. N., Semikina T. V., Dushejko M. G., Scurtul K. D. New thin films oxide materials CeO_2 — ZnO for sensing // *Book of Abstracts. Workshop «Sensors springtime in Odessa»*.— Odessa.— 1998.— P. 70—71.

14. Yushchenko A. V., Ilchenko V. V., Shmyryeva A. N., Telega V. M. The response of the heterostructure nanoscale layer CeO_2 — p -Si to the gas ammonia environment // *Proceed. of the 1st International Conf. "Electronics and Applied Physics"*.— Ukraine, Kiev.— 2005.— P. 100—101.

15. Шмырева А. Н. Микроэлектронные сенсорные системы // *Электроника и связь*.— 2005.— № 29.— С. 5—15.

16. Patsalas P., Logothetidis S., Metaxa S. Optical performance of nanocrystalline transparent ceria films // *Applied Physics Letters*.— 2002.— N 81.— P. 466—468.

17. Ющенко А. В., Ильченко В. В., Шмырева А. Н. и др. Формирование наноструктурных пленок CeO_x , напыленных методом «взрывного» испарения на поверхности p -Si (100) // *Proceed. of the 1st International Conf. "Electronics and Applied Physics"*.— Ukraine, Kiev.— 2005.— P. 102—106.

18. Максимчук Н. В., Міняйло О. В., Прокопенко А. С. МДН-фотоварактори з плівкою оксиду церію // *Збірник статей II конференції молодих вчених «Електроніка 2009»*.— Київ.— 2009.— Ч. I.— С. 51—58.

19. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю. А. Чаплыгина.— М.: Техносфера, 2003.

20. Мельник В. Г., Назаренко В. І., Стародуб М. Ф. та ін. Електронний біолюмінесцентний прилад для визначення токсичних речовин // *Електроника и связь. Тематич. вып. «Проблемы электроники»*.— 2008.— Ч. 2.— С. 110—114.