

## **ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА ПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ**

**А. Е. Почтенный, В. Г. Лугин, А. В. Мисевич,  
В. С. Волобуев, С. С. Шиканов**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, [rae@tut.by](mailto:rae@tut.by)

*Установлен механизм влияния адсорбированного кислорода на электропроводность пленок оксида индия ( $In_2O_3$ ). Показана применимость метода циклической термодесорбции для установления вида изобары адсорбции и определения положения примесных уровней.*

В настоящее время тонкие пленки оксида индия широко применяются при разработке газовых сенсоров, гетерогенных катализаторов и солнечных батарей. Использование оксида индия  $In_2O_3$  в качестве газочувствительного материала сдерживается недостаточным знанием механизма проводимости, в частности, роли в проводимости адсорбированного кислорода.

Целью данной работы является установление механизма влияния адсорбированного кислорода на электропроводность пленок оксида индия и выяснения возможности использования полученных результатов для определения параметров исследованного материала.

Тонкие пленки  $In_2O_3$  были получены с помощью термического окисления тонких пленок индия, сформированных методом магнетронного распыления на постоянном токе. Осаждение пленок индия проводили на вакуумном посту ВУП-5М в атмосфере аргона. Давление в процессе распыления составляло около 0,1–1 Па. В качестве катода использовался металлический индий с чистотой ЧДА. Напыление проводили при ускоряющем напряжении 0,5 кВ. Ток разряда составлял 0,15 А. Пленки индия осаждались на подложки из слюды.

После осаждения пленки индия окисляли в электрической муфельной печи в неизотермическом режиме, нагревая до температуры 500–600 °С в течение 40–60 мин и отжигали в изотермическом режиме

при температуре 500 и 600 °С в течение 60 мин. Технология получения оксидных пленок методом термического окисления металлического слоя позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров.

Фазовая структура и морфология поверхности были исследованы методами дифракции электронов с помощью просвечивающего электронного микроскопа H-800 (Hitachi) и растрового электронного микроскопа S-806.

Анализ дифракционных картин электронов показывает, что в оксидных пленках в процессе окисления образуется поликристаллическая структура с кубической сингонией, причем параметры решетки соответствуют структуре именно  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Формирование оксидной пленки сопровождается уменьшением количества мелких частиц и увеличением содержания частиц большего размера, большая часть которых (~80%) находятся в диапазоне 20–55 нм с максимумом в диапазоне 30–35 нм.

Рентгеновский фотоэлектронный спектр оксида индия характеризуется наличием двух спектральных линий с энергиями связи 444,4 и 452 эВ вследствие расщепления мультиплетов 3-го уровня. Химический сдвиг линии  $3d_{5/2}$  в оксидной пленке по отношению к  $\text{In}^0$  составляет 0,9 эВ, что может быть связано с состоянием  $\text{In}^{3+}$ .

Фотоэлектронные линии кислорода показаны на рис. 1. Пик кислорода имеет ярко выраженную асимметрию, что указывает на наличие перекрывающихся пиков, которые различаются по энергии, форме и интенсивности, с собственными энергиями 529,95 и 531,9 эВ. Фотоэлектронная линия с энергией 529,95 эВ имеет более высокую интенсивность и соответствует кислороду, входящему в состав решетки (справочные данные для энергии связи кислорода в составе  $\text{In}_2\text{O}_3$  составляет 530 эВ, и колеблется от 529,1 до 530,9 эВ). Широкая огибающая фотоэлектронных линий кислорода 1s в диапазоне 531–534,5 эВ связана с достаточно большим количеством форм кислорода и его соединений, адсорбированных на поверхности. Фотоэлектронной линии с энергией связи 531,9 эВ может соответствовать как адсорбированный на поверхности кислород в различных формах, так и кислород, содержащийся в гидроксильных группах.

Данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают, что кислород в адсорбированной форме образует глубокие уровни в запрещенной зоне. Эти уровни могут влиять на проводи-

мость пленок посредством изменения подвижности носителей заряда и смещения уровня Ферми.

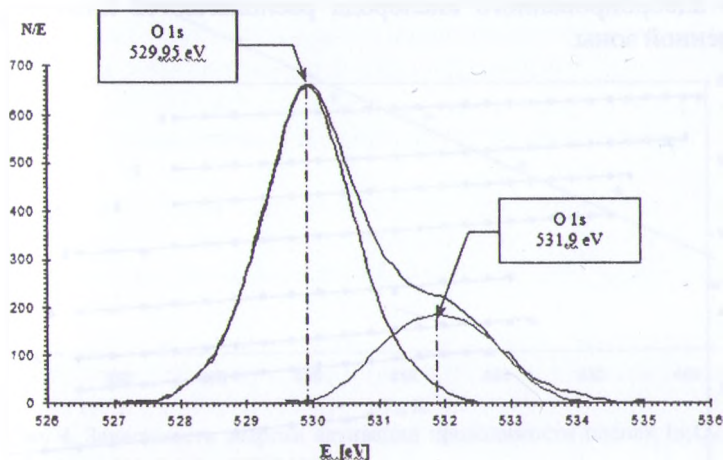


Рис. 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр кислорода в оксиде индия

Проводимость на постоянном токе в интервале температур от комнатной до 170 °С измерялась в вакууме  $10^{-2}$  Па методом циклической термодесорбции [1, 2].

Представленные на рис. 2 температурные зависимости проводимости  $G$  показывают, что по мере десорбции кислорода проводимость пленок оксида индия возрастает, а сами температурные зависимости подчиняются уравнению

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $G_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации проводимости,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Рост предэкспоненциального множителя  $G_0$  при десорбции кислорода (рис. 3) свидетельствует о том, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода увеличивает подвижность носителей заряда. Следовательно, адсорбированный кислород выполняет роль центров рассеяния.

С другой стороны, энергия активации проводимости пленок уменьшается при десорбции кислорода (рис. 4). Следовательно, уменьшение

концентрации адсорбированного кислорода смещает уровень Ферми ближе к дну зоны проводимости, что, вообще говоря, показывает, что уровни адсорбированного кислорода располагаются ниже середины запрещенной зоны.

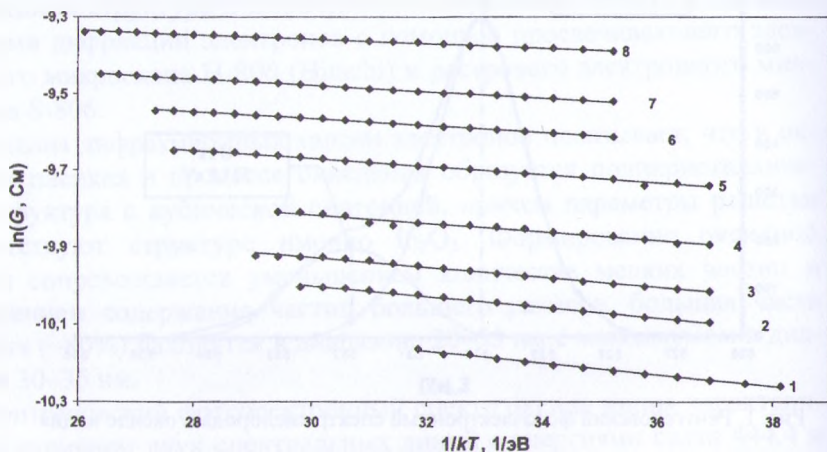


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , измеренные в вакууме при охлаждении от температур 100 °С (1), 110 (2), 120 (3), 130 (4), 140 (5), 150 (6), 160 (7) и 170 (8)

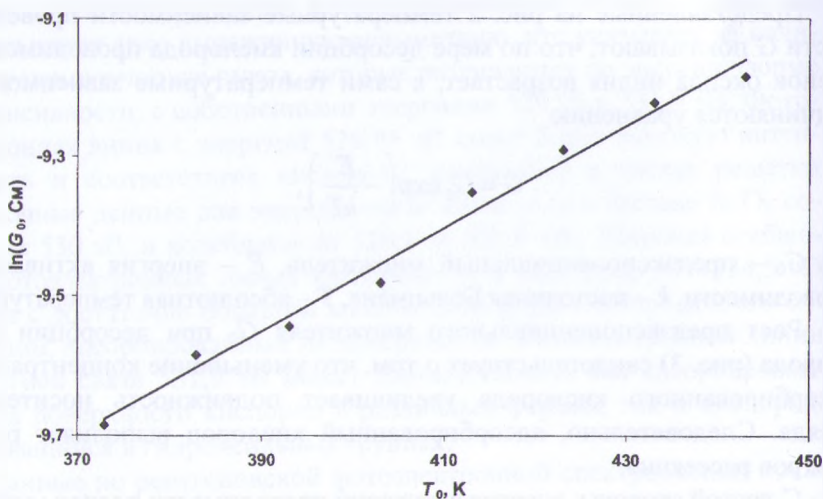


Рис. 3. Зависимость предэкспоненциального множителя пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  от температуры начала охлаждения



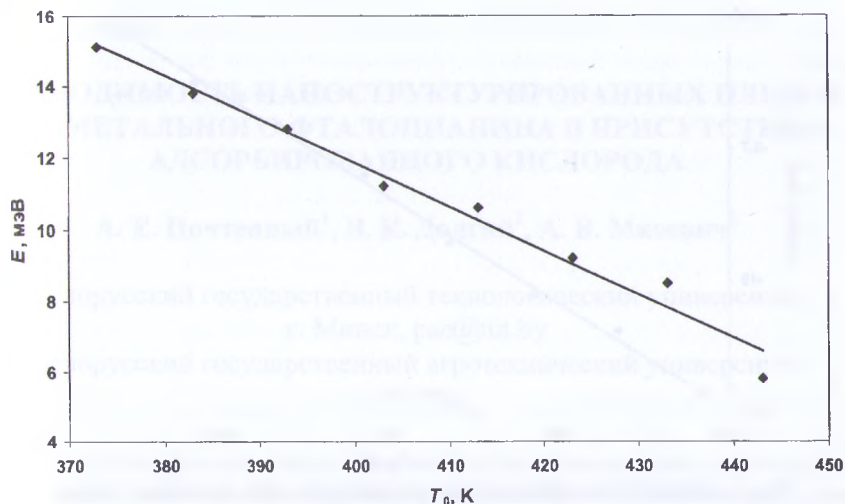


Рис. 4. Зависимость энергии активации проводимости пленок  $In_2O_3$  от температуры начала охлаждения

Таким образом, обнаруженный рост проводимости, связанный с уменьшением концентрации адсорбированного кислорода, обусловлен как тем, что адсорбированный кислород представляет собой центры рассеяния носителей заряда, и уменьшение его концентрации приводит к увеличению подвижности носителей заряда, так и тем, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода смещает уровень Ферми в пленках оксида индия, уменьшая тем самым энергию активации проводимости. Конкретный вид зависимости проводимости пленок оксида индия при комнатной температуре от температуры начала охлаждения приведен на рис. 5.

На основе сопоставления теоретического моделирования с экспериментальными данными получены зависимости концентрации адсорбированного кислорода от температуры (т. е. изобара адсорбции) и показано, что уровни адсорбированного кислорода располагаются в запрещенной зоне оксида индия, образуя энергетический зазор 0,31 эВ с дном зоны проводимости.

Полученные результаты могут использоваться для прогнозирования и оптимизации характеристик адсорбционно-резистивных газовых сенсоров, в частности, сенсоров кислорода, на основе тонких пленок оксида индия.

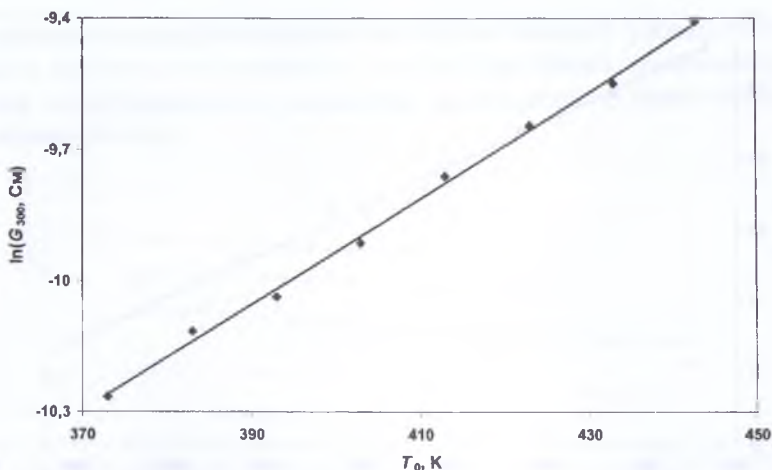


Рис. 5. Зависимость проводимости пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре от температуры начала охлаждения

Работа выполнялась при финансовой поддержке программы «Конвергенция» (грант ГБ16-196).

### Литература

1. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.
2. Почтенный А. Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках. – Минск: БГТУ, 2016. – 171 с.