

**Роль адсорбированного кислорода на электрофизические свойства тонких пленок наноструктурированного оксида индия**

В. К. Долгий<sup>1\*</sup>, В. С. Волобуев<sup>2</sup>, А. Е. Почтенный

<sup>1</sup>*Белорусский государственный аграрный технический университет,  
220023 Минск, пр. Независимости 99, Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный технологический университет,  
220006 Минск, ул. Свердлова 13а, Беларусь*

\* e-mail: [dolgiy.valeriy@mail.ru](mailto:dolgiy.valeriy@mail.ru)

**Аннотация**

Исследованы электрофизические свойства тонких пленок наноструктурированного оксида индия. Структура и химический состав пленок изучались методами электронной дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Температурная зависимость проводимости пленок оксида индия измерялась при постоянной концентрации кислорода методом циклической термодесорбции. На основе результатов исследования предложен механизм проводимости. Результаты могут быть использованы в микроэлектронных датчиках.

**Ключевые слова:** сенсоры, механизм проводимости, тонкая пленка, термодесорбция.

**Введение**

Развитие технологий делает весьма важной задачу контроля окружающей среды, в основе которой должны лежать газовые сенсоры, меняющие свою проводимость в результате окислительных реакций с кислородом и восстанавливающимися реагентами. В настоящее время активно разрабатываются структуры для таких элементов органической электроники, как химические сенсоры [1], биологические сенсоры [2] и солнечные батареи [3] с улучшенными характеристиками.

Одной из нерешенных проблем химической сенсорики является создание высокочувствительных и селективных датчиков газового анализа, перспективными среди которых считаются полупроводниковые газовые сенсоры (ППГС) адсорбционного типа. Перспективность ППГС обусловлена низкой материало- и энергоемкостью, хорошей воспроизводимостью параметров, миниатюрностью, возможностью их изготовления в едином комплексе интегральных и микросистемных технологий.

Широкое применение на практике получили сенсоры хеморезистивного типа, принцип действия которых основан на изменении сопротивления сенсорного элемента при взаимодействии с определенным газом. Учитывая, что газовые сенсоры функционируют в присутствии адсорбированного кислорода, адсорбированные молекулы которого влияют на электропроводность, важно знать механизм такого влияния, включая вклад собственных электронных состояний и состояний адсорбированного кислорода в процессы электропереноса.

Использование оксида индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) в качестве газочувствительных материалов сдерживается высокой квазиметаллической электропроводностью и низкой селективностью.

Потенциал повышения их чувствительности и селективности растет с модификацией химического состава и структуры таких пленок, что делает актуальным исследование в этой области.

#### Экспериментальная часть

В качестве исследуемого материала использовались тонкие пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$ , толщиной 30 – 80 нм, полученные термическим окислением пленок индия, осажденных методом магнетронного напыления постоянного тока. Выбор данного метода обусловлен тем, что пленочная технология методом термического окисления металлического слоя позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Напыление осуществлялось на вакуумном универсальном посту ВУП-5М. Распыление проводилось при ускоряющем напряжении 0,5 кВ, ток разряда составлял 0,15 А. Давление в процессе распыления составляло 0,1-1 Па. Аргон использовался в качестве газа для травления, в качестве катода выступал индиевый наконечник. Пленки индия осаждались на монокристаллических кремниевых пластинах, покрытых диэлектрическим слоем эпитаксиального  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и слюдой. После осаждения пленки индия были окислены в муфельной электрической печи в неизотермическом режиме: в течение 40-60 минут производился нагрев до температуры 500-600 °С, а затем отжиг при 500 °С и 600 °С в течение 60 минут (температура и время окисления выбрано экспериментально).

Для измерения электрофизических свойств использовались либо электроды из проводящей контактной пасты, наносимые на поверхность пленки, либо встречно-штыревая система никелевых электродов, расположенная под пленкой. В качестве подложки использовалась слюда (мусковит) толщиной 10 мкм, низкая теплопроводность которой позволяет реализовывать большие градиенты температур, а высокое удельное сопротивление обеспечивает хорошую электроизоляцию.

Проводимость пленок на постоянном токе измерялась электрометром В7-57/1 (Белвар, Минск). Температурные зависимости проводимости исследовались в вакууме ( $10^{-2}$  Па) методом циклической термодесорбции [4-6], суть которого состоит в нагревании образца до некоторой температуры  $T_0$ , после чего охлаждается, и в процессе охлаждения измеряется зависимость проводимости от абсолютной температуры, имеющая вид

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

где  $G_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации проводимости;  $k$  – постоянная Больцмана.

Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Образец последовательно нагревался до все более высоких температур, т.е. все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, который позволяет определить набор значений проводимости  $G$  (при температуре 300 К), предэкспоненциальный множитель  $G_0$  и энергию активации проводимости  $E_a$ , соответствующие различным концентрациям адсорбированного кислорода.

Фазовая структура, морфология поверхности исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием TEM H-800 (Hitachi) и SEM S-806.

### Результаты и обсуждение

Анализ электронных дифрактограмм показал, что единственной идентифицируемой кристаллической фазой в процессе окисления в оксидных пленках является кубическая фаза с поликристаллической структурой  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Для пленок индия характерна зернистая структура с размером частиц от 10 до 70 нм, основная часть которых (80%) приходится на интервал от 15 до 50 нм (рис.1 (а)).

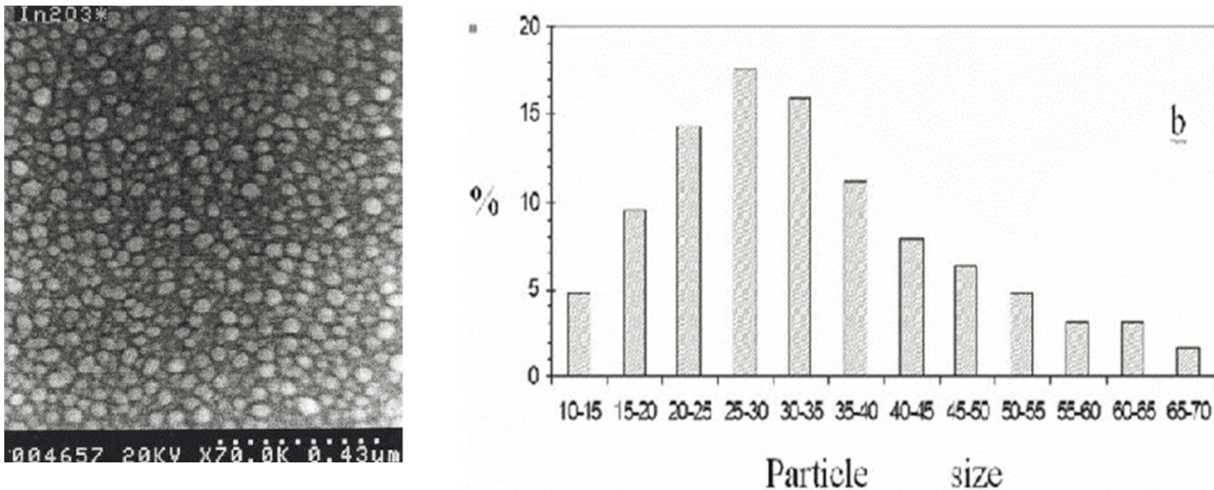


Рис. 1. Изображения СЭМ (а) и распределение по размерам (б) пленок оксидов индия на слюде

Образование оксидной пленки на кремниевой подложке сопровождается уменьшением количества мелких частиц и увеличением содержания частиц большего размера, основная часть которых (~80%) находится в диапазоне 20-55 нм, причем максимум находился в диапазоне 30-35 нм (рис.1 (б)).

Рентгеновский фотоэлектронный спектр индия характеризуется наличием двух спектральных линий с энергиями связи 444,4 и 452 эВ за счет мультиплетного расщепления 3d-уровня. Химический сдвиг линии  $\text{In } 3d_{5/2}$  в оксидной пленке относительно  $\text{In}^0$  (исходные данные для средней энергии связи 443,5 эВ) составляет 0,9 эВ, что можно объяснить состоянием  $\text{In}^{3+}$  (по справочным данным изменение энергии связи составляет 0,8-1,2 эВ). Пиковый кислород имеет ярко выраженную асимметрию, что указывает на наличие перекрывающихся пиков, различающихся по энергии, форме и интенсивности, с энергиями связи 529,95 эВ и 531,9 эВ.

Фотоэлектронная линия 529,95 эВ имеет большую интенсивность и соответствует состоянию решетки кислорода (справочные данные для средней энергии связи  $\text{O}_2$  в соединении  $\text{In}_2\text{O}_3$  составляют 530 эВ и варьируются от 529,1 до 530,9 эВ). Широкая оболочка фотоэлектронных линий  $\text{O } 1s$  в области 531-534,5 эВ связана с достаточно большим числом форм кислорода и его соединений, адсорбированных на поверхности. Фотоэлектронная линия с энергией связи 531,9 эВ может соответствовать поверхности адсорбированного кислорода в различных формах, а также кислорода, включенного в гидроксильную группу.

Полученные температурные зависимости проводимости (рис. 2), измеренные в вакууме при охлаждении в интервале температур от 100°C до 170°C, показывают, что по мере

десорбции кислорода проводимость пленок оксида индия возрастает, температурные зависимости подчиняются уравнению (1), а энергия активации проводимости практически не изменяется и составляет значение 10 meV. Следовательно, обнаруженный рост проводимости обусловлен тем, что адсорбированный кислород представляет собой центры рассеяния носителей заряда, и уменьшение его концентрации приводит к увеличению подвижности носителей заряда.

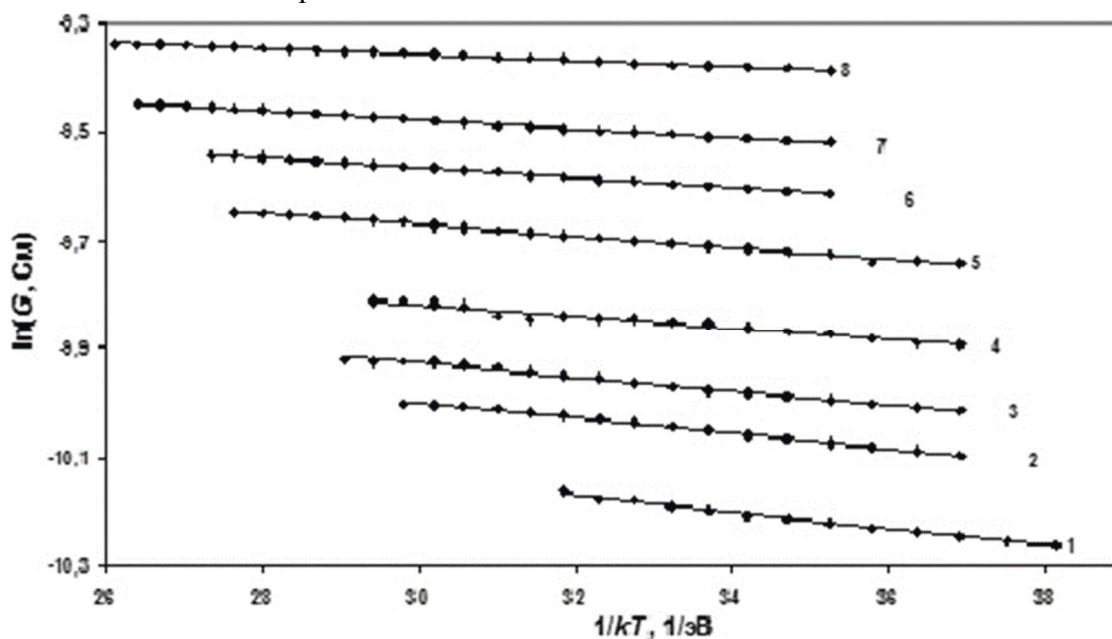


Рис. 2 – Температурные зависимости проводимости пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$

### Заключение

Взаимодействие адсорбированных частиц с пленкой приводит к образованию различных адсорбционных состояний, влияющих на электрофизические свойства пленки. Основным видом несобственных поверхностных состояний, оказывающих сильное влияние на электрофизические параметры пленок, являются состояния, образованные хемосорбцией кислорода. Исходя из этого, одним из механизмов воздействия адсорбции газовых частиц на термоэлектрические свойства может являться изменение концентрации или зарядовой формы адсорбированного кислорода.

### Благодарность (финансирование)

Исследования поддержаны грантом Министерства образования РБ 20211250.

### Список использованных источников:

- [1] A. Rahim [et. al.] Sensors and Actuators B: Chemical. 2013 Vol. 177. P. 231-238.
- [2] I.M. Apetrei [et. al.] Sensors and Actuators B: Chemical. 2013 Vol. 177. P. 138-144.
- [3] A. Takeda [et. al.] Synthetic Metals. 2013. Vol. 177. P. 48-51.
- [4] А. Е. Почтенный Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках. БГТУ (2016) 171.
- [5] А. Е. Почтенный [и др.] ФТТ. 38 (8) (1996) 2592–2601.
- [6] A. V. Misevich A. V. [et. al.] Electron Technology 33 (1/2) (2000) 167–170.