

УДК 539.233

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-6-72-77

EDN: MPIWJE

PACS: 85.60.-q, 68.43.-h



Исследование чувствительности тонких пленок ИТО к адсорбированным на их поверхности химическим веществам

Ю. С. Жидик, К. В. Жук, А. А. Иванова, А. В. Майкова,
А. С. Кузьмин, А. В. Мостовщиков

Приведены результаты исследований чувствительности тонких пленок из оксидов индия-олова (ИТО) к адсорбированным на их поверхности углеводородам различных концентраций. Показано, что тонкие низкоомные пленки ИТО могут многократно использоваться в качестве детекторов газов, а их чувствительность на детектируемые газы практически не зависит от температуры нагрева структуры. Обнаружено, что дополнительное облучение газовых сенсоров на основе пленок ИТО УФ-излучением способствует значительному повышению их чувствительности к адсорбирующимся веществам.

Ключевые слова: газочувствительные материалы, ИТО, газовый сенсор.

Введение

В настоящее время датчики на основе газочувствительных материалов помогают решить целый ряд проблем, связанных с защитой окружающей среды, контролем физиологического состояния человека, качеством продукции на этапах ее создания и дальней-

шей эксплуатации, а также с контролем промышленных процессов [1, 2]. Среди газочувствительных сенсоров наиболее широко используемыми являются резистивные сенсоры на основе полупроводниковых материалов, которые по сравнению с оптическими, электрохимическими и спектроскопическими сенсорами просты в эксплуатации, экономичны в изготовлении и имеют малые габариты и массу. К полупроводниковым газочувствительным материалам относятся широко используемые оксиды индия (In_2O_3), олова (SnO_2), цинка (ZnO) и индий-олова (ИТО) [1, 3, 4]. Одним из важнейших недостатков резистивных сенсоров является то, что для обеспечения высокой чувствительности при их работе требуется нагрев пленки газочувствительного материала. При этом для разных газов температура нагрева пленок газочувствительного материала может варьироваться в диапазоне от комнатной температуры до $500\text{ }^\circ\text{C}$. Данное обстоятельство приводит к большому энергопотреблению нагревательного элемента сенсора и может привести к возгоранию во взрывоопасных средах. Снижение рабочей температуры чувствительного элемента позволило бы расширить сферы их применения. Таким образом, особую актуальность имеют исследования

Жидик Юрий Сергеевич^{1,2}, н.с., к.т.н.
E-mail: zhidikyur@mail.ru

Жук Клавдия Владимировна¹, м.н.с.
E-mail: klavdiia.v.korotkova@tusur.ru

Иванова Анна Андреевна¹, м.н.с.
E-mail: anna.a.ivanova@tusur.ru

Майкова Анастасия Владимировна¹, м.н.с.

Кузьмин Александр Сергеевич¹, м.н.с.
E-mail: kuzmin.sanya2013@gmail.com

Мостовщиков Андрей Владимирович¹, профессор,
д.т.н.

E-mail: mostovshchikov@main.tusur.ru

¹ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

Россия, 634050 г. Томск, просп. Ленина, 40.

² Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН.
Россия, 634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1.

Статья поступила в редакцию 29.08.2023

После доработки 12.10.2023

Принята к публикации 13.11.2023

© Жидик Ю. С., Жук К. В., Иванова А. А., Майкова А. В.,
Кузьмин А. С., Мостовщиков А. В., 2023

полупроводниковых газочувствительных материалов, способных обеспечить высокую чувствительность резистивных сенсоров при малом нагреве или вовсе без нагрева.

Проведенные в [5] исследования показали, что проведение высокотемпературного отжига пленок ИТО, осажденных методом реактивного магнетронного распыления в вакууме, способствует значительному увеличению количества донорных кислородных вакансий и, как следствие, увеличению концентрации носителей заряда. Обеспечение высокой концентрации электронов проводимости в ИТО за счет образования кислородных вакансий должно способствовать повышению чувствительности этих пленок к адсорбированным на их поверхность веществам, что и является целью данной работы.

Материал и методы

В данной работе были исследованы образцы пленок ИТО, осажденные на стеклянные подложки методом реактивного магнетронного распыления мишени In-Sn (90 % индия, 10 % олова) диаметром 75 мм в рабочей атмосфере из смеси газов аргон (90 %) / кислород (10 %) на установке вакуумного напыления тонких пленок EPOS-PVD (Россия). Температура подложек во время осаждения поддерживалась на уровне 300 °С. Ток разряда составлял 0,3 А, время осаждения – 20 минут. Толщина пленок ИТО, осажденных при таких условиях, составляла 30 нм. Часть исследуемых образцов пленок ИТО после осаждения без развакуумирования рабочей камеры подвергалась дополнительному термическому отжигу в течение 40 минут при температуре 400 °С. Проведение высокотемпературного отжига пленок ИТО сразу же после осаждения способствует значительному снижению их удельного сопротивления за счет появления кристаллической структуры и образования кислородных вакансий, являющихся донорными центрами в ИТО. На полученные пленки ИТО были нанесены металлические контакты из меди толщиной 100 нм методом термического испарения.

Исследуемые образцы пленок ИТО помещались в эксикатор с гидрофильным сорбентом (силикагелем) над чашкой Петри с испаряемыми веществами: ацетоном $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$,

изопропиловым спиртом $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$ и нефтяным растворителем нефрас C2-80/120 с химической формулой C_8H_{15} . Воздух из эксикатора предварительно был вытеснен. Эксикатор с загруженными в него образцами пленок ИТО и каждым испаряемым веществом подвергался нагреву в сушильном шкафу SNOL 67/350 (Литва) до температуры 60 °С. Концентрации молекул испаряемого вещества в объеме эксикатора отражены в таблице и в ходе экспериментов поддерживались неизменными.

Таблица

Используемые концентрации испаряющихся веществ

Испаряемое вещество и его химическая формула	Концентрация газа, ppm
Ацетон $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$	98,08
Изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	90,22
Нефрас C2-80/120 C_8H_{15}	86,36

В процессе нагрева образцов в атмосфере испаряемых веществ их сопротивление контролировалось измерителем иммитанса E7-22 (Беларусь).

Результаты

Первым этапом проводилось исследование температурных зависимостей сопротивления образцов пленок ИТО, подверженных высокотемпературному отжигу в вакууме и без него, при адсорбции на их поверхность различных испаряющихся веществ. В ходе исследований нагрев образцов осуществлялся от комнатной температуры до 60 °С. Результаты исследований приведены на рис. 1. Анализ результатов показывает, что пленки ИТО подверженные высокотемпературному отжигу в вакууме сразу же после осаждения обладают значительно меньшим удельным сопротивлением, находящимся на уровне 340 Ом/□ и лучшей температурной стабильностью удельного сопротивления, чем пленки ИТО, осажденные без последующего отжига удельное поверхностное сопротивление которых достигало 1630 Ом/□.

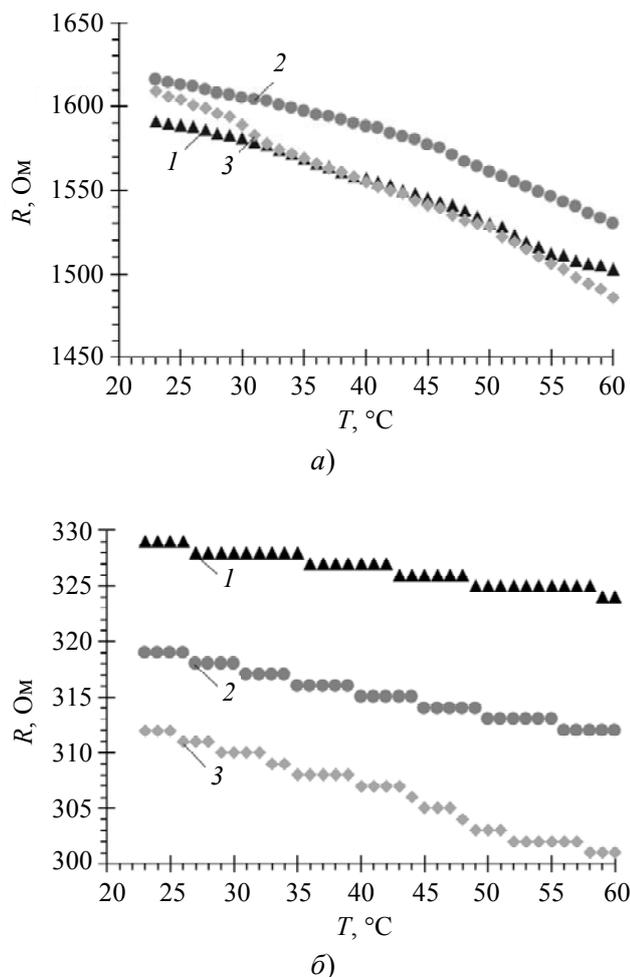


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления образцов пленки ИТО без отжига (а) и с отжигом (б) нагреваемых в атмосфере испаряющихся веществ: 1 – изопропилового спирта; 2 – нефраса C2-80/120; 3 – ацетона

Известно, что при нагреве сопротивление обоих видов пленок ИТО незначительно увеличивается, что связано с адсорбцией атмосферного кислорода, являющегося окислителем [6]. Пленка ИТО легко взаимодействует с кислородом, передавая электроны из валентной зоны на адсорбированные атомы или молекулы кислорода, которые в последствии превращаются в хемосорбированные ионы кислорода O^- или O^{2-} . Захваченные электроны приводят к уменьшению концентрации электронов проводимости в пленках ИТО и, как следствие, к увеличению их сопротивления. Исходя из этого лучшую стабильность удельного сопротивления при нагреве показывают отожжённые в вакууме пленки ИТО. Это обусловлено обеспечением высокой концентрации свободных электронов, которая в данных пленках достигает значений более 10^{21} см^{-3} [5]. Вероятно, что при высокой кон-

центрации свободных электронов захват их некоторого количества адсорбированными атомами или молекулами кислорода вносит незначительный вклад в увеличение сопротивления.

Поскольку пары испаряемых веществ обладают свойствами газа-восстановителя, то при их адсорбции на поверхность исследуемых образцов пленок ИТО обоих видов наблюдается резкий спад сопротивления до определенных для каждого из испаряемых веществ значений. Это свидетельствует о разной чувствительности пленок ИТО к различным адсорбируемым парам газов-восстановителей. Авторы работ [1] и [7] связывают это с уменьшением количества мигрирующих хемосорбированных ионов кислорода на чувствительном слое.

На рисунке 2 представлены результаты исследования изменения чувствительности образцов пленок ИТО, нагретых до температуры 60°C . Величина чувствительности сенсорного отклика исследуемых образцов определялась как отношение изменения сопротивления пленок ИТО при воздействии активного газа к их первоначальному сопротивлению:

$$S = \frac{|R_{air} - R_{gas}|}{R_{air}} \times 100 \%$$

Образцы пленок ИТО подвергались воздействию паров испаряемых веществ, а затем выносились в атмосферу воздуха для восстановления сопротивления до первоначального значения.

Зависимости чувствительности пленок ИТО, подверженных высокотемпературному отжигу после осаждения, демонстрируют большую чувствительность пленок к адсорбирующимся веществам. При неоднократной адсорбции на поверхность подверженных высокотемпературному отжигу пленок ИТО паров испаряемых веществ максимальное значение чувствительности к определенному веществу остается практически неизменным. Таким образом для увеличения чувствительности пленок ИТО к адсорбируемым парам испаряемых веществ необходимо обеспечение максимальной концентрации носителей заряда. С этой целью были проведены измерения чувствительности пленок ИТО, подверженных высокотемпературному отжигу к парам изопро-

пилового спирта, нефраса С2-80/120 и ацетона при их одновременной засветке ультрафиолетовым (УФ) излучением источником которого являлись светодиоды с длиной волны 400 нм.

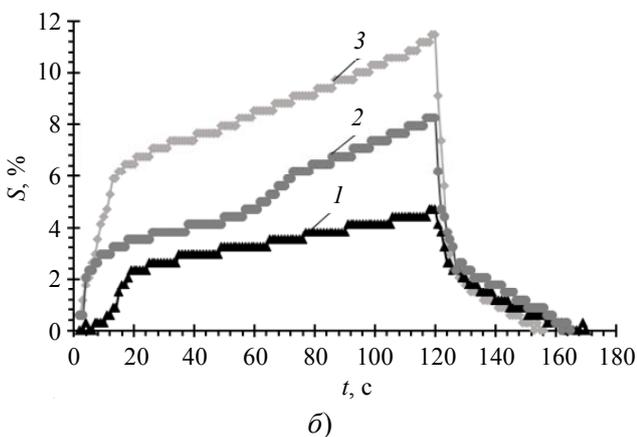
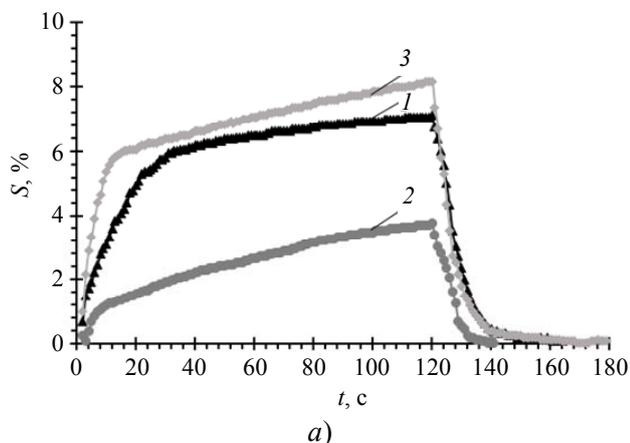


Рис. 2. Временная зависимость чувствительности образцов пленок ИТО без предварительного отжига (а) и с проведением отжига в вакууме (б) при температуре $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при адсорбции паров испаряющихся веществ: 1 – изопропилового спирта; 2 – нефраса С2-80/120; 3 – ацетона

При облучении пленок ИТО УФ излучением за счет поглощения квантов света происходит резкое уменьшение их сопротивления [8, 9]. В настоящее время существует несколько предположений, объясняющих влияние УФ излучения на электрические свойства пленок ИТО: генерация экситонных пар, десорбция кислородных адсорбатов и фотовосстановление [9–11].

На рисунке 3 приведены сравнительные результаты исследования изменения чувствительности образцов пленок ИТО, нагретых до температуры $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, подверженных и не подверженных УФ-облучению.

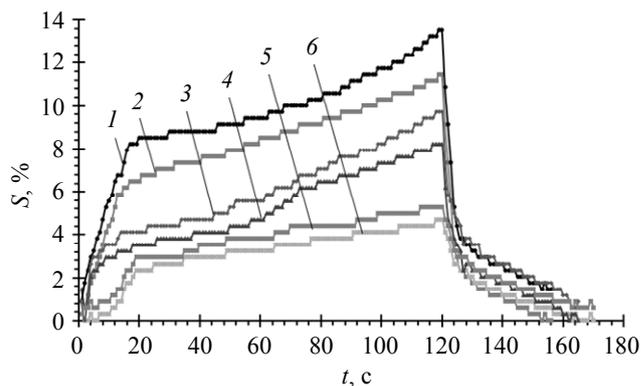


Рис. 3. Временная зависимость чувствительности образцов пленок ИТО подверженных предварительному отжигу в вакууме при температуре $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при адсорбции паров испаряющихся веществ: 1, 3, 5 – газовая среда ацетона, нефраса и изопропила соответственно под УФ-излучением; 2, 4, 6 – газовая среда ацетона, нефраса и изопропила соответственно без воздействия УФ-излучения

Результаты исследования показали, что при облучении пленок ИТО УФ-излучением с длиной волны 400 нм происходит увеличение их чувствительности к адсорбирующимся веществам относительно первоначального значения.

Заключение

Проведенные исследования показали, что тонкие пленки ИТО являются газочувствительным материалом, имеющим отклик на адсорбирующиеся на их поверхность углеводороды различных концентраций при испарении ацетона, изопропилового спирта и нефраса С2-80/120 в виде резкого понижения сопротивления. Тонкие пленки ИТО, подверженные предварительному отжигу в вакууме после осаждения, могут многократно использоваться в качестве детекторов газов с минимальной рабочей температурой нагрева на уровне $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проведение высокотемпературного отжига пленок ИТО сразу же после их осаждения играет важную роль в улучшении их газочувствительных свойств и стабильности выдаваемых показаний сопротивления при адсорбции газов. Дополнительное облучение газовых сенсоров на основе пленок ИТО УФ-излучением способствует значительному повышению их чувствительности к адсорбирующимся веществам.

Исследование газочувствительных свойств пленок ИТО выполнено в рамках государственного задания по соглашению №075-03-2020-237/1 от 5 марта 2020 г. (внутренний номер проекта FEWM-2020-0040). Исследование влияния УФ-излучения на свойства пленок ИТО выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-00124, <https://rscf.ru/project/21-72-00124/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Saruhan B., Lontio Fomekong R., Nahirniak S. / *Frontiers in Sensors*. 2021. Vol. 2. P. 1–24.
2. Akbar S. A., Dutta P., Lee C. / *Int. J. Appl. Ceramic Technol.* 2006. Vol. 3. P. 302–311.
3. El-Maghraby E. M., Qurashi A., Yamazaki T. / *Ceramics International*. 2013. Vol. 39. P. 8475–8480.
4. Deitrich S., Kusnezoff M., Petasch U., Michaelis A. / *Sensors*. 2021. Vol. 21. P. 497.
5. Zhidik Y., Ivanova A., Smirnov S., Zhuk K., Yunusov I., Troyan P. / *Coatings*. 2022. Vol. 12. № 12. P. 1868.
6. Mbarec H., Saadoun M., Bessais B. / *Materials Science and Engineering*. 2006. Vol. 26. P. 500–504.
7. Liess M. / *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 410. P. 183–187.
8. Тамбасов И. А., Мягков В. Г., Иваненко А. А., Быкова Л. Е., Ежикова Е. В., Максимов И. А., Иванов В. В. / *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48. № 2. С. 220–224.
9. Wagner T., Kohl C. D., Morandi S., Malagu C., Donato N., Latino M., Neri G., Tiemann M. / *Chemistry-a European Journal*. 2012. Vol. 18. № 26. P. 8216–8223.
10. Журбина И. А., Цетлин О. И., Тимошенко В. Ю. / *Физика и техника полупроводников*. 2011. Т. 45. № 2. С. 241–244.
11. Muraoka Y., Takubo N., Hiroi Z. / *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 105. № 10. P. 103702.

PACS 85.60.-q, 68.43.-h

Investigation of the sensitivity of ITO thin films to chemicals adsorbed on their surface

Yu. S. Zhidik^{1,2}, K. V. Zhuk¹, A. A. Ivanova¹, A. V. Maykova¹, A. S. Kuzmin¹
and A. V. Mostovshchikov¹

¹ Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics
40 Lenina Ave., Tomsk, 634050, Russia
E-mail: zhidikyur@mail.ru

² V. E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS
1 Academician Zuev square, Tomsk, 634055, Russia

Received 29.08.2023; revised 12.10.2023; accepted 13.11.2023

The paper presents the results of studies of the sensitivity of ITO thin films to the adsorption of hydrocarbons of various concentrations on their surface. It is shown that thin low-resistance ITO films can be repeatedly used as gas detectors, and their sensitivity to detected gases is practically independent of the heating temperature of the structure. It has been found that additional exposure of gas sensors based on ITO films to UV radiation contributes to a significant increase in their sensitivity to adsorbed substances.

Keywords: gas sensitive materials, ITO, gas sensor.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-6-72-77

REFERENCES

1. Saruhan B., Lontio Fomekong R. and Nahirniak S., *Frontiers in Sensors* **2**, 1–24 (2021).
2. Akbar S. A., Dutta P. and Lee C., *Int. J. Appl. Ceramic Technol.* **3**, 302–311 (2006).
3. El-Maghraby E. M., Qurashi A. and Yamazaki T., *Ceramics International* **39**, 8475–8480 (2013).
4. Deitrich S., Kusnezoff M., Petasch U. and Michaelis A., *Sensors* **21**, 497 (2021).
5. Zhidik Y., Ivanova A., Smirnov S., Zhuk K., Yunusov I. and Troyan P., *Coatings* **12** (12), 1868 (2022).
6. Mbarec H., Saadoun M. and Bessais B., *Materials Science and Engineering* **26**, 500–504 (2006).
7. Liess M., *Thin Solid Films* **410**, 183–187 (2002).
8. Tambasov I. A., Myagkov V. G., Ivanenko A. A., Bykova L. E., Ezhikova E. V., Maksimov I. A. and Ivanov V. V., *Physics and technology of semiconductors* **48** (2), 220–224 (2014).
9. Wagner T., Kohl C. D., Morandi S., Malagu C., Donato N., Latino M., Neri G. and Tiemann M., *Chemistry-a European Journal* **18** (26), 8216–8223 (2012).
10. Zhurbina I. A., Tsetlin O. I. and Timoshenko V. Yu., *Physics and technology of semiconductors* **45** (2), 241–244 (2011).
11. Muraoka Y., Takubo N. and Hiroi Z., *Journal of Applied Physics* **105** (10), 103702 (2009).