

УДК 539.213.2

### ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ

**В. С. ВОЛОБУЕВ<sup>1)</sup>, В. К. ДОЛГИЙ<sup>2)</sup>, А. Е. ПОЧТЕННЫЙ<sup>3)</sup>**

<sup>1)</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет,  
пр. Независимости, 99, 220012, г. Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Независимый исследователь, г. Минск, Беларусь

Исследованы электрофизические свойства тонких пленок оксида индия. Структура и химический состав пленок изучены методами электронной дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Температурная зависимость проводимости пленок измерена при постоянной концентрации кислорода методом циклической термодесорбции. Показано, что взаимодействие адсорбированных частиц с пленкой приводит к образованию различных адсорбционных состояний, влияющих на электрофизические свойства пленки. На основе результатов исследования предложен механизм проводимости. Рост проводимости, связанный с уменьшением концентрации адсорбированного кислорода, обусловлен тем, что адсорбированный кислород играет роль центров рассеяния носителей заряда, и снижение его концентрации приводит к увеличению подвижности носителей заряда. Полученные результаты могут быть использованы в микроэлектронных датчиках и сенсорах, поскольку они обладают более высоким быстродействием и значительно меньшим дрейфом показаний, чем резистивные сенсоры.

**Ключевые слова:** сенсоры; механизм проводимости; тонкая пленка; прыжковая проводимость; термодесорбция.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант № 20211250).

---

#### Образец цитирования:

Волобуев ВС, Долгий ВК, Почтенный АЕ. Электрофизические свойства тонких пленок оксида индия. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2023;2: 66–73.

<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2023-2-66-73>

#### For citation:

Volobuev VS, Dolgiy VK, Pochtenny AE. Electrophysical properties of thin films of indium oxide. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2023;2:66–73. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-2243-2023-2-66-73>

---

#### Авторы:

**Влас Сергеевич Волобуев** – кандидат физико-математических наук, доцент; старший преподаватель кафедры физико-химических методов и обеспечения качества факультета технологии органических веществ.

**Валерий Казимирович Долгий** – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры естественно-научных дисциплин факультета технического сервиса в АПК.

**Артем Евгеньевич Почтенный** – кандидат физико-математических наук, доцент; независимый исследователь.

#### Authors:

**Vlas S. Volobuev**, PhD (physics and mathematics), docent; senior lecturer at the department of physical-chemical methods and quality assurance, faculty of organic substances technology. [vlasname@mail.ru](mailto:vlasname@mail.ru)

**Valeriy K. Dolgiy**, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of natural sciences disciplines, faculty of farm machinery service.

[vsnaa@tut.by](mailto:vsnaa@tut.by)

**Artyom E. Pochtenny**, PhD (physics and mathematics), docent; independent researcher.

[pae@tut.by](mailto:pae@tut.by)

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF INDIUM OXIDE

V. S. VOLOBUEV<sup>a</sup>, V. K. DOLGIY<sup>b</sup>, A. E. POCHTENNY<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State Agrarian Technical University, 99 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220012, Belarus

<sup>c</sup>Independent researcher, Minsk, Belarus

Corresponding author: V. S. Volobuev (vlasname@mail.ru)

The electrophysical properties of thin films of indium oxide have been researched. The structure and chemical composition of the films were studied by electron diffraction, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The temperature dependence of the conductivity of these films was measured at a constant oxygen concentration by cyclic thermal desorption. It is shown that the interaction of adsorbed particles with the film leads to the formation of various adsorption states that affect the electrophysical properties of the film. Based on the results of the study, a mechanism of conduction is proposed. The increase in conductivity associated with a decrease in the concentration of adsorbed oxygen is due to the fact that adsorbed oxygen is the centers of scattering of charge carriers, and a decrease in its concentration leads to an increase in the mobility of charge carriers. The results can be used in microelectronic sensors and sensors, since they have a higher response speed and significantly less reading drift compared to resistive sensors.

**Keywords:** sensors; conduction mechanism; thin film; hopping conductivity; thermal desorption.

**Acknowledgements.** The work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (grant No. 20211250).

### Введение

Уровень развития технологий и требования научно-технического прогресса на современном этапе обуславливают необходимость повышения эффективности контроля окружающей среды и управления технологическими процессами. Это предполагает использование газовых сенсоров, меняющих свою проводимость в результате окислительных реакций с кислородом и восстанавливающими реагентами, к которым относятся многие газы, а также пары большого числа органических веществ. В настоящее время активно разрабатываются структуры для таких элементов органической электроники, как химические сенсоры [1], биологические сенсоры [2] и солнечные батареи с улучшенными характеристиками [3].

Одной из нерешенных проблем химической сенсорики является создание высокочувствительных и селективных датчиков газового анализа. Среди них перспективными считаются полупроводниковые газовые сенсоры (ППГС) адсорбционного типа, выполненные по микроэлектронной групповой технологии. Перспективность ППГС обусловлена низкой материалоемкостью и энергоемкостью, хорошей воспроизводимостью параметров, миниатюрностью и исключительным удобством обработки считываемой информации. Кроме того, существует возможность их изготовления в виде интегральных микросхем.

Из множества различных конструкций и принципов работы ППГС адсорбционного типа широкое применение на практике получили хеморезистивные сенсоры, действие которых основано на изменении сопротивления сенсорного элемента при взаимодействии с конкретным газом. При этом зависимость проводимости конденсированных пленок от концентрации адсорбированных примесей определяется механизмом электропереноса. Так, например, в тонких конденсированных пленках органических полупроводников с прыжковым механизмом проводимости адсорбированные примеси влияют на энергию активации проводимости и концентрацию центров локализации, которые обеспечивают электроперенос [4; 5]. В пленках полупроводников с зонным механизмом проводимости адсорбированные примеси, как правило, изменяют концентрацию носителей заряда, не влияя при этом на величину энергии активации проводимости. В металлических пленках адсорбированные примеси практически не оказывают действия на проводимость.

С учетом того что газовые сенсоры функционируют в присутствии адсорбированного кислорода, молекулы которого влияют на электропроводность, для оптимизации сенсорных свойств подобных устройств принципиально важно знать механизм такого влияния, включая вклад собственных электронных состояний и состояний адсорбированного кислорода в процессы электропереноса.

Использование пленок оксида индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) в качестве газочувствительных материалов сдерживается высокой квазиметаллической электропроводностью и низкой селективностью. Повысить чувствительность и селективность таких пленок можно путем модификации их химического состава и структуры, что делает актуальными исследования в этой области. Целью настоящей работы является изучение влияния адсорбированного кислорода на электрофизические свойства сенсорных пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

## Материалы и методы исследования

Объектом исследования выступали тонкие пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  (толщина 30–80 нм), которые были получены термическим окислением пленок индия, осажденных методом магнетронного напыления при постоянном токе. Выбор данной пленочной технологии обусловлен тем, что она позволяет формировать оксидные слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Напыление пленок индия осуществлялось на вакуумном универсальном посту ВУП-5М (*Selmi*, Украина) при ускоряющем напряжении 0,5 кВ и токе разряда 0,15 А. Давление в процессе напыления составляло 0,1–1,0 Па. В качестве газа для травления использовался аргон, катодом выступал индиевый наконечник. Пленки индия осаждались на монокристаллические кремниевые пластины, покрытые диэлектрическим слоем эпитаксиального оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), оксидом алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и слюдой. После осаждения пленки индия подвергались окислению в муфельной электрической печи в неизотермическом режиме: в течение 40–60 мин производился нагрев до температуры 500–600 °С, а затем на протяжении 60 мин осуществлялся изотермический отжиг при температуре 500 и 600 °С (температура и время окисления подобраны экспериментально).

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

Проводимость пленок при постоянном токе определялась с помощью электрометра В7-57/1 (ПО «Белвар», Беларусь). Температурные зависимости проводимости в интервале температур от 370 до 450 К измерялись в вакууме (давление  $10^{-2}$  Па) методом циклической термодесорбции [6–8]. Суть данного метода состоит в нагревании образца до некоторой температуры  $T_0$  и его последующем охлаждении, в процессе которого и измеряется зависимость проводимости от абсолютной температуры, имеющая вид

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

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

Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Образец последовательно нагревался до все более высоких температур, которым соответствовали все более низкие концентрации адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, отвечающих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. На основе этого набора можно определить значения проводимости (при температуре 300 К), предэкспоненциального множителя и энергии активации проводимости, соответствующие разным концентрациям адсорбированного кислорода.

Фазовая структура и морфология поверхности исследовались методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопов Н-800 и S-806 (*Hitachi*, Япония).

## Результаты и их обсуждение

Анализ электронных дифрактограмм показал, что единственной идентифицируемой кристаллической фазой в оксидных пленках в процессе окисления является кубическая фаза с поликристаллической структурой  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Для пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  характерна зернистая структура (рис. 1, а) с размером частиц от 10 до 70 нм. Основная доля частиц (около 80 %) приходится на интервал от 15 до 50 нм, максимум находится в диапазоне 25–30 нм (рис. 1, б).

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

Фотоэлектронная линия с энергией связи 529,95 эВ имеет большую интенсивность и соответствует состоянию решетки кислорода (согласно справочным данным средняя энергия связи  $\text{O}_2$  в соединении  $\text{In}_2\text{O}_3$

составляет 530 эВ и варьируется от 529,1 до 530,9 эВ). Широкая оболочка фотоэлектронных линий O 1s в области 531,0–534,5 эВ связана с достаточно большим числом форм кислорода и его соединений, адсорбированных на поверхности. Фотоэлектронная линия с энергией связи 531,9 эВ может соответствовать различным формам адсорбированного на поверхности кислорода, а также кислорода, включенного в гидроксильную группу.

Полученные температурные зависимости проводимости, представленные на рис. 3, показывают, что по мере десорбции кислорода проводимость пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  возрастает, а сами температурные зависимости подчиняются уравнению (1). Тот факт, что в процессе термодесорбции кислорода энергия активации проводимости пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  существенно изменялась, подтверждает прыжковый механизм проводимости [4; 5] в этом материале, когда перенос электронов может осуществляться как по собственным состояниям с радиусом локализации  $a_1$ , так и по примесным состояниям с радиусом локализации  $a_2$ . В соответствии с формулой (1) все измеренные температурные зависимости являются линейными по координатам  $\ln G - \frac{1}{kT}$  (см. рис. 3). Это доказывает, что один из каналов переноса электронов (собственный или примесный) является, по сути, преобладающим.

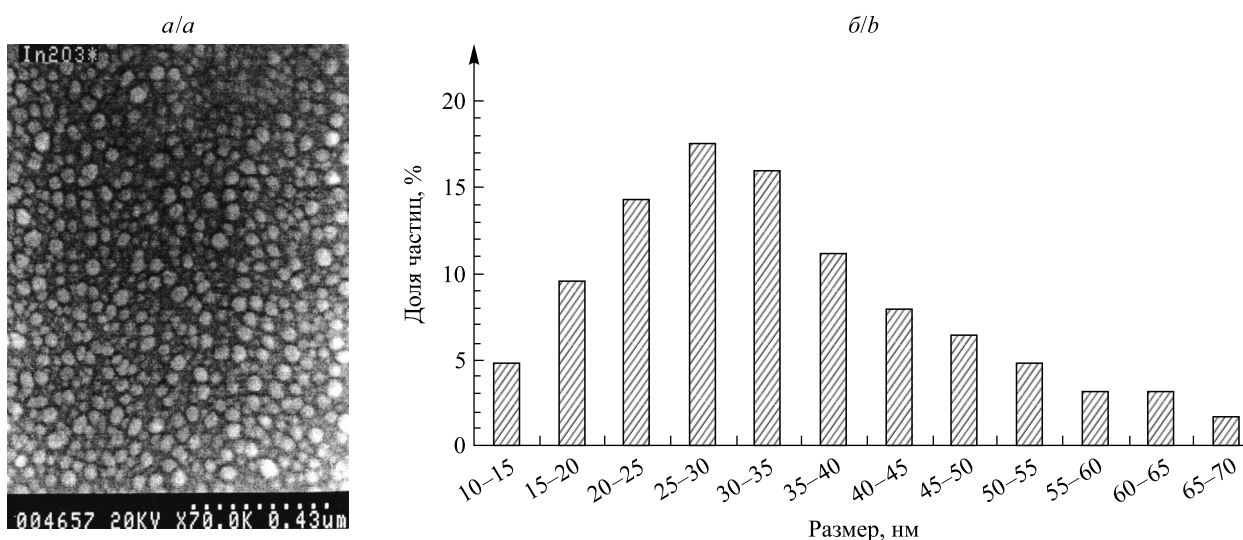


Рис. 1. СЭМ-изображение пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  на слюде (а) и распределение их частиц по размерам (б)  
Fig. 1. SEM images of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films on mica (a) and size distribution of their particles (b)

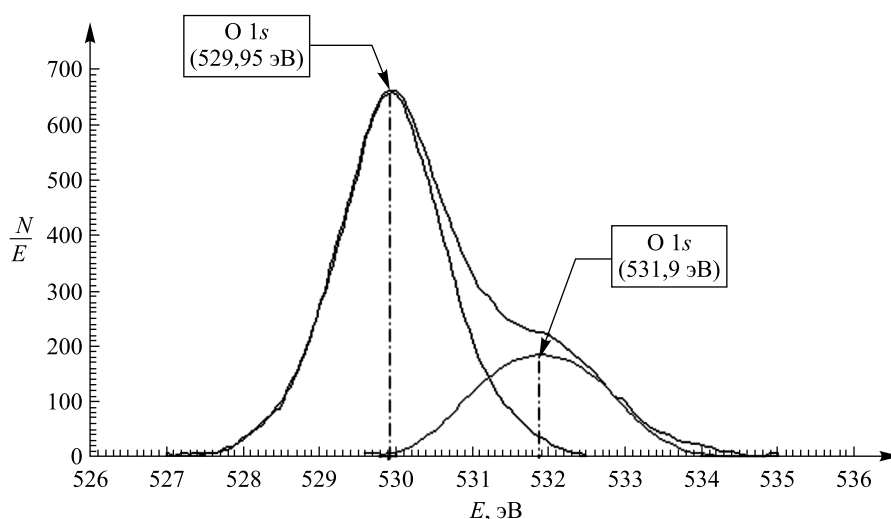


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр кислорода на поверхностных пленках  $\text{In}_2\text{O}_3$   
Fig. 2. X-ray photoelectron spectra of oxygen on  $\text{In}_2\text{O}_3$  surface films

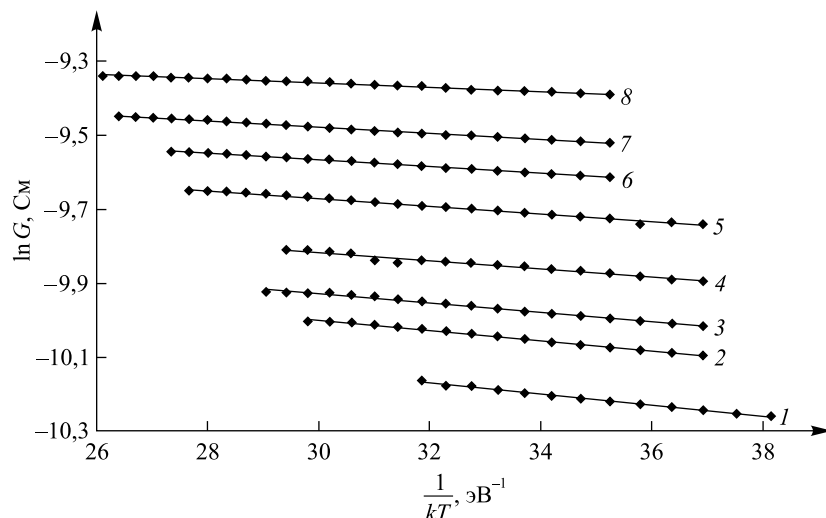


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$ , измеренные в вакууме при температуре начала охлаждения: 1 – 100 °C; 2 – 110 °C; 3 – 120 °C; 4 – 130 °C; 5 – 140 °C; 6 – 150 °C; 7 – 160 °C; 8 – 170 °C

Fig. 3. Temperature dependences of the conductivity of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films measured in vacuum at the temperature of the beginning of cooling: 1 – 100 °C; 2 – 110 °C; 3 – 120 °C; 4 – 130 °C; 5 – 140 °C; 6 – 150 °C; 7 – 160 °C; 8 – 170 °C

Рост проводимости (см. рис. 3) и предэкспоненциального множителя (рис. 4) пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  при десорбции кислорода свидетельствует о том, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода приводит к увеличению подвижности носителей заряда. Из этого следует, что адсорбированный кислород играет роль центров рассеяния.

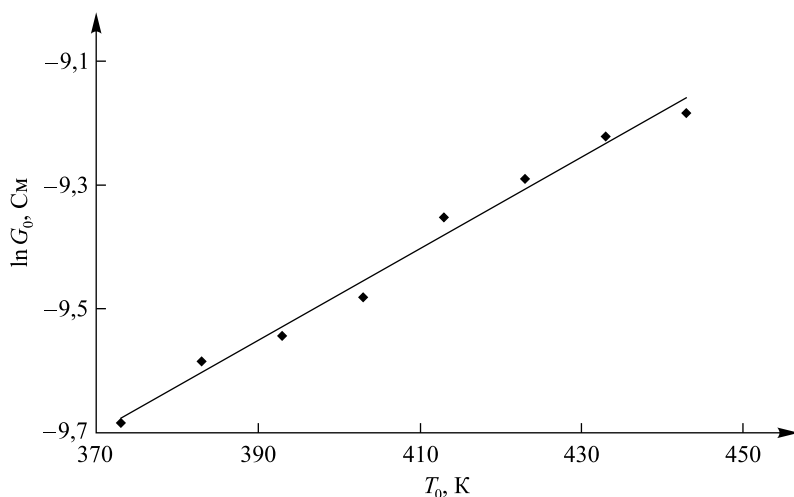


Рис. 4. Зависимость предэкспоненциального множителя пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  от температуры начала охлаждения

Fig. 4. Dependence of the pre-exponential multiplier of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films on the temperature of the beginning of cooling

В то же время энергия активации проводимости пленок при десорбции кислорода уменьшается (рис. 5). Следовательно, снижение концентрации адсорбированного кислорода вызывает смещение уровня Ферми ближе ко дну зоны проводимости. Это показывает, что уровни адсорбированного кислорода располагаются ниже середины запрещенной зоны.

Для определения канала переноса электронов значения предэкспоненциального множителя и энергии активации проводимости пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  графически представлены в координатах  $\ln G_0 - E_a$  (рис. 6).

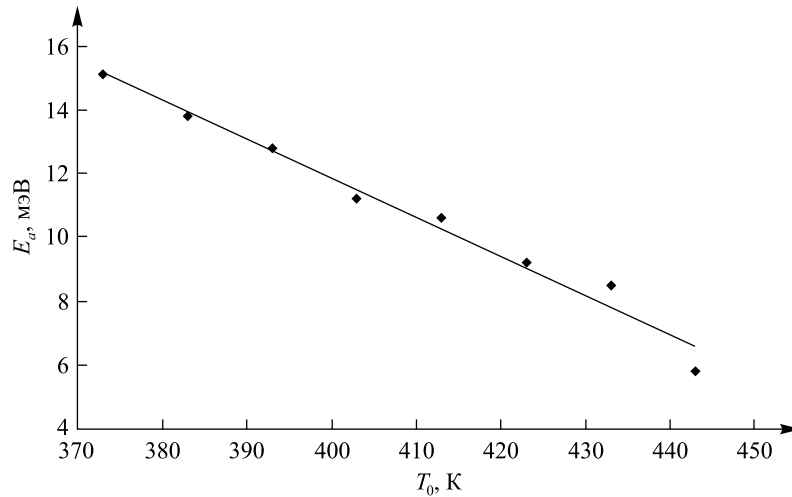


Рис. 5. Зависимость энергии активации проводимости пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  от температуры начала охлаждения

Fig. 5. Dependence of the activation energy of the conductivity of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films on the temperature of the beginning of cooling

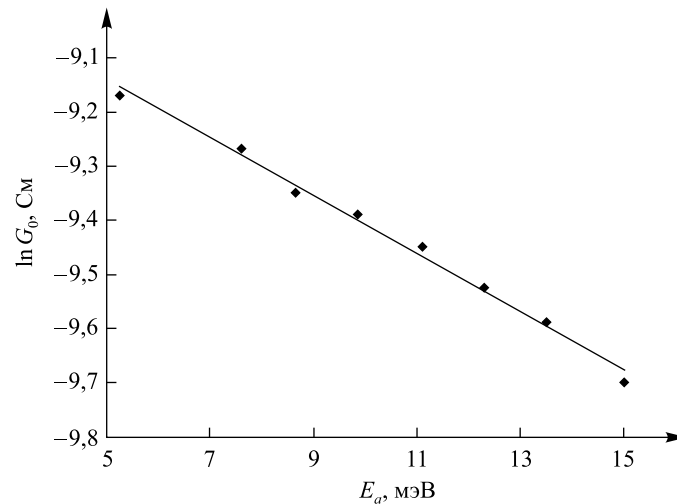


Рис. 6. Зависимость энергии активации проводимости от предэкспоненциального множителя пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  в температурной зависимости проводимости

Fig. 6. Dependence of the activation energy of conductivity on the pre-exponential multiplier of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films in the temperature dependence of conductivity

Энергия активации проводимости и предэкспоненциальный множитель могут быть записаны в виде соотношений [4; 5]

$$E_a = \frac{0,99e^2 n^{\frac{1}{3}}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (2)$$

$$G_0 = G_{03} \exp\left(-\frac{\alpha}{an^{\frac{1}{3}}}\right), \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $n$  – концентрация центров локализации;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума);  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $G_{03}$  – постоянная, зависящая от радиуса локализации электронов;  $\alpha = 1,73$  – перколяционная константа;  $a$  – радиус локализации электронов.



Исключив  $n$  из выражений (2) и (3), можно получить следующее соотношение:

$$\ln G_0 = \ln G_{03} - \frac{0,99\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_a E_a}. \quad (4)$$

В соответствии с соотношением (4) зависимость энергии активации проводимости от предэкспоненциального множителя является линейной, что подтверждается результатами эксперимента (см. рис. 6).

Формула (3) – отличительное соотношение для прыжкового электропереноса, поэтому линейная зависимость, представленная на рис. 6, однозначно подтверждает прыжковый механизм проводимости в тонких пленках  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, обнаруженный рост проводимости, связанный с уменьшением концентрации адсорбированного кислорода, обусловлен тем, что адсорбированный кислород представляет собой центры рассеяния носителей заряда, поэтому снижение его концентрации приводит как к увеличению подвижности носителей заряда, так и к смещению уровня Ферми в пленках  $\text{In}_2\text{O}_3$ , уменьшая тем самым энергию активации проводимости.

Отметим также, что обнаруженный эффект может иметь практическое применение при создании адсорбционно-резистивных сенсоров кислорода.

### Заключение

Результаты исследования показывают, что взаимодействие адсорбированных частиц с пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3$  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, обусловленные хемосорбцией кислорода. На данных поверхностных состояниях происходит локализация свободных электронов, что непосредственно сказывается на параметрах электропереноса и термоэлектрических свойствах пленок. Кислород, будучи акцептором электронов, хемосорбируется на поверхности оксидов в большинстве случаев в заряженной форме, т. е. создает в запрещенной зоне локальные уровни. Исходя из этого, одним из механизмов воздействия адсорбции газовых частиц на термоэлектрические свойства пленок может быть изменение концентрации или зарядовой формы адсорбированного кислорода. Обнаруженный рост проводимости, связанный с уменьшением концентрации адсорбированного кислорода, обусловлен тем, что адсорбированный кислород представляет собой центры рассеяния носителей заряда, и снижение его концентрации приводит к увеличению подвижности носителей заряда.

### Библиографические ссылки

1. Rahim A, Santos LSS, Barros SBA, Kubota LT, Gushikem Y. Dissolved  $\text{O}_2$  sensor based on cobalt(II) phthalocyanine immobilized *in situ* on electrically conducting carbon ceramic mesoporous  $\text{SiO}_2/\text{C}$  material. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;177:231–238. DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.110.
2. Apetrei IM, Rodriguez-Mendez ML, Apetrei C, de Saja JA. Enzyme sensor based on carbon nanotubes / cobalt(II) phthalocyanine and tyrosinase used in pharmaceutical analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;177:138–144. DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.131.
3. Takeda A, Oku T, Suzuki A, Akiyama T, Yamasaki Y. Fabrication and characterization of fullerene-based solar cells containing phthalocyanine and naphthalocyanine dimers. *Synthetic Metals*. 2013;177:48–51. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.06.011.
4. Почтенный АЕ, Мисевич АВ. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца. *Письма в Журнал технической физики*. 2003;29(1):56–61.
5. Мисевич АВ, Почтенный АЕ, Лаппо АН. Адсорбционно-резистивные свойства композитных пленок на основе периленовых пигментов. *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 6, Физико-математические науки и информатика*. 2007;15:75–78.
6. Почтенный АЕ. *Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках*. Минск: БГТУ; 2016. 171 с.
7. Почтенный АЕ, Сагайдак ДИ, Федорук ГГ, Мисевич АВ. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе. *Физика твердого тела*. 1996;38(8):2592–2601.
8. Misevich AV, Pochtenny AE. The effect of gas adsorption on hopping conduction of metallophthalocyanines. *Electron Technology*. 2000;33(1–2):167–170.

### References

1. Rahim A, Santos LSS, Barros SBA, Kubota LT, Gushikem Y. Dissolved  $\text{O}_2$  sensor based on cobalt(II) phthalocyanine immobilized *in situ* on electrically conducting carbon ceramic mesoporous  $\text{SiO}_2/\text{C}$  material. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;177:231–238. DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.110.
2. Apetrei IM, Rodriguez-Mendez ML, Apetrei C, de Saja JA. Enzyme sensor based on carbon nanotubes / cobalt(II) phthalocyanine and tyrosinase used in pharmaceutical analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;177:138–144. DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.131.

3. Takeda A, Oku T, Suzuki A, Akiyama T, Yamasaki Y. Fabrication and characterization of fullerene-based solar cells containing phthalocyanine and naphthalocyanine dimers. *Synthetic Metals*. 2013;177:48–51. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.06.011.
4. Pochtenny AE, Misevich AV. [Influence of adsorbed oxygen on the conductivity of lead phthalocyanine films]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2003;29(1):56–61. Russian.
5. Misevich AV, Pochtenny AE, Lappo AN. [Adsorption-resistive properties of composite films based on perylene pigments]. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya 6, Fiziko-matematicheskie nauki i informatika*. 2007;15:75–78. Russian.
6. Pochtenny AE. *Pryzhkovaya provodimost' na postoyannom toke v sobstvennykh i primesnykh organicheskikh poluprovodnikakh* [Hopping conductivity at direct current in intrinsic and impurity organic semiconductors]. Minsk: Belarusian State Technological University; 2016. 171 p. Russian.
7. Pochtenny AE, Sagaidak DI, Fedoruk GG, Misevich AV. [Hopping conductivity in copper phthalocyanine and composite structures based on it]. *Solid State Physics*. 1996;38(8):2592–2601. Russian.
8. Misevich AV, Pochtenny AE. The effect of gas adsorption on hopping conduction of metallophthalocyanines. *Electron Technology*. 2000;33(1–2):167–170.

Получена 30.01.2023 / исправлена 24.02.2023 / принята 24.02.2023.  
Received 30.01.2023 / revised 24.02.2023 / accepted 24.02.2023.