

УДК 621.3

## ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНКИ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$

М.С. АЛЕКСАНИЯН, В.М. АРАКЕЛЯН, В.М. АРУТЮНЯН,  
А.З. АДАМЯН, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 21 июня 2010 г.)

Наноразмерные пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) были осаждены на ситалловую подложку методом высокочастотного магнетронного распыления. Поверхность изготовленных пленок исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа, определены размеры зерен, измерена толщина пленок. Для создания газочувствительной структуры на поверхность пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  методом ионноплазменного распыления были осаждены тонкий каталитический палладиевый слой и золотые гребенчатые омические контакты. Исследована чувствительность сенсоров на основе ситалл/ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ (96:4 вес.%) /Pd структуры к разной концентрации смеси газов пропан и бутан, а также к метану при температурах рабочего тела от 200 до 350°C.

### 1. Введение

В последние годы, как в быту, так и в промышленности, интенсивнее стала использоваться смесь газов пропан и бутан. Эта смесь газов используется также в качестве горючего для автотранспорта. Утечка этой взрывоопасной смеси может стать причиной несчастных случаев. Поэтому своевременное обнаружение наличия этой газовой смеси в окружающей атмосфере, а также точное определение ее концентрации стало сегодня актуальной задачей [1-6].

Металлоксидные полупроводники ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и др.) широко используются для изготовления сенсоров, чувствительных к различным газам, таким как  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и т.д. Выбранные нами для исследования пленки на основе оксида индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) довольно длительное время исследовались в качестве прозрачных электродов для солнечных элементов, а также как материал для дисплеев с плоским экраном. Примерно 10–15 лет назад начались исследования газочувствительных свойств пленок  $\text{In}_2\text{O}_3$  [7-10]. Изготовленные на основе этого оксида газовые сенсоры, несмотря на слабую чувствительность и плохую избирательность, характеризуются достаточно низкой потребляемой мощностью, малыми временами отклика и восстановления, проявляют стабильность параметров в процессе длительной эксплуатации. Кроме того, выбор  $\text{In}_2\text{O}_3$  связан с тем, что структуры на основе этого оксида хорошо интегрируются с интегральными схемами [11].

Известно, что чувствительность газовых сенсоров на основе широко ис-

пользуемой окиси  $\text{SnO}_2$  возрастает при уменьшении размеров зерен чувствительной пленки. Однако, характеристики сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  очень слабо меняются при уменьшении размеров зерен пленки под действием восстанавливающего газа. Предполагается что это обусловлено высокой степенью поверхностной нестехиометрии, приводящей к тому, что сопротивление  $\text{In}_2\text{O}_3$  пленки не управляется межзеренными барьерами [12]. Наиболее действенными способами повышения чувствительности газовых сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  являются, вероятно, легирование оксида индия (например, переходными металлами) или создание на его основе многокомпонентных составов.

В данной работе сообщается об изготовлении газовых сенсоров на основе трехкомпонентной наноразмерной пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) и исследовании их чувствительности к смеси газов пропан и бутан, а также к метану.

## 2. Экспериментальная часть

Для изготовления сенсора на основе полупроводникового состава  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  методом твердофазной реакции была синтезирована керамическая мишень. Для этого взвешивалась смесь из порошков оксидов индия и галлия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) в соотношении 96:4 вес.%. После тщательного перемешивания смесь из исходных порошков подвергалась предварительной термообработке на воздухе при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение трех часов. Затем смесь протиралась в агатовой ступке. Полученная однородная масса прессовалась под давлением  $200 \text{ Н/см}^2$  в таблетку диаметром 50 мм и толщиной 4 мм. Таблетка спекалась в программно-управляемой печи на воздухе при температуре  $1350^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. Чтобы избежать трещин и механических повреждений проводились медленный подъем (со скоростью  $30^\circ\text{C/час}$ ) и спуск (от  $1350^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  снижение осуществлялось со скоростью  $50^\circ\text{C/час}$  и далее до комнатной – со скоростью  $100^\circ\text{C/час}$ ) температуры. Синтезированный брикет подвергался механической обработке для устранения поверхностных дефектов. Таким образом была изготовлена плоскопараллельная мишень диаметром 40 мм и толщиной 2 мм. Мишень очищалась в кипящем толуоле, в спирте, затем окончательно промывалась дистиллированной, деионизированной водой и высушивалась.

Синтезированная нами металлоксидная полупроводниковая мишень  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) была использована для получения наноразмерных пленок методом высокочастотного магнетронного распыления. Пленки осаждались на ситалловую подложку. Мощность высокочастотного генератора равнялась 30 и 60 Вт, длительность процесса распыления была 15 и 25 минут.

Исследование поверхности полученной пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) 5130 MM Vega (TESCAN). Толщина пленок была измерена с помощью профилометра Ambios XP-1 Stylus.

Были изготовлены и исследованы две группы газовых сенсоров. В первой группе на поверхность пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  методом ионноплазменного распыления осаждались золотые гребенчатые омические контакты. Для

улучшения адгезии контактов проводилась дополнительная термообработка изготовленной структуры на воздухе (350°C, 4 часа). Во второй группе для создания газового сенсора на поверхность пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  методом ионноплазменного распыления осаждались тонкий палладиевый слой (менее 6 нм) и далее золотые гребенчатые омические контакты. Толщина палладиевого слоя при данной мощности контролировалась длительностью процесса ионноплазменного распыления. Полученные структуры подвергались термической обработке на воздухе при температуре 350°C в течение 4 часов. В результате отжига каталитический слой палладия преобразуется в островки.

Исследовалась чувствительность изготовленных сенсоров к смеси газов пропан и бутан, а также к метану. Измерения проводились при разных концентрациях воздействующих газов при температурах рабочего тела сенсора от 200 до 350°C. Содержание газа в камере и длительность подачи газа контролировались с помощью компьютера.

Было исследовано изменение сопротивления изготовленных структур при воздействии газа и рассчитан относительный отклик (чувствительность), то есть отношение  $R_{\text{воздух}}/R_{\text{газ}}$ , где  $R_{\text{воздух}}$  – сопротивление структуры в воздухе и  $R_{\text{газ}}$  – сопротивление структуры в присутствии газа в воздухе. Результаты измерений регистрировались на компьютере в виде таблиц и графиков.

### 3. Результаты и обсуждение

Поверхность изготовленных пленок  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Типичное СЭМ-изображение поверхности полученных пленок представлено на рис.1. СЭМ анализ показал, что изготовлены достаточно однородные пленки. Размеры зерен составляют ~10-15 нм. Увеличение длительности процесса магнетронного распыления не приводит к изменению фактуры поверхности и размеров зерен.

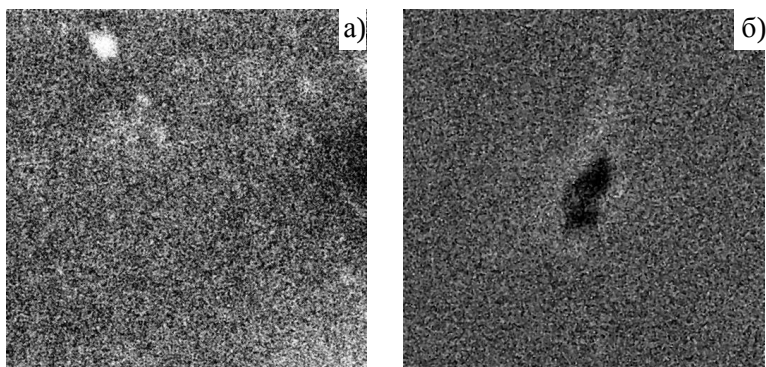


Рис.1. СЭМ изображение поверхности пленок  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%), полученных при мощности 60 Вт. Длительность процесса магнетронного распыления составляла 15 (а) и 25 (б) мин. Толщина изготовленных пленок ~125 (а) и 180 (б) нм.

Исследовалось влияние воздействия смеси газов пропан и бутан на сопротивление структуры ситалл/ $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%). Измерения проводились при концентрации газа 5000 ppm. Рабочее тело нагревалось до температуры 200–350°C. Типичные результаты этих исследований приведены на рис.2. Структура проявляет слабую чувствительность к смеси газов пропан и бутан при 250°C, которая с повышением температуры немного увеличивается.

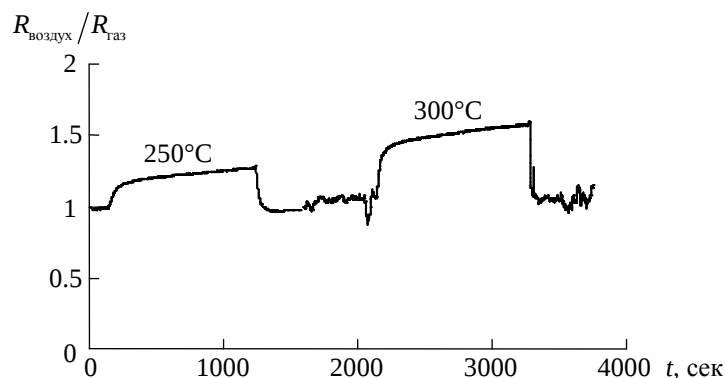
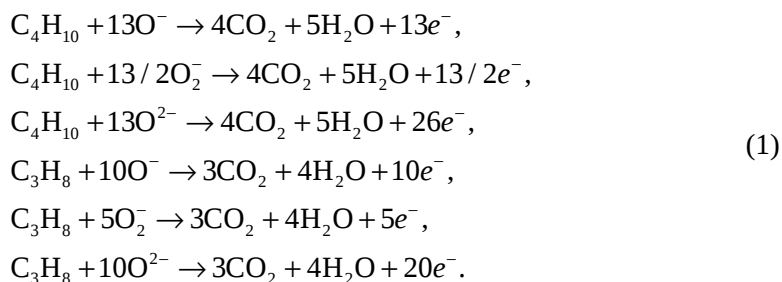


Рис.2. Относительный отклик газового сенсора на основе структуры ситалл /  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) при воздействии смеси газов пропан и бутан при различных температурах. Пленка  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  получена при мощности 30 Вт в течение 25 мин.

Известно, что чувствительность металлоксидных газовых сенсоров обусловлена реакциями, протекающими на поверхности полупроводника. Адсорбированный на этой поверхности из воздуха молекулярный кислород частично преобразуется в ионы  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  или  $\text{O}^{2-}$ , в результате чего происходит обеднение поверхностного слоя полупроводника. При попадании на эту поверхность молекул исследуемого газа (в частности, углеводорода) могут иметь место одна или несколько нижеследующих реакций взаимодействия водорода и углерода с поверхностными кислородными центрами [13]:



Возникшие в результате этих реакций свободные электроны инжектируются в зону проводимости полупроводника, уменьшая тем самым его сопротивление. Это изменение сопротивления полупроводника регистрируется как отклик структуры на внешнее воздействие газа. Можно ожидать,

следовательно, что увеличение плотности ионов кислорода на поверхности полупроводника должно привести к существенному увеличению чувствительности сенсора.

Увеличить число поверхностных ионов кислорода можно, например, путем создания на поверхности полупроводника островков металла-катализатора, имеющего большую работу выхода электрона, чем работа выхода электрона из полупроводника. Рассмотрим, например, контакт полупроводник  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  – металл Pd. Работа выхода электрона для  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  и Pd равна 5 и 5.6 эВ, соответственно [14]. Контактная разность потенциалов, определяемая как разность работ выхода, будет равна  $V_k = 0.6$  В. Для создания такой разности потенциалов из полупроводника на поверхность металла должны перейти электроны, поверхностная плотность которых определяется по формуле

$$n = \epsilon \epsilon_0 E_k / e, \quad (2)$$

где  $E_k$  – напряженность электрического поля в зазоре между металлом и полупроводником,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная вакуума,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная вакуума,  $e$  – заряд электрона. Если толщина зазора между металлом и полупроводником порядка  $d \sim 10^{-9}$  м, то

$$E_k = V_k / d \approx 6 \times 10^8 \text{ В/м}. \quad (3)$$

Тогда для поверхностной плотности электронов, согласно (2), получим

$$n \approx 3.3 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}. \quad (4)$$

Если предположить, что при температуре 250°C (температура нагрева рабочего тела сенсора) концентрация свободных электронов в полупроводнике  $n_0 \approx 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , то концентрация поверхностных электронов будет равна

$$n_s = (n_0)^{2/3} \approx 10^{14} \text{ м}^{-2}. \quad (5)$$

Плотность свободных электронов на поверхности исследуемого нами полупроводника  $n_s$  значительно меньше необходимого значения  $n$ . Поэтому на поверхность полупроводника выйдут все свободные электроны из приповерхностного слоя толщиной

$$d_n = (n - n_s) / n_0 \approx 3.3 \times 10^{-5} \text{ м}. \quad (6)$$

Толщина изготовленных нами пленок  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3 \sim 10^{-7}$  м. Если создать на поверхности такой пленки (площадью  $\sim 5 \times 5 \text{ мм}^2$ ) зерна каталитического металла Pd с плотностью  $\sim 2.5 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ , то практически вся полупроводниковая пленка будет обеднена носителями. При этом поверхностная плотность избыточных электронов на поверхности пленки будет  $\sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

Таким образом, металл-катализатор способствует выходу электронов из объема на поверхность полупроводника и тем самым приводит, с одной стороны, к формированию практически полностью обедненного слоя в полупроводнике и, с другой стороны, к более эффективному превращению адсорбированных на

поверхности полупроводниковой пленки нейтральных атомов кислорода в ионы. Это, в свою очередь, должно привести к более эффективному прохождению реакций (1), увеличению числа инжектируемых в зону проводимости электронов, и, следовательно, к значительно большему изменению сопротивления полупроводника, что в конечном итоге означает повышение чувствительности сенсора.

Исследования показали, что осаждение палладиевого слоя на поверхности пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ , действительно, приводит к значительному повышению чувствительности изготовленных нами структур. Результаты исследований влияния воздействия смеси газов пропан и бутан на сопротивление структуры ситалл /  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd представлены на рис.3. Максимальная чувствительность ( $S \sim 10$ ) к смеси газов пропан и бутан наблюдалась при 250°C. К сожалению, существуют определенные технологические трудности, связанные с формированием на поверхности полупроводниковой пленки островков металла-катализатора. Некоторое уменьшение сопротивления изготовленной структуры после осаждения палладиевого слоя говорит о том, что, вероятно, наряду с каталитическими островками, частицы металла формируют также токовые каналы, частично шунтирующие обедненный слой полупроводника. Протекающие через эти каналы паразитные токи при измерении сопротивления структуры под воздействием газа приводят к уменьшению относительного отклика сенсора. Значительного увеличения чувствительности сенсора можно ожидать, если удастся создать палладиевые островки, поддерживая плотность зерен каталитического металла в пределах рассчитанного значения  $2.5 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ .

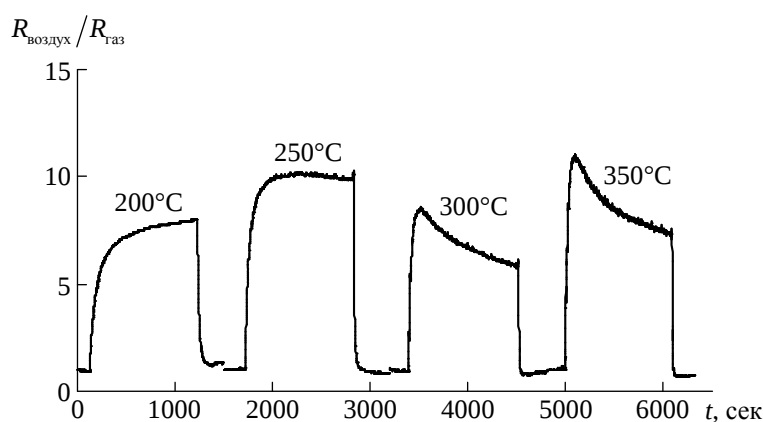


Рис.3. Относительный отклик газового сенсора на основе структуры ситалл /  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd при воздействии смеси газов пропан и бутан (концентрация 5000 ppm) при различных температурах нагрева рабочего тела. Пленка  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  получена при мощности 30 Вт в течение 25 мин.

На рис.4 приведены результаты исследований изменения сопротивления изготовленного сенсора под действием разных концентраций смеси газов пропан

и бутан. Измерения проводились при 250°C. Как уже отмечалось, при этой температуре рабочего тела чувствительность сенсора к смеси газов пропан и бутан наибольшая. Как видно из приведенных результатов, изготовленный на основе структуры ситалл /  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd сенсор проявляет достаточно высокую чувствительность к смеси газов пропан и бутан уже при концентрации 1000 ppm. Если учесть, что нижний порог концентрации, при котором есть реальная угроза взрыва, составляет 18000 и 21000 ppm для бутана и пропана, соответственно, а сигнальный уровень газового сенсора составляет менее 10% нижнего концентрационного порога [5], то полученный нами результат является достаточно хорошим. Исследуемый сенсор обладает достаточным быстродействием: время отклика составляет ~1 минуты, немногим больше время восстановления.

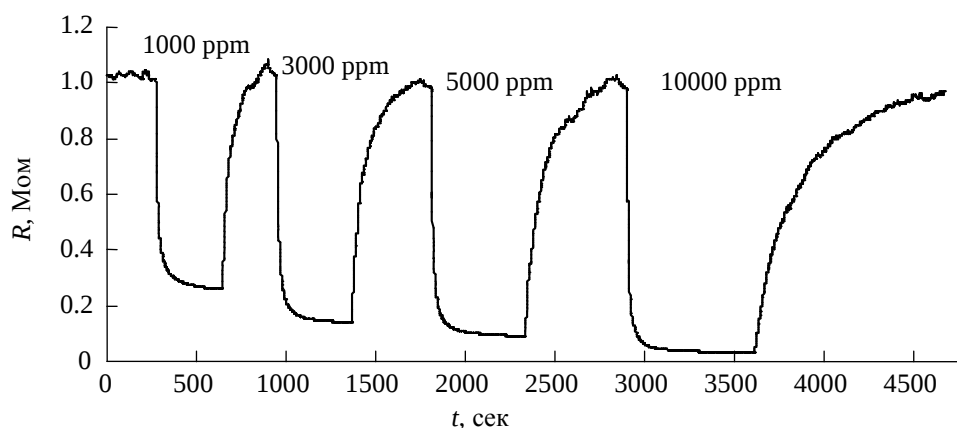


Рис.4. Изменение сопротивления структуры ситалл /  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd под действием разных концентраций смеси газов пропан и бутан при температуре 250°C. Пленка  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  получена при мощности 60 Вт в течение 15 мин.

На рис.5 приведены результаты измерения зависимости чувствительности сенсора на основе структуры ситалл/ $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd от концентрации смеси газов пропан и бутан при температуре 250°C. Как видно, повышение концентрации газа сопровождается довольно резким увеличением чувствительности, что позволяет использовать изготовленный нами сенсор не только для обнаружения наличия смеси газов пропан и бутан в окружающем воздухе, но и для определения ее концентрации.

Изготовленный нами сенсор на основе структуры ситалл/ $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd проявил некоторую чувствительность и к метану. Исследования изменения сопротивления сенсора под действием метана были проведены при разных температурах нагрева (от 200 до 350°C) рабочего тела. Заметная чувствительность к метану появляется при его концентрации 1% при температуре рабочего тела 350°C. На рис.6 представлены результаты измерения чувствительности сенсора к разным концентрациям метана.

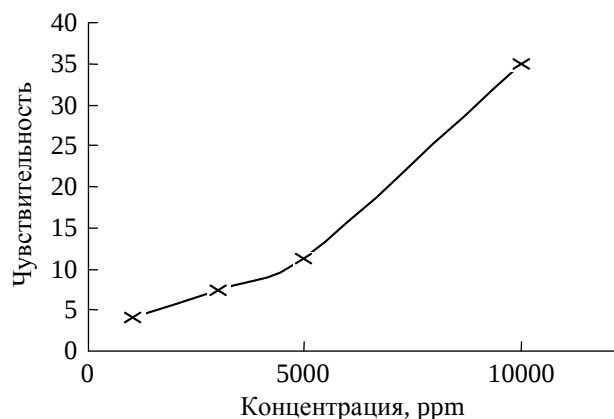


Рис.5. Зависимости чувствительности сенсора на основе структуры ситалл /  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd от концентрации смеси газов пропан и бутан при температуре 250°C. Пленка  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  получена при мощности 60 Вт в течение 15 мин.

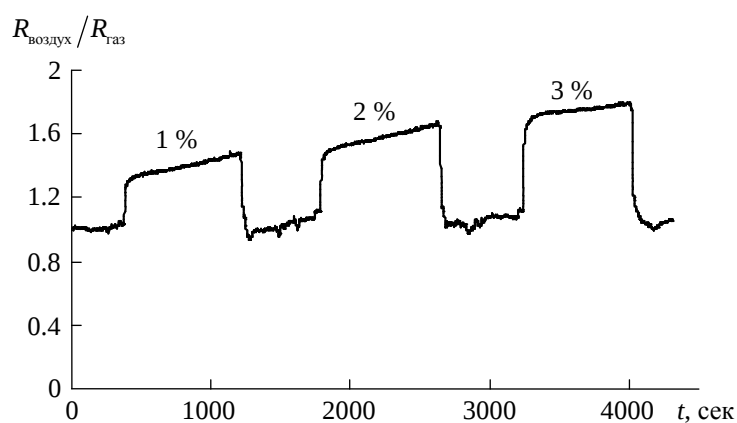


Рис.6. Относительный отклик газового сенсора на основе структуры ситалл /  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd при воздействии разных концентраций метана. Температура нагрева рабочего тела 350°C. Пленка  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  получена при мощности 60 Вт в течение 15 мин.

Изготовленный нами сенсор по чувствительности к смеси газов пропан и бутан не уступает имеющимся в настоящее время сенсорам (см., например, [6,13]), а по таким параметрам, как температура рабочего тела, быстродействие, избирательность, превосходит их.

#### 4. Заключение

Нами была синтезирована керамическая полупроводниковая мишень  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%), которая использовалась для получения на ситалловой подложке наноразмерных пленок методом высокочастотного магнетронного

распыления. Исследование поверхности полученной пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ , проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показало, что получены однородные пленки с размерами зерен  $\sim 10\text{--}15$  нм. Изготовленный на основе структуры ситалл /  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 вес.%) / Pd газовый сенсор проявляет достаточную чувствительность к смеси газов пропан и бутан уже при концентрации смеси 1000 ppm при температуре рабочего тела  $250^\circ\text{C}$ . Сенсор характеризуется достаточным быстродействием: времена отклика и восстановления сенсора  $\sim 1$  минуты. Сильная зависимость чувствительности изготовленного сенсора от концентрации смеси газов пропан и бутан позволяет использовать его для определения концентрации смеси в окружающем воздухе. Сенсор проявляет также заметную чувствительность к метану при температуре рабочего тела  $350^\circ\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D.Haridas, K.Sreenivas, V.Gupta. Sens. Actuat. B, **133**, 270 (2008).
2. A.Srivastava, K.Jain, et al. Mater. Chem. Phys., **97**, 85 (2006).
3. P.P.Sahay, R.K.Nath. Sens. Actuat. B, **133**, 222 (2008).
4. D.S.Dhawale, D.P.Dubal. Sens. Actuat. B, **145**, 205 (2010).
5. M.H.Madhusudhana Reddy, A.N. Chandorkar. Thin Solid Films, **349**, 260 (1999).
6. D.Mishra, A.Srivastava, et al. Appl. Surf. Sci., **255**, 2947 (2008).
7. G.Korotcenkov, V.Brinzari. Appl. Surf. Sci., **227**, 122 (2004).
8. G.Korotcenkov, M.Ivanov, et al. Thin Solid Films, **515**, 3987 (2007).
9. G.Korotcenkov, V.Brinzari, et al. Sens. Actuat. B, **128**, 51 (2007).
10. G.Korotcenkov, I.Boris, et al. Sens. Actuat. B, **103**, 13 (2004).
11. G.Korotcenkov. Mater. Sci. Eng. B, **139**, 1 (2007).
12. G.Korotcenkov. Mater. Sci. Eng. R, **61**, 1 (2008).
13. J.K.Srivastava, P.Pandey, et al. Solid State Sci., **11**, 1602 (2009).
14. V.N.Singh, B.R.Mehta, et al. Sens. Actuat. B, **125**, 482 (2007).

#### GAS SENSOR BASED ON NANOSIZE $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ FILM

M.S. ALEKSANYAN, V.M. ARAKELYAN, V.M. AROUTIOUNIAN,  
A.Z. ADAMYAN, G.E. SHAHNAZARYAN

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 wt.%) nanosize films were deposited on glass-ceramic substrates by high-frequency magnetron sputtering. The surfaces of prepared films were investigated by scanning electron microscopy, the sizes of grains were determined, and the thicknesses of films were measured. The gas sensing structures was completed through ion-beam sputtering deposition of very thin palladium catalytic layer and gold interdigitated ohmic contacts on the prepared  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  films. The response of the glass-ceramic /  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (96:4 wt.%) / Pd structure to different concentrations of the propane-butane mixture and also to methane at temperatures of a working body from 200 to  $350^\circ\text{C}$  was investigated.