

DOI: 10.21122/2220-9506-2023-14-4-284-295

Модифицирование оксидом олова газочувствительных слоёв из оксида индия для повышения эффективности газовых сенсоров

О.Г. Реутская¹, С.В. Денисюк², О.Н. Куданович², Н.И. Мухуров², И.А. Таратын^{1,3}, В.Г. Лугин⁴

¹Белорусский национальный технический университет,
пр-т Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь

²ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,
пр-т Независимости, 68-1, г. Минск 220072, Беларусь

³Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов,
ул. Лейтенанта Кижеватова, 86-2, г. Минск 220024, Беларусь

⁴Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, г. Минск 220050, Беларусь

Поступила 10.10.2023

Принята к печати 01.12.2023

Мониторинг присутствия посторонних примесей в воздухе относится к одному из актуальных направлений детектирования газов для применения в промышленности и быту. Повышение требований к контролю содержания взрывоопасных и токсичных газов на уровне предельно допустимых концентраций при высокой селективности определяет необходимость совершенствования существующих газоаналитических приборов. Целью настоящей работы являлось исследование методик формирования и элементного состава плёнок оксида индия, модифицированных оксидом олова, на поверхности тонкоплёночных элементов газовых сенсоров, как одних из перспективных соединений для повышения эффективности детектирования взрывоопасных и токсичных газов в окружающей среде. В результате проведённых исследований изучены процессы формирования газочувствительных плёнок, нанесённых на поверхность информационных электродов из сплава нихром. В качестве образцов для проведения исследований были выбраны подложки анодного оксида алюминия площадью $10 \times 10 \text{ мм}^2$ и толщиной $45 \pm 0,5 \text{ мкм}$. На поверхности образцов формировали слой из сплава нихром (Ni – 80 %, Cr – 20 %) толщиной $\approx 0,3 \text{ мкм}$ методом ионно-плазменного нанесения материалов в вакууме и пленки из оксида индия с добавкой оксида олова толщинами от $\approx 0,3 \text{ мкм}$ до $\approx 1,0 \text{ мкм}$ с применением золь-гель технологии. Для пяти образцов провели нанесение газочувствительных плёнок разными методиками формирования слоёв и режимами термообработки. Методами сканирующей электронной микроскопии определили морфологию полученных модифицированных плёнок и их элементный состав. Сплошные полупроводниковые пленки были получены при многослойном нанесении золь-гель пасты. При температурах отжига в вакууме $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше наблюдается растрескивание полупроводниковых плёнок до слоя из сплава нихром. Развитая поверхность газочувствительных пленок позволяет достигать высокую чувствительность и эффективность полупроводниковых датчиков при контроле газового состава воздуха.

Ключевые слова: газовый сенсор, оксид индия, оксид олова, нихром, анодный оксид алюминия

Адрес для переписки:

Реутская О.Г.
Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Address for correspondence:

Reutskaya O.G.
Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, 220013, Minsk, Belarus
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Для цитирования:

Реутская О.Г., Денисюк С.В., Куданович О.Н., Мухуров Н.И.,
Таратын И.А., Лугин В.Г.
Модифицирование оксидом олова газочувствительных слоёв
из оксида индия для повышения эффективности газовых сенсоров.
Приборы и методы измерений.
2023. Т. 14. № 4. С. 284–295.
DOI: 10.21122/2220-9506-2023-14-4-284-295

For citation:

Reutskaya OG, Denisuk SV, Kudanovich AM, Mukhurov NI,
Taratyn IA, Lugin VG.
Modification of Gas Sensitive Layers Based on Indium Oxide
to Increase Efficiency of Gas Sensors.
Devices and Methods of Measurements.
2023;14(4):284–295. (In Russ.).
DOI: 10.21122/2220-9506-2023-14-4-284-295

DOI: 10.21122/2220-9506-2023-14-4-284-295

Tin Oxide Modification of Indium Oxide Gas Sensitive Layers to Increase Efficiency of Gas Sensors

O.G. Reutskaya¹, S.V. Denisuk², A.M. Kudanovich², N.I. Mukhurov², I.A. Taratyn¹, V.G. Luhin³

¹Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, Minsk 220013, Belarus

²SSPA "Optics, Optoelectronics, and Laser Technology",
Nezavisimosti Ave., 68, Minsk 220072, Belarus

³OJSC "Minsk Research Institute of Radiomaterials"
Lieutenant Kizhevatov str., 86-2, Minsk 220024, Belarus

⁴Belarusian State Technological University,
Physical and chemical investigations methods center
Sverdlova str., 13a, Minsk 220050, Belarus

Received 10.10.2023

Accepted for publication 01.12.2023

Abstract

Monitoring of air pollutions is one of actual trends in the development of industrial and domestic instrumentation. There are sets of tasks for improving gas analytical instruments because of increasing demand for control of a concentration of explosive and toxic gases on a level with maximum allowable concentration. The aim of the paper was to investigate the methods of formation and elemental composition of indium oxide films modified with tin oxide on the surface of gas sensor elements as one of the promising compounds for improving the detection efficiency of explosive and toxic gases in the environment. The processes of formation of gas-sensitive films deposited on the surface of nichrome alloy information electrodes were studied in this article. Substrates of anodic aluminum oxide with area of $10 \times 10 \text{ mm}^2$ and a thickness of $45 \pm 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ were chosen for research. Two layers on the surface of the samples were formed. The first layer was formed from NiCr alloy (Ni – 80 %, Cr – 20 %) with a thickness of $\approx 0.3 \text{ }\mu\text{m}$ by ion-plasma sputtering. The second layer was based on indium oxide with addition of tin oxide with thicknesses from $\approx 0.3 \text{ }\mu\text{m}$ to $\approx 1.0 \text{ }\mu\text{m}$ and coated with sol-gel technology. Five samples of gas-sensitive films were formed with different methods of deposition and heat treatment. Scanning electron microscopy was used for study of films' morphology and elemental compositions of samples. The most perfect continuous semiconductor films were obtained by multilayer applying of a sol-gel paste. When semiconductor films were processed at annealing temperatures of $700 \text{ }^\circ\text{C}$ and higher in vacuum so there was observed cracking of semiconductor films up to a layer of NiCr alloy. The developed surface of gas-sensitive films allows to reach high sensitivity and affectivity of semiconductor sensors for control of air gas composition.

Keywords: gas sensor, indium oxide, tin oxide, NiCr alloy, anodic aluminium oxide

Адрес для переписки:

Реутская О.Г.
Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Address for correspondence:

Reutskaya O.G.
Belarusian National Technical University,
Nezavisimosty Ave., 65, 220013, Minsk, Belarus
e-mail: oreutskaya@gmail.com

Для цитирования:

Реутская О.Г., Денисюк С.В., Куданович О.Н., Мухуров Н.И.,
Таратын И.А., Лугин В.Г.
Модифицирование оксидом олова газочувствительных слоёв
из оксида индия для повышения эффективности газовых сенсоров.
Приборы и методы измерений.
2023. Т. 14. № 4. С. 284–295.
DOI: 10.21122/2220-9506-2023-14-4-284-295

For citation:

Reutskaya OG, Denisuk SV, Kudanovich AM, Mukhurov NI,
Taratyn IA, Luhin VG.
Modification of Gas Sensitive Layers Based on Indium Oxide
to Increase Efficiency of Gas Sensors.
Devices and Methods of Measurements.
2023;14(4):284–295. (In Russ.).
DOI: 10.21122/2220-9506-2023-14-4-284-295

Введение

Совершенствование методов детектирования и измерения концентраций взрывоопасных (H_2 , CH_4) и токсичных (NH_3 , CO , NO_2) газов в окружающей среде относится к наиболее актуальным направлениям приборостроения широкого назначения. Мониторинг уровня опасных примесей в воздухе является одним из основных способов предупреждения пожаров, аварий и отравлений людей, а также предотвращения накопления токсичных и взрывоопасных газов в промышленных, офисных и бытовых помещениях [1]. Разработка новых эффективных и недорогих полупроводниковых сенсоров требует совершенствования их конструктивных исполнений и создания новых газочувствительных материалов (рисунок 1) [2, 3, 4, 5].

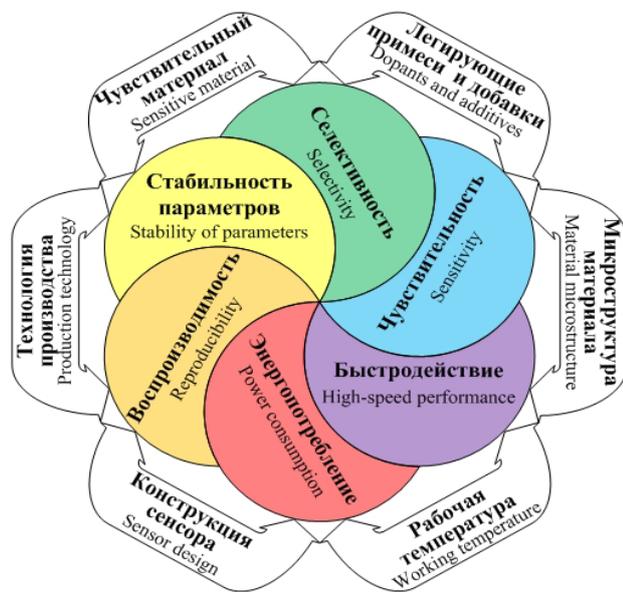


Рисунок 1 – Влияние конструкции, технологии производства, состава, структуры и рабочей температуры сенсора на его параметры

Figure 1 – Influence of the construction, technology, composition, structure and operating temperature of a sensor on its parameters

Для промышленных и бытовых газоанализаторов используются различные типы газовых сенсоров [6]. Несмотря на сравнительную простоту конструкции сенсоров, механизмы газочувствительности оксидных полупроводников изучены не до конца и зависят от свойств используемого соединения, в том числе в плёночном виде. Для полупроводников

на основе оксида индия (In_2O_3), оксида олова (SnO_2), оксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO) характерен механизм, основанный на взаимодействии детектируемого газа с адсорбированным кислородом на поверхности материала. В процессе адсорбции кислорода поверхностью полупроводника (вакансии кристаллической структуры) формируются активные центры в виде адсорбированных форм кислорода O_2^- , O^- и O^{2-} , а также изменяется плотность носителей заряда в приповерхностной области и электрическое сопротивление материала за счёт образования межзёрновых барьеров (базовый сигнал). Химическое взаимодействие адсорбированного кислорода с активными газами приводит к изменению электросопротивления полупроводника и отклонению сигнала сенсора от базового значения [7].

Оксид индия – широкозонный полупроводник n -типа с шириной запрещённой зоны 2,89 эВ, имеющий дефектную структуру и характеризующийся большим отклонением количественного состава от стехиометрии. Светопроницаемые электропроводящие плёнки оксида индия широко используются в микроэлектронике для создания сенсорных экранов, ЖК-мониторов и фоточувствительных матриц цифровых камер [8]. Методы их формирования подробно исследованы. Однако особенности конструкции металлооксидных резистивных газовых сенсоров накладывают специфические требования на выбор структуры и состава газочувствительных плёнок, а, соответственно, и методы их получения. In_2O_3 является чувствительным к содержанию в атмосфере таких газов, как H_2 , NO , NO_2 , CO , CO_2 и паров этанола [9]. Газочувствительность сенсоров на основе In_2O_3 может быть существенно повышена при использовании композиций с другими оксидами, такими как ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , SnO_2 и др. [10].

В качестве подложек представляется предпочтительным использование пластин из нанопористого оксида алюминия, полученного электрохимическим окислением алюминия [11]. К преимуществам данного материала относится, в первую очередь, высокое удельное электросопротивление, термическая и химическая стойкость, а нанопористая структура анодного оксида позволяет получать детали

с планарными и объемными элементами сложной конфигурации и с прецизионной точностью (клин травления $\leq 0,01$ мкм при толщине оксида алюминия в сотни микрометров) [12].

Для совмещения в одной конструкции газочувствительных тонких пленок оксида индия и с добавкой оксида олова с металлическими токопроводящими дорожками необходимо уточнить особенности формирования слоев тонкопленочных элементов. Исследование формирования газочувствительных пленок на основе оксида индия с добавлением оксида олова, и изучение их свойств на подложках пористого оксида алюминия ранее проводилось с нагревателями и электродами из платины [13].

В настоящей работе исследовались условия формирования пленок In_2O_3 и SnO_2 на поверхности подложек из анодного оксида алюминия (далее – АОА) с подслоем никрома золь-гель методом, а также влияние на их морфологию режимов отжига в воздухе и вакууме.

Методика эксперимента

Газовые сенсоры на основе оксида индия предлагается реализовать в конструкции с чувствительным элементом в виде консоли (кантилевера), изолированной сквозными щелями от остального массива подложки из АОА толщиной $45,0 \pm 0,5$ мкм. На пористой поверхности АОА сформированы чувствительный слой и система измерительных электродов встречно-штыревого типа, выполненная в виде тонкопленочных токопроводящих дорожек (рисунок 2). Пленка газочувствительного материала наносилась поверх тонкопленочных электродов.

На обратной стороне подложки сформирован нагреватель в форме меандра (рисунок 3). Такая конструкция чувствительного элемента сенсора обеспечивает низкие потери энергии при нагреве и высокую термомеханическую прочность [14]. Для повышения адгезионных свойств пленочных элементов конструкции датчиков, снижения их себестоимости возникает необходимость в выборе дополнительных материалов, которые являются более доступными и технологичными в современных производственных условиях. По вышеперечисленным причинам в качестве

материала для токопроводящих элементов выбран никром.

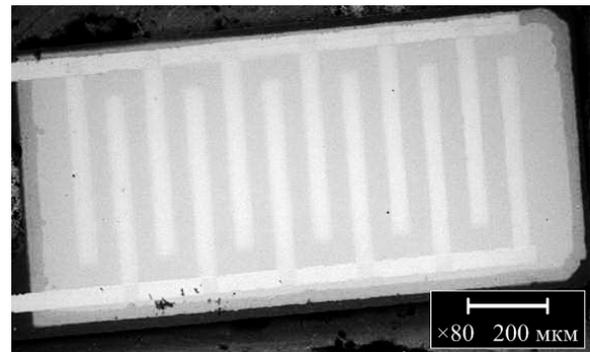


Рисунок 2 – Изображение чувствительного элемента сенсора с системой тонкопленочных измерительных электродов, полученное на сканирующем электронном микроскопе

Figure 2 – Image of the sensor's sensitive element with a system of thin measuring electrodes obtained using a scanning electron microscope

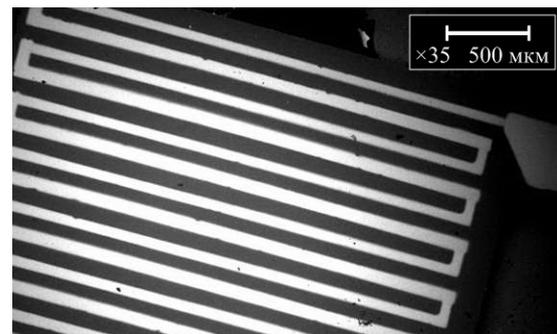


Рисунок 3 – Изображение тонкопленочного нагревателя сенсора, полученное на сканирующем электронном микроскопе

Figure 3 – Image of the thin sensor heater, obtained with a scanning electron microscope

Для совмещения в одной конструкции газочувствительных тонких пленок оксида индия и с добавкой оксида олова с металлическими токопроводящими дорожками необходимо уточнить особенности формирования слоев тонкопленочных элементов сенсора.

В настоящей работе исследовались условия формирования пленок In_2O_3 и SnO_2 на поверхности подложек из анодного оксида алюминия с подслоем никрома золь-гель методом, а также влияние на их морфологию режимов отжига на воздухе и в вакууме.

Методика эксперимента

В качестве подложек для изготовления образцов использованы пластины нанопористого Al_2O_3 толщиной $45 \pm 0,5$ мкм, полученные методом анодирования алюминиевой фольги марки А99 заводского проката в гальваностатическом режиме в 3%-м растворе щавелевой кислоты. Полученная пластина АОА была разделена на отдельные подложки площадью 10×10 мм² комбинацией методов фотолитографии и химического травления. После чего аморфный (метастабильный) оксид алюминия был переведен в γ -фазу путём отжига подложек при температуре 860 °С в течение 30 мин для обеспечения стабильности характеристик материала при нагреве до 800 °С [15]. Для изучения особенностей формирования газочувствительных плёнок сенсоров изготовили образцы со слоем из сплава нихром на подложках АОА в качестве токопроводящих дорожек чувствительного элемента. Плёнку из сплава нихром сформировали методом ионно-плазменного распыления материала мишени с составом (Ni – 80 %, Cr – 20 %) в вакууме с использованием установки УРМ 3.279.013. Процесс осаждения металла осуществлялся в среде аргона при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. с ускоряющим напряжением 1,4 кВ и током анода 0,9–1,0 А, что обеспечивало скорость осаждения материала плёнки $\approx 0,01$ мкм/мин. Толщина полученной металлической плёнки контролировалась по резистивному свидетелю и составила $\approx 0,30$ – $0,35$ мкм.

Приготовление коллоидного раствора из золь-гель пасты на основе In_2O_3 осуществлялось по стандартной технологии [16]. При изготовлении образцов плёнок In_2O_3 использовались три методики формирования газочувствительных слоёв на поверхности анализируемых образцов. На образцы подложек оксида алюминия с предварительно нанесенной плёнкой нихрома наносилась капля коллоидного раствора с последующей термосушкой при температуре 100 °С. Затем образцы помещались в вакуумную электропечь МПВ-3 и вакуумировались до остаточного давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. Отжиг осуществлялся при температурах 600 °С, 700 °С и 750 °С и выдерживался в течение 1 ч, отожжённые образцы были пронумерованы как № 1, № 2, № 3 соответственно.

Для повышения эффективности разрабатываемых сенсоров и создания более толстых плёнок на поверхности подложек, в состав газочувствительного слоя был добавлен оксид олова (в количестве 5 % в водном растворе). Известно, что плёнки In_2O_3 – SnO_2 используются в полупроводниковых сенсорах для детектирования низких концентраций NO_2 в окружающей среде [17].

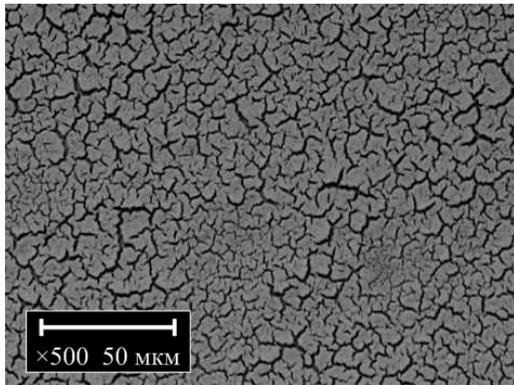
С целью получения однородных сплошных плёнок In_2O_3 – SnO_2 на поверхности АОА (без подслоя из сплава нихром) были изготовлены образцы с однослойными и многослойными газочувствительными плёнками. Образец однослойной плёнки (образец № 4) был получен путём нанесения капли приготовленного коллоидного раствора на поверхность подложки с последующей термосушкой и отжигом в муфельной печи при температуре 700 °С с выдержкой в течение 4 ч. При формировании многослойных плёнок In_2O_3 – SnO_2 (образец № 5) первый слой формировали путём нанесения капли приготовленного коллоидного раствора на подложку с последующей термосушкой и отжигом образца при температуре 600 °С с выдержкой в течение 30 мин. Второй и третий слои наносились аналогичным образом поверх первого. Остальные восемь слоёв формировались с последующим отжигом при температуре 100 °С, выдержка 30 мин. Затем полученная структура отжигалась при температуре 600 °С, выдержка 30 мин.

Исследование морфологии образцов осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа *JEOL JSM-6510LV*, оснащённого блоком энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа для определения элементного состава образцов.

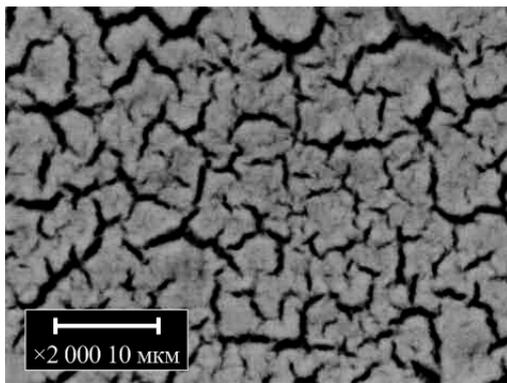
Результаты и обсуждение

Изображения поверхности, полученные на сканирующем электронном микроскопе (далее СЭМ-изображение), образца № 1 (рисунок 4а) после отжига в вакууме при температуре 600 °С демонстрируют образование однородной по толщине не сплошной пленки с большим количеством дефектов в виде трещин по всей поверхности образца. Снимки с большим разрешением (рисунок 4б) показывают образование плёнки, состоящей из спечённых

агломератов с размытыми границами и без чёткой огранки. Результаты энергодисперсионного анализа показали наличие в спектре образца (рисунок 5) не только пиков индия, но и пиков никеля и хрома, относящихся к предварительно сформированной металлической плёнке на поверхности подложки сенсора. При этом пики Ni и Cr значительно ниже пика In.



a



b

Рисунок 4 – Изображение образца № 1, полученное на сканирующем электронном микроскопе: *a* – 500 кратное увеличение; *b* – 2000 кратное увеличение

Figure 4 – Image of sample № 1, obtained with a scanning electron microscope: *a* – 500^x magnification; *b* – 2000^x magnification

Микрофотография образца № 2 (рисунок 6а), отожжённого в вакууме при температуре 700 °С, демонстрирует образование неоднородной по толщине не сплошной плёнки с большим количеством дефектов в виде трещин на её поверхности. Крупные трещины ориентированы преимущественно в одном направлении. Снимок с большим разрешением (рисунок 6б) показывает образование мелкозернистой плёнки из спечённых

агломератов неправильной формы без чётких граней и нечёткими размытыми границами трещин в плёнке.

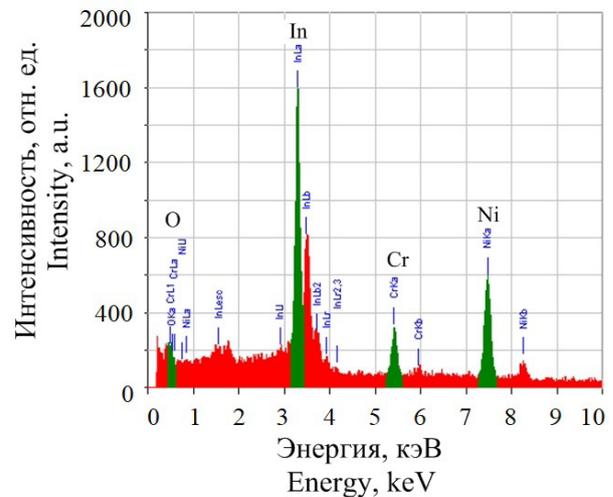
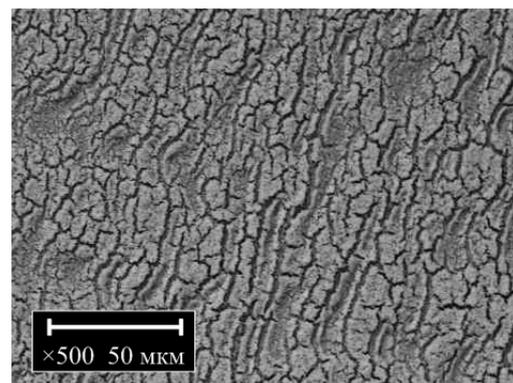
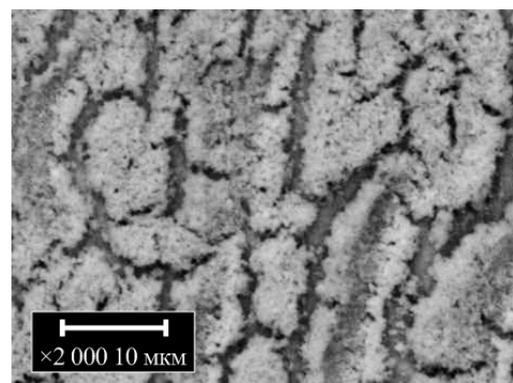


Рисунок 5 – Энергодисперсионный спектр образца № 1

Figure 5 – Energy dispersive spectrum of sample № 1



a



b

Рисунок 6 – Изображение образца № 2, полученного на сканирующем электронном микроскопе: *a* – 500 кратное увеличение; *b* – 2000 кратное увеличение

Figure 6 – Image of sample № 2, obtained with a scanning electron microscope: *a* – 500^x magnification; *b* – 2000^x magnification

Данные энергодисперсионного анализа демонстрируют наличие в спектре образца пиков, соответствующих индию, никелю и хрому, при этом величина пиков никеля и хрома, составляющих подслоя из сплава нихром, указывает на сквозной характер трещин плёнки In_2O_3 по сравнению с образцом № 1 (рисунок 7).

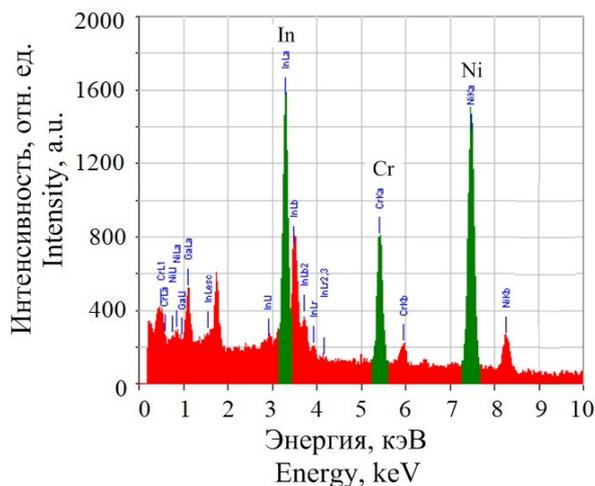


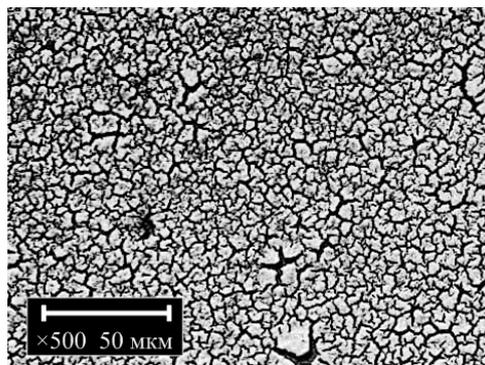
Рисунок 7 – Энергодисперсионный спектр образца № 2
Figure 7 – Energy dispersive spectrum of sample № 2

Поверхность образца № 2 (рисунок 8a) имеет более выраженную структуру по сравнению с поверхностью образца № 1 (рисунок 4a). Полученные изменения достигаются за счёт увеличения температуры отжига от 600 до 700 °С в вакууме.

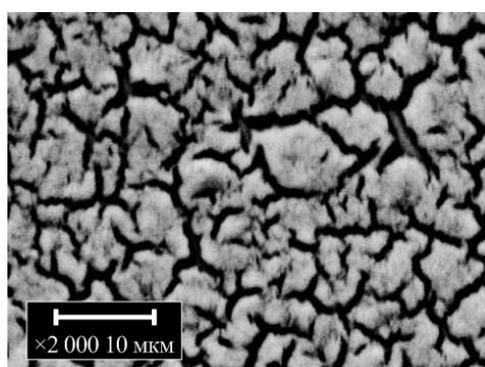
Образец № 3 (рисунок 8) представляет собой несплошную плёнку с большим количеством дефектов в виде трещин, состоящую из спечённых агломератов неправильной формы без чётких граней. Площадь трещин составляет значительный процент от поверхности плёнки. Энергодисперсионный анализ (рисунок 9) выявляет наличие в составе образца индия, никеля и хрома. Высокая интенсивность пиков никеля и хрома, как и в случае образца № 2, указывает на несплошность полученной плёнки, трещины на поверхности которой достигают подслоя нихрома.

С увеличением температуры отжига на 700 °С и выше (образцы № 2 и № 3) наблюдается резкое увеличение пика Ni (рисунки 7 и 9), что свидетельствует об увеличении площади поверхности токопроводящего слоя по отношению к газочувствительному слою. В свою

очередь для образца № 1 таких изменений не наблюдается.



a



b

Рисунок 8 – Изображение образца № 3, полученного на сканирующем электронном микроскопе: *a* – 500 кратное увеличение; *b* – 2000 кратное увеличение

Figure 8 – Image of sample № 3, obtained with a scanning electron microscope: *a* – 500^x magnification; *b* – 2000^x magnification

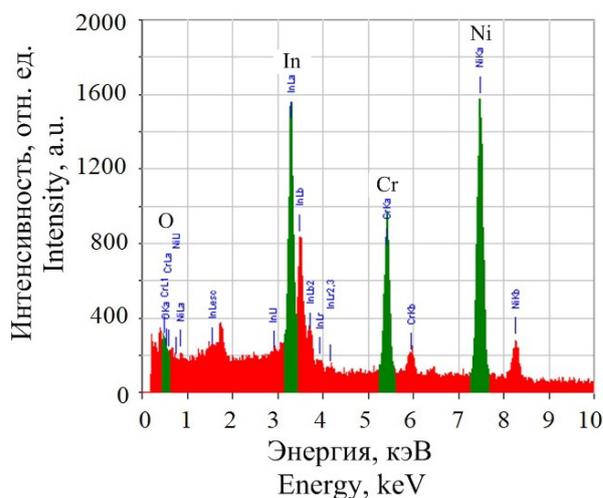
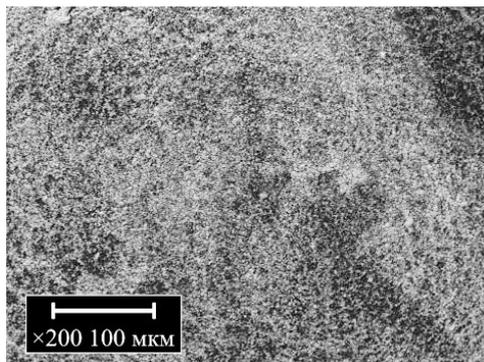


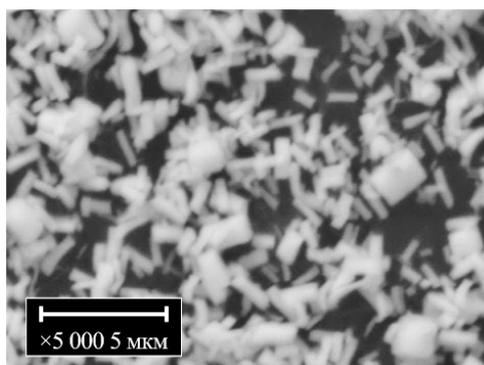
Рисунок 9 – Энергодисперсионный спектр образца № 3

Figure 9 – Energy dispersive spectrum of sample № 3

Микрофотографии образца № 4 (рисунок 10а) демонстрируют образование неоднородной по толщине несплошной плёнки. Причем наблюдаются области с «пятнами», которые обусловлены неоднородностью плёнки. Снимок с большим разрешением (рисунок 10б) свидетельствует об образовании зёрен кубической и/или призматической формы с чётко очерченными гранями и характерными размерами 1,0–1,5 мкм. Исследование плёнки методом энергодисперсионного анализа (рисунок 11) показало содержание в её составе SnO_2 (2,57 %) (таблица 1) по сравнению с составом исходного коллоидного раствора (5 %), что обусловлено отсутствием водного раствора при осаждении плёнки на поверхность подложки. Высокая интенсивность пика алюминия (Al_2O_3) на спектре вызвана несплошностью полученной плёнки и её малой толщиной ($\approx 0,3$ мкм).



a



b

Рисунок 10 – Изображение образца № 4, полученного на сканирующем электронном микроскопе: а – 200 кратное увеличение; б – 5000 кратное увеличение

Figure 10 – Image of sample № 4, obtained with a scanning electron microscope: а – 200^x magnification; б – 5000^x magnification

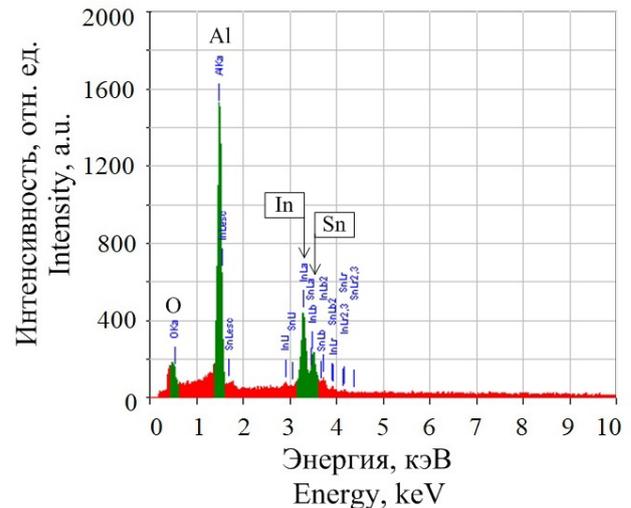


Рисунок 11 – Энергодисперсионный спектр образца № 4

Figure 11 – Energy dispersive spectrum of sample № 4

Образец № 5 представляет собой сплошную мелкозернистую плёнку с размерами зёрен менее 500 нм и включениями зёрен размером до 5 мкм (рисунок 12). На периферии образца (край области нанесения слоя) наблюдается образование большого количества дефектов в виде трещин (рисунок 12а). Такая структура образца может быть объяснена физико-химическими процессами при растекании капли коллоидного раствора по поверхности подложки и его высыхания. Изображение поверхности образца № 5 с большим увеличением (рисунок 12б) показывает, что плёнка состоит из конгломератов с размытыми границами без чёткой огранки. Результаты энергодисперсионного анализа указывают на то, что состав плёнки близок к составу исходного коллоидного раствора In_2O_3 (95,05 масс.%) – SnO_2 (4,55 масс.%) (рисунок 13).

Плёнки In_2O_3 - SnO_2 , полученные золь-гель методом по всем представленным методикам, обладают удовлетворительной адгезией по отношению как к подложке из Al_2O_3 , так и к плёнке нихрома.

В экспериментальных образцах использовался токопроводящий слой из сплава нихром. Ранее были исследованы сенсоры на основе In_2O_3 - SnO_2 с электродами из платины. Сравнительные характеристики газочувствительных слоёв на основе оксида индия, модифицированных оксидом олова, для сенсоров с различными токопроводящими слоями приведены в таблице 2.

Таблица 1 / Table 1

Соотношение элементов в составе плёнок образцов № 4 и 5

Proportion of elements in the composition of films of samples № 4 and 5

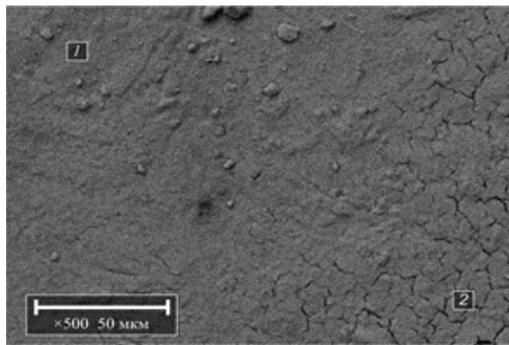
Элемент Element	Доля элемента в образце, % The proportion of the element in the sample, %	Доля элемента в образце без кислорода, % The proportion of the element in the sample without oxygen, %	Соединение Composition	Доля соединения в образце, % The proportion of the composition in the sample, %
Образец №4 Sample №4				
O	17.39	-	-	-
In	80.58	95.36	In ₂ O ₃	97.43
Sn	2.03	4.64	SnO ₂	2.57
Образец №5 Sample №5				
O	17.48	-	-	-
In	78.95	95.80	In ₂ O ₃	95.05
Sn	3.57	4.20	SnO ₂	4.55

Таблица 2 / Table 2

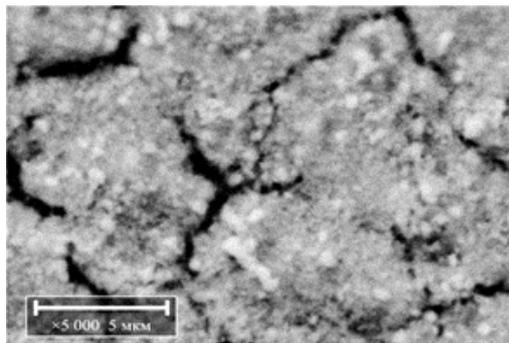
Газочувствительный слой на поверхности токопроводящих элементов полупроводниковых сенсоров

Gas-sensitive layer on the surface of conductive elements of semiconductor sensors

Материал токопроводящих элементов сенсора Material of conductive sensor elements	Pt	Ni-Cr
Толщина металлического слоя, мкм Thickness of the metal layer, μm	0.60	0.30
Газочувствительный слой Gas-sensitive layer	SnO ₂ -In ₂ O ₃	
Толщина газочувствительного слоя Thickness of the gas-sensitive layer		
– тонкий слой, мкм thin layer, μm	0.10	0.30
– толстый слой, мкм thick layer, μm	1.00	1.10



a



b

Рисунок 12 – Изображение образца № 5, полученного на сканирующем электронном микроскопе: *a* – 500^x кратное увеличение (1 – центр образца; 2 – край образца); *b* – 5000 кратное увеличение

Figure 12 – Image of sample № 5, obtained with a scanning electron microscope: *a* – 500^x magnification (1 – sample center; 2 – sample edge); *b* – 5000^x magnification

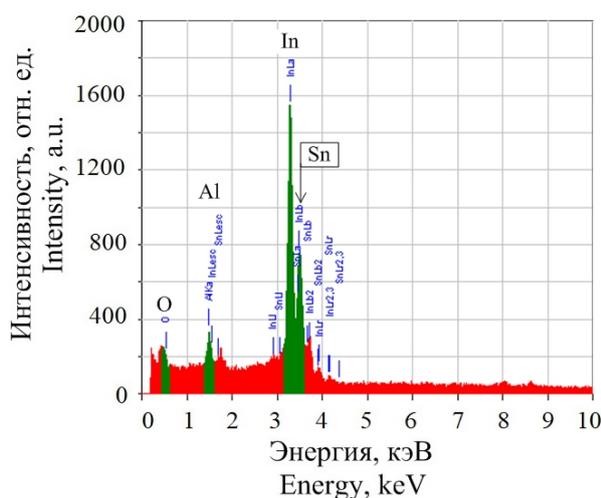


Рисунок 13 – Энергодисперсионный спектр образца № 5

Figure 13 – Energy dispersive spectrum of sample № 5

Увеличение толщины токопроводящего слоя нихром, соизмеримого со слоем платины, может привести к стабилизации адгезионных свойств тонкоплёночных элементов конструкции сенсоров с однородными газочувствительными слоями и к увеличению эффективности разрабатываемых сенсоров.

Заключение

Для создания газочувствительных элементов тонкоплёночных сенсоров необходимо сформировать на поверхности подложки газочувствительные слои в виде адгезионно прочных плёнок, а также совмещённые с ними токопроводящие металлические дорожки системы измерительных электродов. В качестве материала токопроводящего слоя использован сплав нихром. Данный материал не проявляет каталитических свойств и обладает удовлетворительной адгезией к анодному оксиду алюминия. Для получения более стабильных характеристик токопроводящих элементов сенсоров следует увеличить толщину слоя из нихрома до 0,5–0,6 мкм, что соизмеримо слою нагревателей и информационных электродов из платины в ранее исследованных полупроводниковых сенсорах.

Результаты исследования морфологии плёнок и их элементного состава на основе In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, сформированных на поверхности подложек анодного оксида алюминия, и плёнок из сплава нихром с отжигом в вакууме показали образование мелкодисперсных плёнок с развитой поверхностью и удовлетворительной адгезией как к диэлектрической подложке (анодный оксид алюминия), так и к металлическим плёнкам (сплав нихром), что делает их пригодными для использования в качестве чувствительных слоёв полупроводниковых сенсоров с изолированной рабочей областью. Плёнки на основе оксида индия обладают развитой поверхностью, а использование сплошных плёнок на основе оксида индия и с добавлением оксида олова позволяет получать газочувствительные слои с воспроизводимыми характеристиками. Наилучшие результаты показали многослойные плёнки $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, однако методика их формирования требует усовершенствования для уменьшения растрескивания газочувствительной плёнки на поверхности токопроводящих дорожек из сплава нихром.

Список используемых источников

1. Китиков В.О., Тернов Е.В., Мухуров Н.И., Денисюк С.В. Новые функциональные возможности пожарных извещателей для жилых и промышленных помещений // Приборы и методы измерений. 2019, Т. 10. № 4. С. 341–352.

DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-4-341-352

2. Javaid M. [et al.] Exploring the potential of nano-sensors: A brief overview. *Sensors International*. B. 2021. Vol. 2. Pp. 100130.

DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100130

3. Wang Z. [et al.] High-performance reduced graphene oxide-based room-temperature NO₂ sensors: a combined surface modification of SnO₂ nanoparticles and nitrogen doping approach. *Sensor. Actuator. B*. 2017. Vol. 242. Pp. 269–279.

DOI: 10.1016/j.snb.2016.10.101

4. Аверин И.А. Адаптация золь-гель технологии наноструктурированного оксида цинка для целей гибкой электроники / И.А. Аверин [и др.] // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 12. С. 1917–1922.

DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48492.227-19

5. Реутская О.Г., Плескачевский Ю.М. Измерения концентрации газов СО и NO₂ мультисенсорной микросистемой в режиме импульсного нагрева // Приборы и методы измерений. 2017. Т. 8, № 2. С. 160–167. **DOI:** 10.21122/2220-9506-2017-8-2-160-167

6. Лагутин А.С., Васильев А.А. Твердотельные газовые сенсоры. Обзор // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 2. С. 100–116.

DOI: 10.1134/S1061934822020083

7. Dhall S. [et al.] A review on environmental gas sensors: Materials and technologies. *Sensors International*. 2021. Vol. 2. Pp. 1–10.

DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100116

8. Форш Е.А. Исследование чувствительности нанокристаллического оксида индия с различными размерами нанокристаллов к диоксиду азота / Е.А. Форш [и др.] // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 7. № 3–4. С. 87–90.

9. Qin W. [et al.] Ethanol Sensors Based on Porous In₂O₃ Nanosheet-Assembled Micro-Flowers. *Sensors*. 2020. Vol. 20. Iss. 12. Pp. 3353–3366.

DOI: 10.3390/s20123353

10. Gerasimov G.N. [et al.] Conductivity and sensing properties of In₂O₃ + ZnO mixed nanostructured films: Effect of composition and temperature. *Sensors and Actuators B Chemical*. 2013. Vol. 187. Iss. 1. Pp. 514–521.

DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.017

11. Kumeria T., Santos A., Losic D. Nanoporous anodic alumina platforms: engineered surface chemistry and structure for optical sensing applications. *Sensors*. 2014. Vol. 14. Pp. 11878–11918.

DOI: 10.3390/s140711878

12. Kasi A.K. [et al.]. Fabrication of mechanically stable AAO membrane with improved fluid permeation properties. *Microelectronic Engineering*. 2018. Vol. 187–188. Pp. 95–100. **DOI:** 10.1016/j.mee.2017.11.019

13. Реутская О.Г., Таратын И.А., Плескачевский Ю.М. Мультисенсорная микросистема для измерения концентрации газов СО, Н₂, С₃Н₈, СО₂ // Приборы и методы измерений. 2016. Т. 7. № 3. С. 271–278. **DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-3-271-278

14. Денисюк С.В. [и др.] Адсорбционно-резистивный сенсор с двумя рабочими областями // Приборы. 2015. № 2. С. 7–12.

15. Gasenkova I.V., Ostapenko E.V. Effect of annealing on the phase composition and morphology of Al₂O₃ formed in a complex electrolyte. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2013. № 7. Pp. 536–541.

DOI: 10.1134/S1027451013030245

16. Малиновская Т.Д., Найден Е.П., Швалёв В.И. Физико-химические закономерности легирования оловом оксида индия, получаемого золь-гель методом // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 1. С. 93–98.

17. Huang Z., Duan Y., Zhang Y. *Electrohydrodynamic Direct-Writing for Flexible Electronic Manufacturing*. Springer Singapore. 2018. P. 194.

DOI: 10.1007/978-981-10-4759-6

References

1. Kitikov VO, Ternov EV, Danilenko AV, Mukhurov NI, Denisjuk SV. New Functional Possibilities of fire Detectors for Residential and Industrial Rooms. *Devices and Methods of Measurements*. 2019;10(4):341-352. (In Russ.). **DOI:** 10.21122/2220-9506-2019-10-4-341-352

2. Javaid M, Haleem A, Singh RP, Rab S, Suman R. Exploring the potential of nanosensors: A brief overview. *Sensors International*. B. 2021;2:100130 p.

DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100130

3. Wang Z, Zhao C, Han T, Zhang Y, Liu S, Fei T, Lu G, Zhang T. High-performance reduced graphene oxide-based room-temperature NO₂ sensors: a combined surface modification of SnO₂ nanoparticles and nitrogen doping approach. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017;242:269-279. **DOI:** 10.1016/j.snb.2016.10.101

4. Averin IA, Pronin IA, Yakushova ND, Karmanov AA, Alimova EA, Igoshina SE, Moshnikov VA, Terukov EI. Sol-Gel Technology Adaptation of Nanostructured Zinc Oxide for Flexible Electronics. *Technical Physics*. 2019;64:1821-1826. (In Russ.).

DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48492.227-19

5. Reutskaya OG, Pleskachevsky YM. Measurement of CO and NO₂ gas concentration's by multisensory micro-system in the mode of pulse heating. *Devices and Methods*

of Measurements. 2017;8(2):160-167. (In Russ.).

DOI: 10.21122/2220-9506-2017-8-2-160-167

6. Lagutin AS, Vasil'ev AA. Solid State Gas Sensors. Review. Journal of Analytical Chemistry. 2022;77(2):100-116. (In Russ.). **DOI:** 10.1134/S1061934822020083

7. Dhall S, Mehta BR, Tyagi AK, Sood K. A review on environmental gas sensors: Materials and technologies. Sensors International. 2021;2:1-10.

DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100116

8. Forsh EA, Marikutsa AV, Martyshov MN, Forsh PA, Rumyantseva MN, Gaskov AM, Kashkarov PK. Study of The Sensitivity of Nanocrystalline Indium Oxide with Different Sizes of Nanocrystals to Nitrogen Dioxide. Nanotechnologies in Russia. 2015;7(3–4):87-90. (In Russ.).

9. Qin W, Yuan Z, Gao H, Meng F. Ethanol sensors based on porous In_2O_3 nanosheet-assembled micro-flowers. Sensors. 2020;20(12):3353-3366.

DOI: 10.3390/s20123353

10. Trakhtenberg LI, Gerasimov GN, Gromov VF, Belysheva TV, Ilegbusi OJ. Conductivity and sensing properties of $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZnO}$ mixed nanostructured films: Effect of composition and temperature. Sensors and Actuators B Chemical. 2013;187(1):514-521.

DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.017

11. Kumeria T, Santos A, Losic D. Nanoporous anodic alumina platforms: engineered surface chemistry and structure for optical sensing applications. Sensors. 2014; 14:11878-11918. **DOI:** 10.3390/s140711878

12. Ullah A, Kasi A, Kasi JK, Bokhari M. Fabrication of mechanically stable AAO membrane with improved fluid permeation properties. Microelectronic Engineering. 2018;187-188:95-100.

DOI: 10.1016/j.mee.2017.11.019

13. Reutskaya OG, Taratyn IA, Pleskachevsky YM. Multisensor Microsystem for Measuring the Concentration of Gases CO , H_2 , C_3H_8 , CO_2 . Devices and Methods of Measurements. 2016;7(3):271-278. (In Russ.).

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-3-271-278

14. Denisyuk SV, Muhurov NI, Kudanovich ON, Kolesnik EE. Adsorption-Resistive Sensor with Two Working Areas. Instruments. 2015;2:7-12. (In Russ.).

15. Gasenkova IV, Ostapenko EV. Effect of annealing on the phase composition and morphology of Al_2O_3 formed in a complex electrolyte. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013;7:536-541.

DOI: 10.1134/S1027451013030245

16. Malinovskaya TD, Najden EP, Shvalyov VI. Physico-Chemical Principles of Doping of Indium Oxide with Tin, Obtained by The Sol-Gel Method. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2004;307(1):93-98. (In Russ.).

17. Huang Z, Duan Y, Zhang Y. Electrohydrodynamic Direct-Writing for Flexible Electronic Manufacturing. Springer Singapore. 2018;(1):194.

DOI: 10.1007/978-981-10-4759-6