

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.682'18

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

Создание на поверхности InP тонких пленок с контролируемым значением газочувствительного сигнала под воздействием композиций PbO + Y₂O₃

В. Ф. Кострюков[✉], Д. С. Балашева, А. С. Паршина

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Тонкопленочные объекты, обладающие воспроизводимой температурной зависимостью сопротивления, термически стабильные и простые в получении представляет практический интерес для использования их в качестве чувствительных элементов полупроводниковых датчиков газа. Целью данной работы было создание на поверхности InP тонких пленок под воздействием композиций оксид-хемостимулятор + инертный компонент (PbO+Y₂O₃ соответственно), установление у них газочувствительных свойств и их зависимости от состава композиции.

Синтез тонких пленок на поверхности InP проводился методом хемостимулированного термоокисления под воздействием композиций PbO + Y₂O₃ переменного состава. Была определена толщина сформированных пленок, их элементный и химический состав (лазерная эллипсометрия, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия). Была проведена серия экспериментов по установлению у полученных пленок газочувствительных свойств по отношению к аммиаку с концентрациями 120, 100 и 80 ppm.

Методом хемостимулированного термического окисления на поверхности InP были получены тонкие пленки, обладающие полупроводниковыми свойствами. Установлено, что образцы обладают *n*-типом проводимости. Выявлен газочувствительный отклик в присутствии в атмосфере аммиака. Показана возможность создавать тонкие пленки с заданным значением сенсорного отклика.

Ключевые слова: полупроводники, фосфид индия, тонкие пленки, газочувствительность, термоокисление

Благодарности: результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL:<http://ckp.vsu.ru>

Для цитирования: Кострюков В. Ф., Балашева Д. С., Паршина А. С. Создание на поверхности InP тонких пленок с контролируемым значением газочувствительного сигнала под воздействием композиций PbO + Y₂O₃. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 406–412. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

For citation: Kostryukov V. F., Balasheva D. S., Parshina A. S. Creation of thin films on the surface of InP with a controlled gas-sensitive signal under the influence of PbO + Y₂O₃ compositions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 406–412. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>

✉ Кострюков Виктор Федорович, e-mail: vc@chem.vsu.ru

© Кострюков В. Ф., Балашева Д. С., Паршина А. С., 2021



1. Введение

В настоящее время актуальным направлением является создание химических сенсоров, позволяющих детектировать присутствие опасных, токсичных и вредных для жизнедеятельности газов. В связи с этим остро встает вопрос о разработке новых методов создания газочувствительных элементов, имеющих простую конструкцию, малую стоимость и обладающих высокой чувствительностью и селективностью [1, 2].

Традиционным путем повышения селективности материала является поиск для каждого газа оптимальной микроструктуры материала, легирующей примеси и температуры анализа [3]. Многочисленные работы по улучшению сенсорных параметров материалов направлены на оптимизацию электронных свойств или адсорбционной способности материала [4]. Основными оксидами для газовых сенсоров выступают SnO_2 и In_2O_3 [5–11], также часто используют V_2O_5 [12], Ga_2O_3 и перовскитные структуры с различными примесями [13–15]. Модифицирование поверхности проводят различными способами: получение тонких пленок наноклоночной структуры In_2O_3 [16], пористой микроструктуры в многослойных сенсорных структурах SnO_2 – CuO [17], ее легирование, и т. д.

Целью данной работы было создание на поверхности InP тонких пленок под воздействием композиций оксид-хемостимулятор + инертный компонент ($\text{PbO} + \text{Y}_2\text{O}_3$ соответственно), установление у них газочувствительных свойств и их зависимости от состава композиции.

2. Методика эксперимента

Создание тонких пленок на поверхности InP проводилось методом термоокисления под воздействием композиций $\text{PbO} + \text{Y}_2\text{O}_3$ различного состава. Состав менялся от одного чистого компонента до другого с шагом 20 мол. %. Окисление проводили в горизонтальном кварцевом реакторе в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500. Температура – 550 °C (± 1 °C). Скорость тока кислорода составляла 30 л/ч. Термоокисление образцов проводили в течение 60 минут методом доокисления с периодизацией 10 минут. Подобный температурно-временной режим обеспечивал формирование на поверхности InP тонких пленок со значениями толщин (100–120 нм), необходимых для дальнейших исследований их электрофизических характеристик (удельное поверхностное сопротивление). В качестве подложек были использо-

ваны пластины фосфида индия (ФИЭО, ориентации (100) с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и собственным n -типом проводимости). Более подробно механизм формирования тонких пленок в процессах хемостимулированного термоокисления рассмотрен в работах [18, 19].

Толщину образовавшихся пленок определяли методом лазерной эллипсометрии на установке ЛЭФ – 754 (± 2 нм). Исследование элементного и химического состава пленок проводили на установке JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker и ИК-фурье спектрометра Vertex 70 соответственно. Удельное поверхностное сопротивление полученных тонких пленок исследовали методом Ван дер Пау на установке ЦИУС-4. Измерение удельного поверхностного сопротивления образцов оксидных пленок осуществлялось на воздухе, а также в присутствии исследуемого газа (аммиака) с концентрациями 120, 100 и 80 ppm. При измерении удельного сопротивления влажность воздуха составляла 55 %, измерения проводились в стационарной системе. Величину сенсорного сигнала S определяли, как отношение сопротивления образцов на воздухе (R_B) к сопротивлению образцов в присутствии в атмосфере NH_3 ($R_{\text{иг}}$):

$$S = R_B / R_{\text{иг}}. \quad (1)$$

3. Результаты и их обсуждение

С целью выявления инертности оксидов по отношению друг к другу был определен фазовый состав порошков композиции после термообработки методом рентгенофазового анализа (РФА). Параметры термообработки соответствовали режиму термоокисления фосфида индия. Пример дифрактограммы приведен на рис. 1. Межплоскостные расстояния, полученные в результате анализа данных, сверяли со справочными значениями [20] межплоскостных расстояний оксидов иттрия и свинца, а также с возможными совместными соединениями данных оксидов.

Отсутствие совместных фаз оксидов, а также иных фаз кроме Y_2O_3 для оксида иттрия, свидетельствует об его инертности как ко второму оксиду композиции (PbO), так и к собственным окислительно-восстановительным превращениям. Для PbO же напротив, при температуре эксперимента (550 °C) имеют место окислительно-восстановительным превращения. Поскольку процесс происходит в токе кислорода, то имеет место частичное образование смешанных оксидов Pb_2O_3 и Pb_3O_4 .

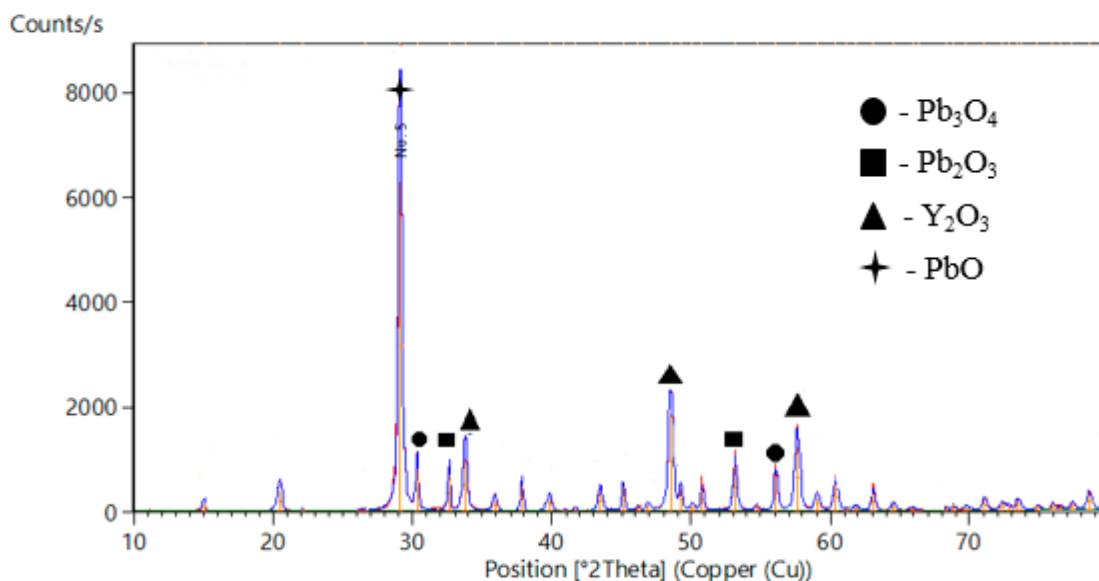


Рис. 1. Дифрактограмма композиции $(Y_2O_3)_{0,6}+(PbO)_{0,4}$ после отжига при 550 °С в течение 10 мин

Элементный состав тонких пленок, выращенных на поверхности InP, исследовали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА). Полученные результаты приведены в табл. 1

Как следует из полученных данных, основным компонентом пленки является индий, содержание которого практически в 2 раза превышает содержание второго компонента подложки - фосфора. Столь малое содержание фосфора в результирующей тонкой пленке на поверхности InP связано, очевидно, с его частичным испарением в виде пентаоксида, что также наблюдалось в более ранних работах [18, 21]. При этом для обоих этих элементов практически отсутствует зависимость от состава композиции оксидов, под воздействием которой происходило формирование пленки на поверхности полупроводника. В то время как содержание еще одного компонента пленки - свинца - проявляет четко выраженную зависимость от состава композиции. Данная зависимость будет более подробно рас-

смотрена и приведена ниже на рис. 2. Еще один компонент композиции оксидов – оксид иттрия в пленке вообще не обнаружен, что подтверждает его инертность не только ко второму оксиду композиции, но и вообще к процессу термоокисидирования InP. При этом суммарное содержание трех элементов не дает 100 ат. %, что говорит о нахождении в системе еще одного компонента. Поскольку процесс выращивания пленки происходит в токе кислорода, то логично предположить, что именно он является этим недостающим компонентом. И поскольку методом ЛРСМА напрямую установить наличие и количество кислорода невозможно, то его содержание рассчитывалось как недостающее до 100 ат. %. Подобный расчет показал значительное содержание кислорода в пленке (около 50 ат. %), из чего следует вывод, что все остальные компоненты пленки находятся в ней в окисленном состоянии.

По данным, полученных методом ЛРСМА, был построен график зависимости содержания свинца в пленке от состава композиции (рис. 2).

Таблица 1. Элементный состав тонких пленок на поверхности InP

Состав композиции	Элементный состав пленок			
	In, ат. %	P, ат. %	Pb, ат. %	O, ат. %
$(PbO)_{0,2}(Y_2O_3)_{0,8}$	32.42	17.54	0.33	49.71
$(PbO)_{0,4}(Y_2O_3)_{0,6}$	34.54	16.87	0.88	47.71
$(PbO)_{0,6}(Y_2O_3)_{0,4}$	30.88	17.33	1.31	50.48
$(PbO)_{0,8}(Y_2O_3)_{0,2}$	31.66	17.55	1.61	49.15

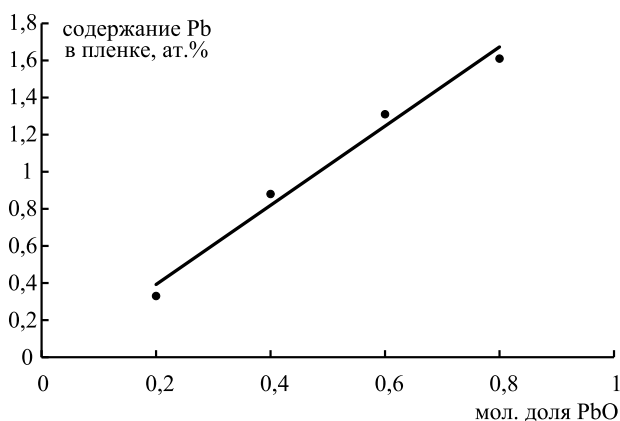


Рис. 2. Зависимость содержания хемостимулятора в пленке от его мольной доли в композиции

Как следует из рис. 2 зависимость содержания свинца в пленке имеет практически линейный характер. Подобная зависимость состава пленки от состава композиции, под воздействием которой происходило ее формирования, дает возможность с помощью инертного компонента получать оксидные слои с заданным содержанием хемостимулятора, что может быть полезно в плане управления различными их свойствами, в частности, электрофизическими. Полученный результат аналогичен достигнутому ранее [22] и подтверждает универсальность использования инертного компонента для прецизионного легирования тонких пленок легирующим компонентом.

Для подтверждения нахождения кислорода в пленках на поверхности InP, а также окисленности обнаруженных элементов, полученные образцы были исследованы методом ИКС, результаты представлены в табл. 2.

В спектрах образцов можно выделить несколько характерных линий поглощения. Согласно литературным данным [23] частоты 565, 541, 980 см⁻¹ отвечают образованию In₂O₃ и InPO₄. Аналогичные данные были получены при собственном окислении фосфида индия. Однако, помимо этого, в спектрах присутствуют полосы, характерные для используемого оксида-хемостимулятора, а также для пленки, полученной под воздействием композиции с максимальным содержанием PbO – образование фосфата свинца (538 см⁻¹). Необходимо отметить полосы поглощения в области 430–440 и 620–630 см⁻¹, обусловленные фоном подложки InP. Таким образом, методом ИКС было установлено включение оксида свинца в растущую на поверхности InP пленку и его взаимодействие с компонентами

Таблица 2. Результаты ИКС пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций PbO+Y₂O₃

Состав композиции	Полоса поглощения, см ⁻¹	Соединение
(PbO) _{0,2} (Y ₂ O ₃) _{0,8}	430. 440. 630	InP
	565. 750	In ₂ O ₃
	1025. 1242	In(PO ₃) ₃
	720	PbO
(PbO) _{0,8} (Y ₂ O ₃) _{0,2}	430. 440. 620	InP
	500. 541. 980. 1080	InPO ₄
	565. 750	In ₂ O ₃
	720	PbO
	538	Pb(PO ₃) ₂

подложки. Также подтверждается заключение на основе данных ЛРСМА о включении кислорода в пленку на поверхности InP и окисленности всех остальных ее компонентов, что позволяет ожидать проявление у полученных пленок полупроводниковых свойств.

Температурная зависимость (в интервале 20–400 °С) сопротивления на воздухе образцов, полученных под воздействием композиций PbO + Y₂O₃, представлена на рис. 3. Из зависимостей следует четкая корреляция между составом композиции оксид-хемостимулятор + инертный компонент и сопротивлением оксидной пленки на поверхности InP, полученной под ее воздействием. Сопротивление увеличивается по мере увеличения содержания в пленках PbO. С ростом содержания в композиции PbO растет его содержание в пленке, что приводит к боль-

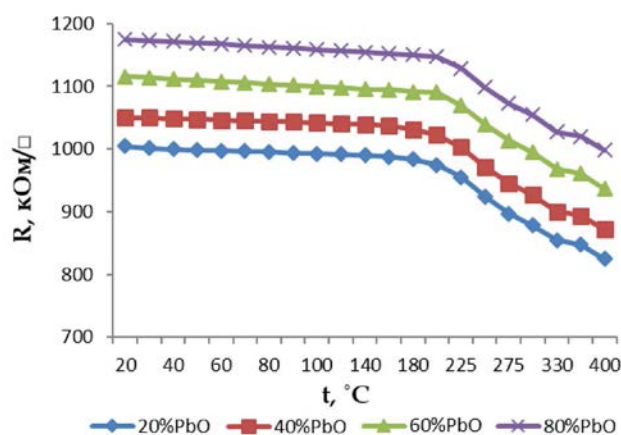


Рис. 3. Удельное поверхностное сопротивление образцов на воздухе

шим значениям толщины оксидной пленки и, по всей видимости, и обеспечивает формирование пленок с большими значениями сопротивления. При этом сами пленки являются полупроводниковыми, о чем свидетельствует характер температурной зависимости удельного сопротивления.

Детектируемым газом в данной работе являлся аммиак. Было проведено три серии экспериментов с различными концентрациями аммиака: 120, 100 и 80 ppm. Типичная зависимость сопротивления от температуры представлена на рис. 4 для минимальной из исследованных концентраций.

Полученные данные по поверхностному сопротивлению были использованы для расчета сенсорного сигнала по уравнению (1). Результаты представлены на рис. 5. Все зависимости носят ярко выраженный экстремальный характер. Экстремум, отвечающий максимальному сенсорному сигналу полученных пленок, для всех концентраций отвечает одной и той же температуре – 225 °С. С ростом концентрации величина сенсорного сигнала хоть и не значительно, но закономерно возрастает, что наглядно представлено на рис. 6 в виде изотермического разреза при 225 °С.

В данном интервале концентраций газов наблюдается линейная зависимость. В общем виде рабочий диапазон сенсора представляет собой логарифмическую функцию, однако в нашем случае это прямолинейная возрастающая зависимость, что говорит о том, что рабочий диапазон пленок шире исследуемого интервала.

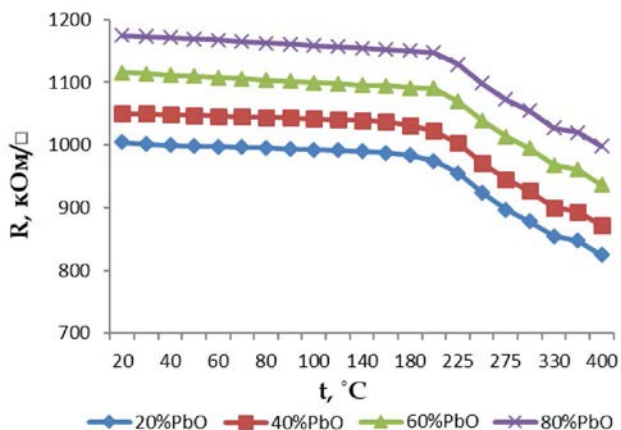


Рис. 4. Удельное поверхностное сопротивление образцов, измеренное в присутствии в атмосфере аммиака с концентрацией 80 ppm

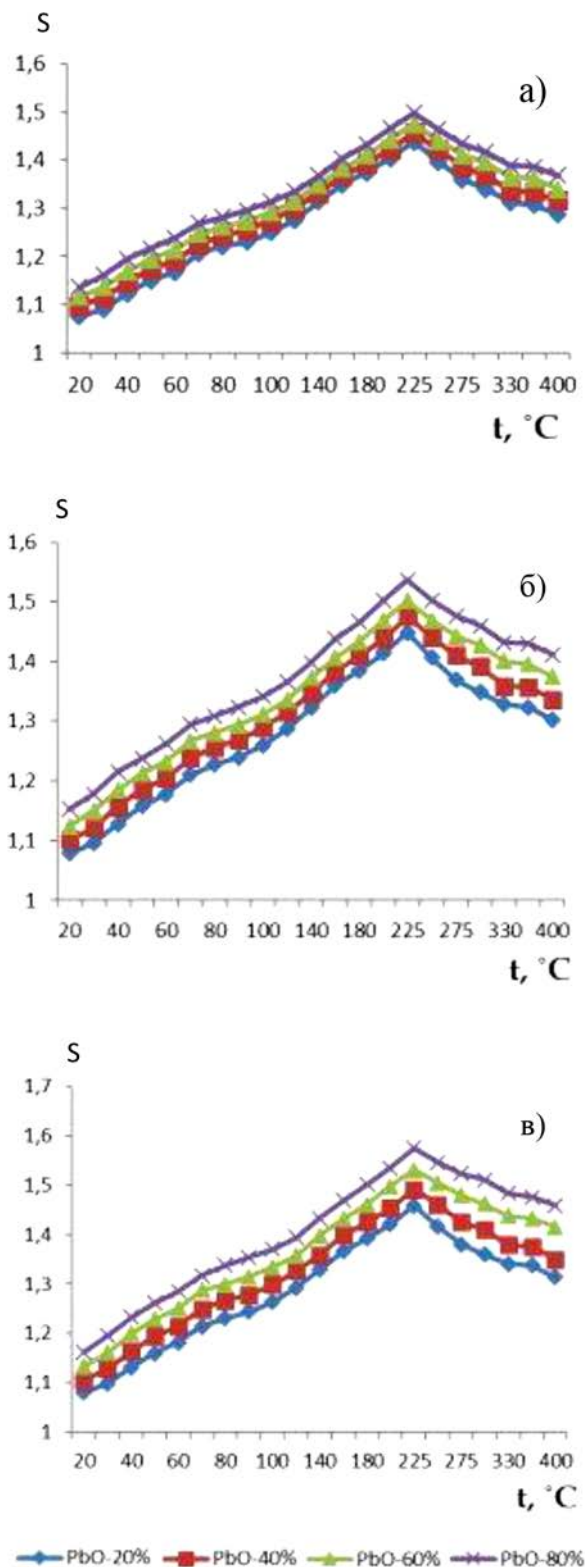


Рис. 5. Температурная зависимость сенсорного сигнала оксидных пленок на поверхности InP в присутствии в атмосфере аммиака с концентрацией: а) – 80 ppm; б) – 100 ppm; в) – 120 ppm

Помимо зависимости сенсорного сигнала пленки от концентрации детектируемого газа из рис. 5 следует его зависимость от условий синтеза, а именно – состава композиции, под действием которой данная пленка была синтезирована. Более наглядно эта зависимость представлена на рис. 7. Была выбрана концентрация 120 ppm и температура 225 °С, при которых величина сенсорного сигнала максимальна.

Из совокупного рассмотрения рис. 2 и 7 можно сделать вывод, что использование композиций оксидов, одним из которых является инертный компонент в качестве хемостимуляторов процесса термоокисидирования InP, позволяет получать пленки с заданным содержанием легирующего компонента (в данном случае свинца), и, как следствие, управлять величиной сенсорного сигнала формируемой на поверхности полупроводника тонкой пленки.

4. Заключение

Были синтезированы тонкие пленки на поверхности InP под воздействием композиций $PbO + Y_2O_3$. Сформированные пленки состоят преимущественно из компонентов подложки с включением свинца, находящихся в окисленном состоянии. С помощью метода Ван дер Пау было выявлено наличие газовой чувствительности тонких пленок в присутствии в атмосфере аммиака. Установлена возможность прецизионного легирования растущей на поверхности InP тонкой пленки хемостимулятором, что позволяет получать пленки с заданным значением сенсорного сигнала.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Каттралл Р. В. *Химические сенсоры*. М.: Научный мир; 2000. 144 с.
2. Sproul W. D., Christie D. J., Carter D. C. Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*. 2005;491(1-2): 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.022>
3. Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике /

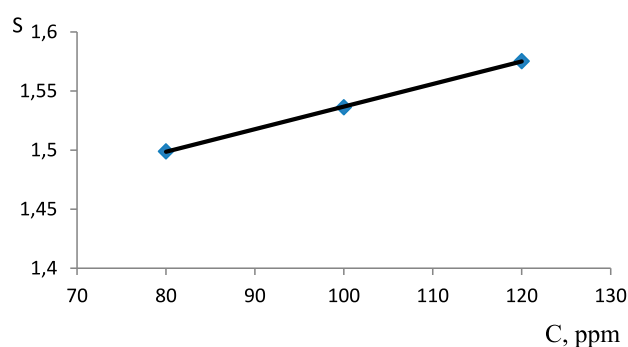


Рис. 6. Зависимость сенсорного сигнала от концентрации аммиака

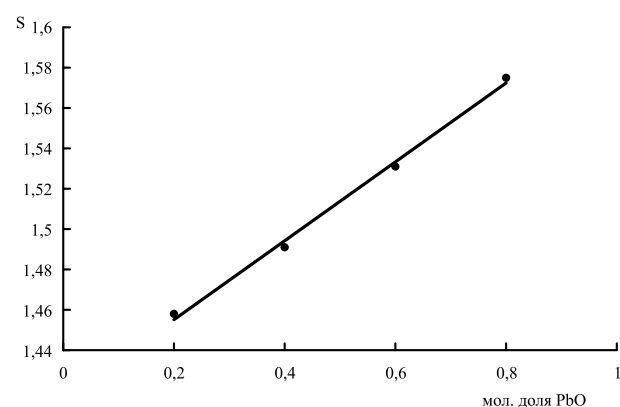


Рис. 7. Зависимость сенсорного сигнала от содержания PbO в композиции $PbO+Y_2O_3$

под ред. В. А. Мошников, О. А. Александровой. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2017. 266 с.

4. Карпова С. С., Мошников В. А., Максимов А. И., Мякин С. В., Казанцева Н. Е. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ на их газочувствительность по отношению к парам этанола. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(8): 1022–1026. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20319524>

5. Rummyantseva M. N., Makeeva E. A., Badalyan S.M., Zhukova A. A., Gas'kov A. M. Nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 as materials for gas sensors: the relationship between microstructure and oxygen chemisorption. *Thin Solid Films*. 2009;518(4): 1283–1288. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.201>

6. Rummyantseva M. N., Ivanov V. K., Rudyi Yu. M., Yushchenko V. V., Arbiol J., A. M. Gas'kov A. M. Microstructure and sensing properties of nanocrystalline indium oxide prepared using hydrothermal treatment. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009;54(2): 163–171. <https://doi.org/10.1134/s0036023609020016>

7. Ohgaki T., Matsuoka R., Watanabe K., Matsumoto K., Adachi Y., Sakaguchi I., Hishita S., Ohashi N., Hanedaa H. Synthesizing SnO_2 thin films and

characterizing sensing performances. *Sensors and Actuators B*. 2010;150(1): 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.036>

8. Neria G., Bonavita A., Micalia G., Rizzola G., Pinnab N. Effect of the chemical composition on the sensing properties of In_2O_3 - SnO_2 nanoparticles synthesized by a non-aqueous method. *Sensors and Actuators B*. 2008;130(1): 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.141>

9. Singh N., Yan C., Lee P. S. Room temperature CO gas sensing using Zn-doped In_2O_3 single nanowire field effect transistors. *Sensors and Actuators B*. 2010;150(1): 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.051>

10. Zeng Z., Wang K., Zhang Z., Chen J., Zhou W. The detection of H_2S at room temperature by using individual indium oxide nanowire transistors. *Nanotechnology*. 2009;20(4): 045503. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/4/045503>

11. Elouali S., Bloor L. G., Binions R., Parkin I. P., Carmalt C. J., Darr J. A. Gas sensing with nano-indium oxides (In_2O_3) prepared via continuous hydrothermal flow synthesis. *Langmuir*. 2012;28(3):1879–1885. <https://doi.org/10.1021/la203565h>

12. Huotari J., Lappalainen J., Puustinen J. Gas sensing properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin films with various crystal structures. *Sensors and Actuators B*. 2013;187: 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.067>

13. Fergus J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B*. 2007;123(2): 1169–1179. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.051>

14. Frank J., Fleischer M., Meixner H. Gas-sensitive electrical properties of pure and doped semiconducting Ga_2O_3 thick films. *Sensors and Actuators B*. 1998;48(1–3): 318–321. <https://doi.org/10.1109/7361.983471>

15. Hofer U., Frank J., Fleischer M. High temperature Ga_2O_3 -gas sensors and SnO_2 -gas sensors: a comparison. *Sensors and Actuators B*. 2001;78(1–3): 6–11. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00784-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00784-5)

16. Han S. D., Noh M. S., Kim S. Versatile approaches to tune a nanocolumnar structure for optimized electrical properties of In_2O_3 based gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 2017;248: 894–901. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.108>

17. Verma M. K., Gupta V. A highly sensitive SnO_2 - CuO multilayered sensor structure for detection of H_2S gas. *Sensors and Actuators B*. 2012;166–167: 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.076>

18. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопеев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третяков Н. Н. Термическое оксидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;2(20): 184–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>

19. Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термооксидирования GaAs и InP. *Неорганические материалы*. 2014;9(50): 948–955. <https://doi.org/10.7868/s0002337x14090097>

20. JCPDC PCPDFWIN: A windows retrieval / Display program for accessing the ICDD PDF – 2 Database. *International Centre for Diffraction Data*; 1997.

21. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р., Кострюков В. Ф. *Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs*: монография. Воронеж: ИПЦ ВГУ; 2008. 160 с. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21199148>

22. Миттова И. Я., Кострюков В. Ф., Сладкопеев Б. В. Способ прецизионного легирования тонких пленок на поверхности InP: *Патент № 2632261 РФ*. Заявл. 17.12.2015. Опубл. 03.10.2017. Бюл. №28.

23. Накамото К. *Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир; 1991. 441 с.

Информация об авторах

Кострюков Виктор Федорович, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vc@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>.

Балашева Дарья Степановна, студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: balasheva.98@mail.ru.

Паршина Анна Сергеевна, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: anuyta_parshina@mail.ru.