УДК 546.681:546.817+546.87

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ InP

© 2020 г. В. Ф. Кострюков^{1, *}, И. Я. Миттова¹, Сауд Али¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

**e-mail: vc@chem.vsu.ru* Поступила в редакцию 17.04.2018 г. После доработки 11.07.2019 г. Принята к публикации 06.08.2019 г.

При использовании композиции PbO + V_2O_5 , вводимой через газовую фазу, на поверхности монокристаллических пластин InP выращены тонкие пленки нанометрового диапазона. Установлено ускоряющее действие используемой композиции из оксидов-хемостимуляторов на процесс термооксидирования InP. Показано наличие у выращенных пленок газочувствительных свойств к аммиаку (концентрация 140 ppm) и угарному газу (95 ppm). Максимальные значения сенсорного сигнала составляют около 1.2 усл. ед. и соответствуют температурам 200–240°С.

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

DOI: 10.31857/S0002337X20010078

введение

Химические сенсоры на основе нанокристаллических металл-оксидных полупроводников в настоящее время являются наиболее перспективными среди твердотельных детекторов газа благодаря своей надежности и простоте изготовления. Газочувствительные пленки на основе диоксида олова изготавливаются уже достаточно длительное время и обладают удовлетворительными характеристиками [1–4].

Однако, несмотря на это, поиск новых материалов, которые могут выступить в качестве основы полупроводникового газового сенсора, продолжается. В настоящее время основное внимание сосредоточено на таких оксидах, как In_2O_3 , ZnO, Ga_2O_3 . Среди них In₂O₃ обладает высокой чувствительностью, быстродействием, удобным диапазоном изменения сопротивления, достаточно низкой температурой при детектировании окислительных и восстановительных газов в воздухе. Проведенные исследования позволяют считать, что решаюшую роль в исключительных сенсорных свойствах оксида индия играет, по-видимому, высокая подвижность поверхностного кислорода, характерная для этого оксида. Имеет место адсорбционно-конкурентный механизм сенсорного отклика, который связан с вытеснением кислорода с поверхности с последующей адсорбцией детектируемых молекул газа на активных центрах In₂O₃ [5–11]. В качестве газочувствительного слоя выступают как тонкие пленки собственно оксида индия, так и легированные различными металлами, что повышает селективность и стабильность сенсорного материала.

Один из способов получения тонких полупроводниковых пленок на поверхности полупроводников – хемостимулированное термооксидирование [12]. Использование при оксидировании полупроводника дополнительных соединений хемостимуляторов - позволяет одновременно и ускорить процесс роста пленки на поверхности полупроводника, и проводить ее легирование. Такой подход к созданию тонких газочувствительных слоев уже зарекомендовал себя при использовании GaAs [13, 14]. Применение хемостимулированного термооксидирования полупроводников под воздействием оксидных композиций имеет ряд преимуществ: возможность легирования тонких пленок непосредственно в процессе их роста (с варьированием как легирующего компонента, так и степени легирования); простота технического исполнения и, как следствие, относительно недорогое используемое оборудование; малые временные затраты на получение конечного материала.

Цель данной работы — получение на поверхности InP газочувствительных пленок наноразмерного диапазона толщины под воздействием композиций хемостимуляторов PbO и V₂O₅.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выступали тонкие пленки, полученные под воздействием через газовую фазу композиций $PbO + V_2O_5$, на поверхности пластин фосфида индия (ФИЭО ориентации (100) с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее 5×10^{16} см⁻³ и собственным п-типом проводимости). Оксидирование InP проводили в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 30 мм в печи МТП-2М-50-500 при 500 и 550°С за время 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин при постоянном токе кислорода 30 л/ч. Перед термооксидированием пластины InP подвергали предварительной обработке травителем состава H₂SO₄ (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92.80%) : H₂O₂ (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56%) : H₂O = 2 : 1 : 1. Время травления составляло 10 мин. после чего пластины многократно промывались в дистиллированной воде и высушивались на воздухе. Постоянство температуры в реакторе обеспечивали измерителем и регулятором TPM-10 ($\pm 1^{\circ}$ C). Расстояние от поверхности композиции хемостимуляторов до поверхности полупроводниковой пластины составляло 10 мм и было постоянным для всех режимов термооксидирования. Толщину образовавшихся оксидных пленок определяли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 ($\lambda = 632.8$ нм) с абсолютной погрешностью ± 1 нм.

Состав и структуру растущих на поверхности InP пленок устанавливали методами **ИКС** [15] (инфракрасная спектроскопия, спектрофотометр Vertex 70), **ЛРСМА** [16] (локальный рентгеноспектральный микроанализ, JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker), **АСМ** [17] (атомно-силовая микроскопия, Solver P47 Pro).

В качестве рабочего параметра полупроводниковой пленки было выбрано удельное сопротивление. Данный параметр, с одной стороны, поддается достаточно простому и точному измерению, а с другой — является весьма информативным, т.к. реагирует на незначительное изменение концентрации анализируемого газа.

Удельное сопротивление образцов оксидных пленок измеряли по методу Ван-дер-Пау четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4, технические характеристики которой обеспечивали возможность измерения в диапазоне $R_S = 10.1 - 10^5$ Ом/ \Box с погрешностью ±4.5%. Величина сенсорного сигнала полученных пленок определялась по известной методике [1] как отношение удельного сопротивления пленки в чистом воздухе R_v к удельному сопротивлению пленки в иссле-

дуемой газовой смеси $R_g: S_g = \frac{R_v}{R_g}$. При измерении

удельного сопротивления влажность воздуха составляла 55%, измерения проводились в стационарной системе. В качестве исследуемых газов выступали CO (концентрация 95 ppm) и NH_3 (концентрация 140 ppm).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости толщины оксидной пленки на поверхности InP. полученной под воздействием композиций хемостимуляторов PbO + V₂O₅, от состава этой композиции для различных времен и температур процесса, а на рис. 2 – достигаемое при этом увеличение скорости роста пленок (ускорение) относительно собственного (в отсутствие хемостимуляторов) термооксидирования InP. Как видно из рис. 1 и 2, PbO является более эффективным хемостимулятором ($d_{\text{max}} = 280$ нм, ускорение составляет от 4.5 до 5 раз) по сравнению с V₂O₅ ($d_{\text{max}} = 180$ нм, ускорение – 2–3 раза). Оксидирование поверхности InP под воздействием композиций PbO + V₂O₅ также происходит ускоренно по сравнению с "собственным", причем величина ускорения остается практически постоянной для композиций, обогащенных оксидом свинца, и только при 20% PbO в композиции хемостимуляторов величина ускорения начинает заметно падать.

Пунктир на рис. 1 обозначает аддитивную зависимость толщины оксидной пленки на поверхности InP от состава композиции оксидов-хемостимуляторов. Имеющие место существенные положительные отклонения от аддитивной зависимости при всех временах и температурах оксилирования и для всех составов композиции свидетельствуют о наличии в системе определенных синергетических эффектов. Из анализа полученных зависимостей можно выявить следующие закономерности: при одной и той же температуре с ростом времени оксидирования положительное отклонение от аддитивности усиливается. В то же время, если рассматривать зависимости при одном и том же времени оксидирования, но при разных температурах, то положительное отклонение от аддитивности с ростом температуры хотя и незначительно, но уменьшается.

Для выявления включения PbO и V_2O_5 в растущую на поверхности InP пленку, а также установления ее качественного и количественного состава синтезированные образцы были исследованы методами ИКС и ЛРСМА. Для анализа были взяты одни и те же образцы, полученные под воздействием композиций различных составов – от 20% PbO + 80% V_2O_5 до 80% PbO + 20% V_2O_5 . Режим оксидирования: температура 550°С, время 60 мин. Результаты ИКС представлены в табл. 1, а ЛРСМА – в табл. 2.

В спектрах образцов можно выделить несколько характерных минимумов пропускания. Согласно данным [15], полосы поглощения 565, 541,



Рис. 1. Концентрационные зависимости толщины оксидного слоя на поверхности InP, полученного при 500 (а) и 550°C (б) за 10 (I), 60 мин (2) (пунктир – аддитивная прямая).

980 см⁻¹ отвечают образованию In₂O₃ и InPO₄. Аналогичные полосы наблюдались при собственном оксидировании фосфида индия. Однако, помимо этого, в спектрах присутствуют полосы, характерные для используемых оксидов-хемостимуляторов, и, что самое важное, установлено образование фосфатов свиниа (538 см $^{-1}$). Необходимо отметить полосы поглощения в областях 430-440 и 620-630 см⁻¹, обусловленные фоном подложки InP. Таким образом, методом ИКС установлено включение оксидов-хемостимуляторов в растущую на поверхности InP пленку и их взаимодействие с компонентами подложки. Все компоненты подложки находятся в окисленном состоянии, что позволяет ожидать проявления у полученных пленок полупроводниковых или диэлектрических свойств.

Данные ЛРСМА подтверждают результаты ИКС о включении хемостимуляторов в результирующую оксидную пленку на поверхности InP. Обращает на себя внимание значительное содержание в пленках кислорода, что также коррелирует с данными ИКС о том, что все компоненты,



Рис. 2. Концентрационные зависимости ускорения формирования оксидной пленки на InP за 10 (I), 60 мин (2) при 550°С по сравнению с эталонным.

входящие в состав пленки, находятся в окисленном состоянии. Содержание кислорода в пленке рассчитывалось из определенных экспериментально содержаний In, P, Pb, V как дополнение до 100%. Данное предположение представляется обоснованным ввиду того, что пленки формировались методом оксидирования в токе кислорода. Наличие в пленках значительного количества фосфора позволяет говорить о том. что с помошью термооксидирования InP под воздействием композиций PbO + V₂O₅ удается блокировать процесс испарения оксида фосфора, что должно благоприятно сказаться на свойствах формируемых пленок. Имеет место прямая корреляция между содержанием оксидов-хемостимуляторов в композиции и их содержанием в пленке. Здесь же необходимо отметить, что максимальное содержание хемостимуляторов в пленке на поверхности InP составляет не более 3%, что, как показано в [18], необходимо для обеспечения газочувствительных свойств.

На рис. 3 приведены АСМ-изображения пленок, полученных под воздействием двух составов

Таблица 1. Результаты ИКС оксидных пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций PbO + V_2O_5 (550°C, 60 мин)

Полоса поглощения, см $^{-1}$	Соединение
430, 440, 620, 630	InP
541, 980	InPO ₄
538	$Pb(PO_3)_2$
480	VO ₂
565	In ₂ O ₃
720	PbO

2020

КОСТРЮКОВ и др.

Состав композиции	Элементный состав пленок, ат. %				
	In	Р	Pb	V	0
$(PbO)_{0.2}(V_2O_5)_{0.8}$	34.57	19.05	0.14	0.20	46.04
$(PbO)_{0.4}(V_2O_5)_{0.6}$	37.33	21.22	0.21	0.16	41.08
$(PbO)_{0.6}(V_2O_5)_{0.4}$	23.91	18.22	0.27	0.11	47.49
$(PbO)_{0.8}(V_2O_5)_{0.2}$	34.59	16.50	0.34	0.06	48.51

Таблица 2. Результаты ЛРСМА образцов, полученных при термооксидировании InP под воздействием композиций PbO + V_2O_5 (550°C, 60 мин, погрешность ±1 ат. %, содержание кислорода находилось как недостающее до 100%)

композиций PbO + V_2O_5 (с максимальным содержанием одного и другого оксидов). Кардинальных отличий в структуре и рельефе поверхности не наблюдается. Высота рельефа колеблется от 15 до 25 нм, поверхность достаточно однородна и характеризуется зеренной структурой со средним размером зерна около 40 нм, т.е. можно говорить, что пленки являются наноструктурированными. При этом можно отметить несколько бо́льшие значения высоты рельефа и размера зерна для варианта (б), что, в принципе, согласуется с ростом толщины пленки по мере увеличения содержания в композиции оксида свинца.

Температурная зависимость (в интервале 20– 400°С) сопротивления на воздухе образцов, полученных под воздействием композиций $V_2O_5 + PbO$, представлена на рис. 4. Для исследования газоучвствительных свойств были выбраны образцы, полученные термооксидированием InP при 550°С, поскольку при этой температуре достигаются бо́льшие значения толщины оксидной пленки, что облегчает проведение электрофизических измерений.

Из представленных зависимостей следует четкая корреляция между составом композиции хемо-

стимуляторов и сопротивлением оксидной пленки на поверхности InP, полученной под ее воздействием. Сопротивление увеличивается по мере увеличения содержания в пленках PbO. По мере обогащения композиции PbO растет не только толщина пленки на поверхности InP, но и суммарное содержание хемостимуляторов в пленке (табл. 2), что, по всей видимости, и обеспечивает формирование пленок с большими значениями сопротивления. Помимо этого, данные ИКС показали наличие в пленках фосфата свинца. И, хотя количественные данные о нем в пленках отсутствуют, очевидно, что его должно становиться больше по мере увеличения содержания в пленках самого свинца, что также может привести к росту удельного сопротивления. При этом сами пленки остаются полупроводниковыми, о чем свидетельствует их характер температурной зависимости удельного сопротивления.

Результаты измерения удельного сопротивления пленок в присутствии СО и NH_3 представлены на рис. 5 и 6, а соответствующие им величины сенсорного сигнала — на рис. 7 и 8. Оксидные пленки на поверхности InP, выращенные под



Рис. 3. АСМ-изображения пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций (PbO)_{0.2}(V_2O_5)_{0.8} (a) и (PbO)_{0.8}(V_2O_5)_{0.2} (б) (область сканирования 2 × 2 мкм²).



Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций V_2O_5 + PbO, на воздухе: 1 - 80% $V_2O_5 + 20\%$ PbO, 2 - 60% $V_2O_5 + 40\%$ PbO, 3 - 40% $V_2O_5 + 60\%$ PbO, 4 - 20% $V_2O_5 + 80\%$ PbO.

воздействием композиций $V_2O_5 + PbO$, обладают достаточно высоким сенсорным сигналом к угарному газу и аммиаку. Как следует из приведенных данных, температурные зависимости сенсорного сигнала характеризуются экстремумами. приходящимися на интервал температур 200-240°С. В этом интервале температур сенсорный сигнал по мере увеличения содержания в композиции PbO увеличивается, смещаясь в сторону роста температуры. При этом максимум газочувствительного сигнала для CO лежит ближе к 200°C, а для аммиака – к 240°C, что позволяет говорить о наличии у пленок определенной селективности по отношению к определяемым газам. Для всех полученных образцов сенсорный сигнал к аммиаку выше по сравнению с угарным газом, что, по всей видимости, связано с бо́льшими значениями его концентрации в исследуемой смеси. С целью установления стабильности сенсорного сигнала сформированных на поверхности InP тонких пленок для состава, которому соответствует максимальное значение отклика, исследованы газочувствительные свойства после десяти циклов нагреваниеохлаждение (рис. 7, 8, кривые 4). Опираясь на полученные результаты, можно утверждать, что полученные пленки обладают достаточной высокой стабильностью. Понижение сенсорного сигнала не превышает 1%.

Газочувствительные свойства оксидных пленок на поверхности InP в целом сопоставимы со свойствами пленок, выращенных на поверхности GaAs [14], хотя и несколько ниже по абсолютным



Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций $V_2O_5 + PbO$, выдержанных в атмосфере с заданным содержанием CO: 1-4 - cm. подп. к рис. 4.

значениям (1.2 против 1.3). Однако такие значения сенсорного сигнала были достигнуты при существенном снижении содержания в атмосфере определяемых газов — 95 ppm против 120 ppm для CO; 140 ppm против 170 ppm для NH₃.



Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций $V_2O_5 + PbO$, выдержанных в атмосфере с заданным содержанием NH_3 : 1-4 - cm. подп. к рис. 4.

2020



Рис. 7. Температурные зависимости сенсорного сигнала пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций V_2O_5 + PbO, выдержанных в атмосфере с заданным содержанием CO: 1-4 – см. подп. к рис. 4, кривая $4 - 20\% V_2O_5 + 80\%$ PbO после 10 циклов нагревание–охлаждение.



Рис. 8. Температурные зависимости сенсорного сигнала пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций $V_2O_5 + PbO$, выдержанных в атмосфере с заданным содержанием NH₃: 1-4 - cm. подп. к рис. 4, 4' - cm. подп. к рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, композиция PbO + V_2O_5 является эффективным хемостимулятором процесса термооксидирования InP, обеспечивая ускоренное формирование на его поверхности оксидной пленки, обладающей газочувствительными свойствами к NH₃ и CO с максимальным откликом

при 200°С для СО и при 240°С для аммиака. Полученные значения сенсорного сигнала, при существенном снижении концентрации определяемых газов, сопоставимы с аналогичными для пленок на поверхности GaAs.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354 а.

При выполнении работы использовалось оборудование ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С. и др. Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO₂ // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 796–800.
- Lekshmy S.S., Joy K. Structural and Optoelectronic Properties of Indium Doped SnO₂ Thin Films Deposited by Sol Gel Technique // J. Mater. Sci.–Mater. Electron. 2014. V. 25. № 4. P. 1664–1672. https://doi.org/10.1007/s10854-014-1781-x
- 3. Гаськов А.М., Румянцева М.Н. Природа газовой чувствительности нанокристаллических оксидов металлов // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 3. С. 430–434.
- Ohgaki T. et al. Synthesizing SnO₂ Thin Films and Characterizing Sensing Performances // Sens. Actuators B. 2010. V. 150. № 1. P. 99–104. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.036
- 5. *Bloor L.G., Manzi J., Binions R.* Tantalum and Titanium Doped In₂O₃ Thin Films by Aerosol-assisted Chemical Vapor Deposition and Their Gas Sensing Properties // Chem. Mater. 2012. V. 24. № 15. P. 2864–2871.

https://doi.org/10.1021/cm300596c

- Han S.D. et al. Versatile Approaches to Tune a Nanocolumnar Structure for Optimized Electrical Properties of In₂O₃ Based Gas Sensor // Sens. Actuators B. 2017. V. 248. P. 894–901. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.108
- Miyata T., Hikosaka T., Minami T. High Sensitivity Chlorine Gas Sensors Using Multicomponent Transparent Conducting Oxide Thin Films // Sens. Actuators B. 2000. V. 69. P. 16–21. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00301-4
- Chuang M.J., Huang H.F., Wen C.H. et al. On the Structure and Surface Chemical Composition of Indium-Tin Oxide Films Prepared by Long-Throw Magnetron Sputtering // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 8. P. 2290–2294. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.146
- Elouali S., Bloor L.G., Binions R. et al. Gas Sensing with Nano-Indium Oxides (In₂O₃) Prepared via Continuous Hydrothermal Flow Synthesis // Langmuir. 2012. V. 28. № 3. P. 1879–1885. https://doi.org/10.1021/la203565h
- Singh N., Yan C., Lee P.S. Room Temperature CO Gas Sensing Using Zn-doped In₂O₃ Single Nanowire Field

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 1 2020

Effect Transistors // Sens. Actuators B. 2010. V. 150. P. 19–24. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.051

- Lee H., Song J., Yoon Y. et al. Enhancement of CO Sensitivity of Indium Oxide-Based Semiconductor Gas Sensor through Ultra-Thin Cobalt Adsorption // Sens. Actuators B. 2001. V. 79. P. 200–205. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00876-0
- Миттова И.Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термооксидирования GaAs и InP // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 948–955. https://doi.org/10.7868/80002337X14090097
- 13. Кострюков В.Ф., Миттова И.Я. Газочувствительность к аммиаку тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных под воздействием композиций

PbO + Bi₂O₃ // Неорган. материалы. 2015. Т. 51.

№ 5. C. 479-483.

https://doi.org/10.7868/S0002337X15040053

- 14. Кострюков В.Ф., Митова И.Я., Димитренко А.А. Хемостимулированный синтез тонких газочувствительных пленок на поверхности GaAs // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 451–456. https://doi.org/10.7868/S0002337X1705013X
- 15. *Nakamoto K.* Infared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. N.Y.: John Wiley & Sons Ltd., 1986.
- 16. *Brandon D., Kaplan W.* Microstructural Characterization of Materials. N.Y.: John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science, Nanoscience and Catalysis / Ed. Bowker M., Davies P.R. Wiley-VCH, 2010. 261 p.
- Lyson-Sypien B., Czapla A., Lubecka M. et al. Nanopowders of Chromium Doped TiO₂ for Gas Sensors // Sens. Actuators B. 2012. V. 175. P. 163–172. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.051