

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛЕНИЕМ GaAs В ПРИСУТСТВИИ PbO И Bi₂O₃

П. К. Пенской¹, Е. К. Салиева¹, В. Ф. Кострюков¹, С. И. Рембеза², И. Я. Миттова¹

¹ Воронежский государственный университет,

² Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию 7.03.2008 г.

Аннотация. Тонкие оксидные пленки синтезированы окислением арсенида галлия в присутствии PbO и Bi₂O₃. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлен элементный состав полученных образцов. На основе измерений электрических свойств установлен *n*-тип проводимости синтезированных материалов и исследовано влияние термических процессов на газочувствительные свойства тонких пленок, сформированных на GaAs под воздействием PbO и Bi₂O₃; получены температурные зависимости концентрации носителей заряда.

Ключевые слова: оксиды, окисление, полупроводники, поверхность, тонкие пленки, диэлектрики, гетерогенные реакции, кинетика, механизм

Abstract. Thin oxide films are synthesized by oxidation of gallium arsenide surface at presence of PbO and Bi₂O₃. By the X-ray fluorescent analysis we determined element compositions of the obtained samples. On the basis of measurements of electric properties the *n*-type of conductivity of the synthesized materials was established, influence of thermal processes on gas sensitivity properties of thin films was investigated, temperature dependences of concentration of carriers of a charge were obtained. Layers, grown up under the influence of specified oxides, demonstrated reproduced temperature dependence of resistance, were thermally stable and they are of practical interest for the use as sensitive elements of semi-conductor gauges of gases.

Key words: oxides, oxidation, semiconductors, surface, thin films, dielectrics, heterogeneous reactions, kinetics, mechanism

ВВЕДЕНИЕ

Химические сенсоры являются одним из наиболее эффективных инструментов диагностики окружающей среды, контроля физиологического состояния человека и качества продуктов питания. В связи с этим интенсивно развиваются исследования, направленные на создание новых материалов, обладающих высокой селективной чувствительностью к определенному типу молекул. Значительное внимание при этом традиционно уделяется фундаментальным представлениям о механизмах адсорбции и характере электронных свойств поверхности оксидных материалов. В настоящей работе основное внимание сосредоточено на проблемах, относящихся к процессам на поверхности оксидных пленок, полученных окислением GaAs под воздействием PbO и Bi₂O₃, предлагаемых в качестве элементов сенсоров.

Как известно, термическое окисление полупроводников — приемлемый способ синтеза оксидных слоев, содержащих определенный процент приме-

си. Уникальность этих материалов для детектирования молекул в газовой фазе вызвана рядом их фундаментальных физических и химических свойств.

Приведенные соображения нуждаются в экспериментальной проверке, поэтому целью настоящей работы явилось исследование газовой чувствительности тонких оксидных пленок, полученных окислением GaAs под воздействием PbO и Bi₂O₃, и установление возможности их использования в качестве сенсорных слоев твердотельных датчиков газа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие пленки, полученные в присутствии PbO и Bi₂O₃, на подложках арсенида галлия марки САГ-2К ориентации (111). Пленки получали в кварцевых реакторах в печи с резистивным нагревом, регулировка температуры в которой осуществлялась с точностью ±1 °С. Фиксированную навеску активаторов PbO или Bi₂O₃ помещали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила окисляемая пластина, рабочей стороной (Ga) обращенная к

© Пенской П. К., Салиева Е. К., Кострюков В. Ф., Рембеза С. И., Миттова И. Я., 2008

потоку пара активатора. Окисление осуществляли в кислороде. Расстояние между образцом и активатором составило 5 мм. Толщину полученных слоев определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-3М, погрешность ± 1 нм). Температура и время окисления пластин арсенида галлия было выбрано на основании работы [1]. Необходимость достижения именно таких значений толщины (190—200 нм) определяется использованием четырехзондового метода измерения сопротивления. По данным рентгенофлуоресцентного анализа (VRA-30) содержание активаторов в слоях составляло не более 3 ат.%, что и необходимо для проявления ими газочувствительных свойств [2]. Измерение удельного сопротивления образцов оксидных пленок осуществлялось четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4, технические характеристики которой обеспечивали возможность измерения поверхностного сопротивления в диапазоне $R_s = 10.1 - 10^5$ Ом/□ с погрешностью $\pm 4.5\%$. Расстояние между зондами в 4-х зондовой головке равно $1 + 0.02$ мм. Установка для измерения температурных зависимостей сопротивления состояла из печки-держателя, подключенной к прибору ЦИУС-4, трансформатора и диодного моста. Ток нагрева печки составлял от 0.2 до 2.2 А, что необходимо для ее прогрева от 20 °С до 450 °С. Для контроля температуры использовали термопару хромель-копель. Регистрация величины падения напряжения происходила с помощью цифрового вольтметра постоянного тока В7-21 с пределами измерений от 10 мВ до 10 В. Размер образцов — 1 см². Основным параметр, характеризующий газовую чувствительность, — сопротивление сенсора, которое велико в чистом воздухе и резко падает при помещении в атмосферу газа. Если сопротивление пленки в чистом воздухе R_v , а сопротивление пленки в исследуемой смеси R_g , то газовую чувствительность S_g можно представить как отношение сопротивления пленки на воздухе к сопротивлению пленки в газе:

$$S_g = \frac{R_v}{R_g} \quad (1)$$

Концентрацию газа можно определить методом контролируемого разбавления. Использовали методику пересчета концентрации жидкого вещества (этилового спирта) в концентрацию газообразного вещества при испарении его в замкнутом объеме. В основу перерасчета положено уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$V_3 = \frac{mRT}{pM} = \frac{\rho V_6 RT}{pM} \quad (2)$$

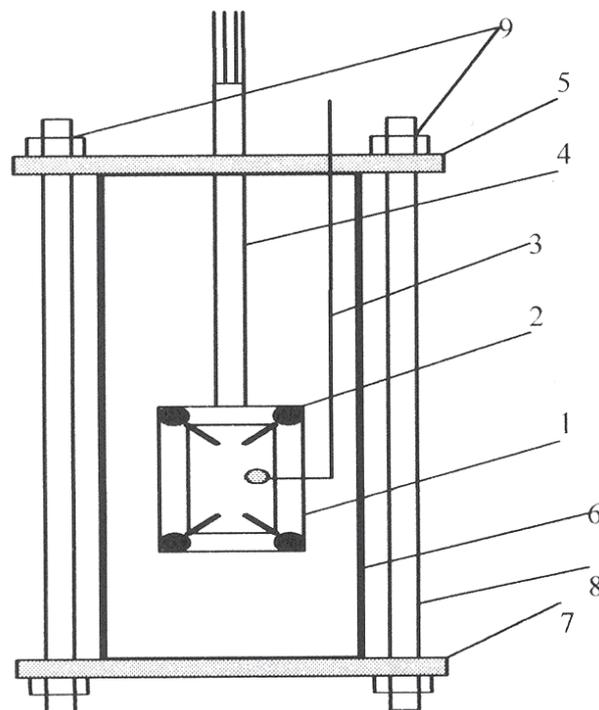


Рис. 1. Схема устройства для измерения температурных зависимостей электрических параметров пленок, полученных термоокислением GaAs в присутствии PbO и Bi₂O₃

Для измерения температурных зависимостей концентрации носителей заряда в пленках с помощью эффекта Холла была изготовлена печка-держатель (1) с четырьмя прижимными контактами (2) и термопарой (3) для контроля температуры (рис. 1). Печка состояла из трех ситалловых пластинок, в пазы одной из которых бифиллярно укладывалась нихромовая проволока. Пластины скреплены шестью винтами: два из них осуществляют контакт с нихромовым нагревателем, а четырьмя крепятся прижимные контакты из пружинистой молибденовой фольги. Все детали печки не магнитны и не способны намагничиваться во внешнем магнитном поле. Печка-держатель закрепляется на латунную трубочку (4) диаметром 11 мм, которая в свою очередь крепится к алюминиевой пластине (5). Печка помещается в герметичный кварцевый бокс (6) объемом 200 см³, расположенный между двумя алюминиевыми пластинами (5, 7). Величины тока нагрева от 0.2 до 2.2 А хватает для нагрева печки от 20 до 400 °С, мощность которой — от 0.6 до 70 Вт (сопротивление печки 14.52 Ом).

К образцу для контроля температуры прижимали термопару. В качестве прибора, регистрирующего величину ЭДС Холла и падение напряжения, использовали цифровой вольтметр постоян-

ного тока В7-21 с пределами измерений от 10 мВ до 10 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

График зависимости сопротивления образцов от температуры, полученных под воздействием PbO на воздухе, изображен на рис. 2. Кривые 1—3 представляют собой зависимости сопротивления от температуры при нагревании на воздухе для образцов 1, 2, 3 соответственно, полученных под воздействием оксида свинца. Ход первых двух кривых (1 и 2) практически одинаков, так как зависимости снимались для пленок, полученных в идентичных условиях: температура, скорость подачи кислорода, время окисления, и, естественно, толщина их тоже практически идентична (164 и 170 нм). Кривая для третьего образца лежит значительно ниже, что можно интерпретировать как больший вклад металлических свойств, так как параметры получения третьей оксидной пленки (515 °С, 40 мин, 195 нм) заметно отличаются от первых двух. С ростом температуры уменьшается сопротивление поверхности пленки, что говорит о полупроводниковых свойствах полученных образцов.

Для оксидных пленок, полученных под воздействием Bi_2O_3 , также наблюдается падение сопротивления при нагревании (рис. 3). Данные расчета объема газообразного вещества по формуле 2 приведены в табл. 1.

Графики зависимости поверхностного сопротивления от температуры в атмосфере этилового спирта для пленок, полученных под воздействием PbO и Bi_2O_3 , приведены на рис. 4 и 5 соответственно. Из рис. 4 видно, что с увеличением температуры до 400 °С поверхностное сопротивление пленки №1, полученной под воздействием PbO, падает до значения 658 КОм/□ в исследуемом диапазоне концентраций (420—2040 ppm). Характер указан-

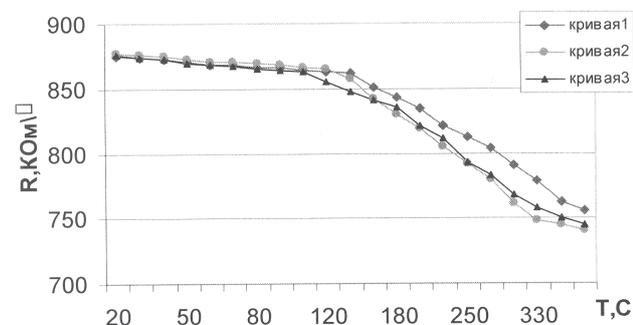


Рис. 2. Зависимость сопротивления образцов, полученных под воздействием PbO, от температуры в атмосфере воздуха. Номера кривых соответствуют номерам образцов

Таблица 1

Результаты расчета объема газообразного вещества и концентрации этилового спирта в объемных процентах по формуле 2

$V_{\text{жид}}, \text{мл}$	$V_{\text{жид}}, \text{м}^3$	$m_{\text{иссаз}} = V_{\text{жид}} \cdot \rho$	$C, \text{об.}\%$	C, ppm
0.10	$0.10 \cdot 10^{-6}$	$0.08 \cdot 10^{-7}$	0.042	420
0.20	$0.20 \cdot 10^{-6}$	$0.16 \cdot 10^{-7}$	0.085	850
0.30	$0.30 \cdot 10^{-6}$	$0.24 \cdot 10^{-7}$	0.127	1270
0.50	$0.50 \cdot 10^{-6}$	$0.39 \cdot 10^{-7}$	0.168	1680
0.70	$0.70 \cdot 10^{-6}$	$0.55 \cdot 10^{-7}$	0.204	2040

ной зависимости может являться результатом освобождения электронов с уровней собственных доноров [3]. Температурная зависимость сопротивления оксидного слоя, полученного под воздействием PbO, имеет, таким образом, характерный вид для полупроводников на основе оксидов металлов до температуры 400 °С.

Для всех образцов в интервале температур 275—400 °С поверхностное сопротивление меняется слабо. Это явление может быть объяснено процессами рекристаллизации с образованием высоких межкристаллитных барьеров, уменьшающих проводимость пленки. Кроме того, возможна диффузия кислорода вглубь пленки и ее доокисление [4].

Для пленки №3, полученной окислением GaAs под воздействием Bi_2O_3 , наблюдается падение сопротивления от 947÷949 КОм/□ до 869÷875 КОм/□ (рис. 5). При этом значения поверхностного сопротивления для пленок, полученных под воздействием Bi_2O_3 , в интервале температур 20—400 °С в

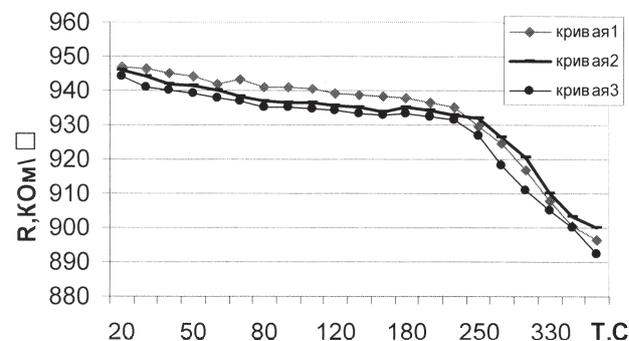


Рис. 3. Зависимость сопротивления образцов, полученных под воздействием Bi_2O_3 , от температуры в атмосфере воздуха. Номера кривых соответствуют номерам образцов

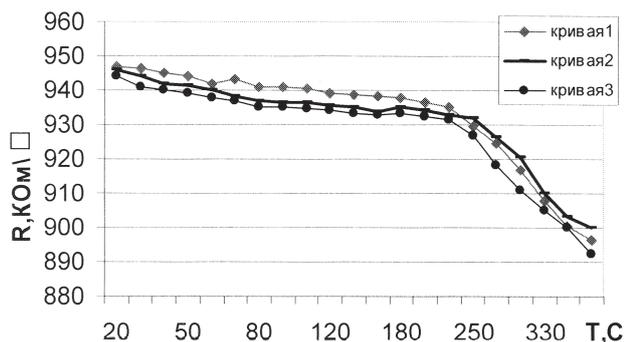


Рис. 4. Зависимость сопротивления образца №3, полученного под воздействием PbO, от температуры в атмосфере этилового спирта. Кривые 1—5 соответствуют концентрациям этилового спирта в воздухе, приведенным в табл. 1

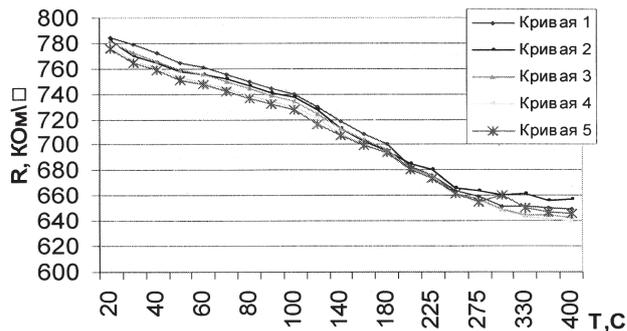


Рис. 5. Зависимость сопротивления образца №3, полученного под воздействием Bi₂O₃, от температуры в атмосфере этилового спирта. Кривые 1—5 соответствуют концентрациям этилового спирта в воздухе, приведенным в табл. 1

атмосфере этилового спирта много выше, чем соответствующие величины для образцов, полученных под воздействием PbO.

Более низкий предел поверхностного сопротивления (778÷782 КОМ/□ — 640÷650 КОМ/□ в диапазоне концентраций 420—2040 ppm) для пленки №3, полученной под воздействием PbO, объясняется большим вкладом металлических свойств, что было подтверждено исследованием температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда с помощью эффекта Холла (табл. 2).

Температурная зависимость газовой чувствительности S_g (для пленки № 3, полученной под воздействием PbO), рассчитанная по формуле (1), представлена на рис. 6 и 7. На рис.6 газовая чувствительность в интервале температур 20—250 °C увеличивается от 1.117—1.130 до 1.203—1.208 усл. ед. с точностью ±4.5% в диапазоне концентраций

Таблица 2

Значения концентрации носителей тока n для пленок, полученных окислением GaAs под воздействием Bi₂O₃ и PbO, в интервале температур 20—310 °C

T, °C	Образец №3 (PbO)	Образец №3 (Bi ₂ O ₃)
20	1.21 · 10 ¹⁶	1.23 · 10 ¹⁶
50	1.31 · 10 ¹⁶	1.56 · 10 ¹⁶
100	1.56 · 10 ¹⁶	1.97 · 10 ¹⁶
150	1.77 · 10 ¹⁶	2.12 · 10 ¹⁶
200	1.68 · 10 ¹⁶	2.61 · 10 ¹⁶
250	1.59 · 10 ¹⁶	2.42 · 10 ¹⁶
310	1.48 · 10 ¹⁶	2.13 · 10 ¹⁶

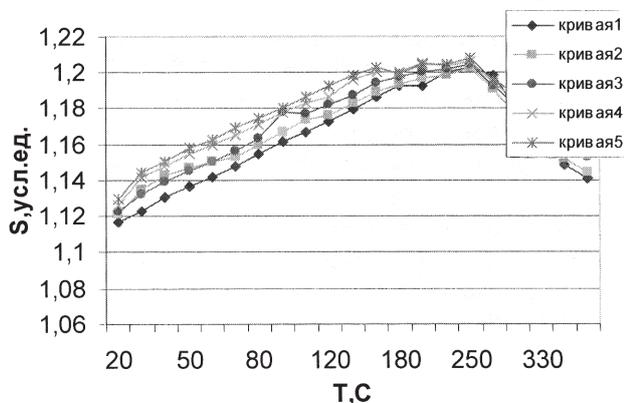


Рис. 6. Зависимость газовой чувствительности образца №3, полученного под воздействием PbO, от температуры в атмосфере этилового спирта. Кривые 1—5 соответствуют тем же концентрациям этилового спирта, что и на рис. 4

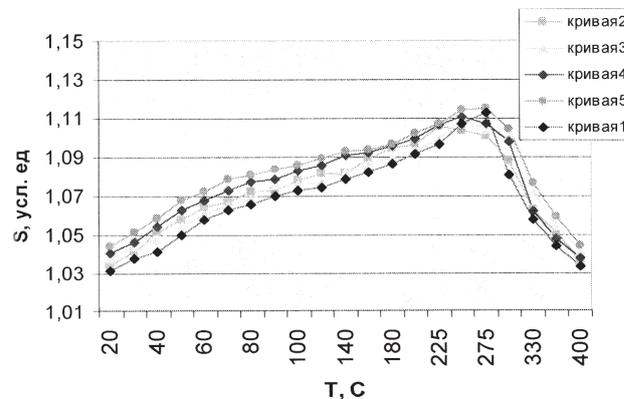


Рис. 7. Зависимость газовой чувствительности образца №3, полученного под воздействием Bi₂O₃, от температуры в атмосфере этилового спирта. Кривые 1—5 соответствуют тем же концентрациям этилового спирта, что и на рис. 5

этилового спирта в воздухе 420÷2040 ppm. В области температур 250—400 °С газовая чувствительность падает до значений 1.167—1.140 усл. ед. в диапазоне концентраций 420÷2040 ppm. Максимальная газовая чувствительность пленки №3, полученной под воздействием PbO, к парам этилового спирта достигается при температуре 250 °С.

На рис. 7 видно, что для концентрации газа в воздухе $4.2 \cdot 10^2$ ppm максимальная газовая чувствительность 1.113 усл. ед. достигается при температуре 275 °С для пленки, полученной под воздействием Bi_2O_3 . В интервале температур 20—250 °С наблюдается увеличение газовой чувствительности от 1.034÷1.039 до 1.104÷1.107 усл. ед. при концентрации этилового спирта в воздухе $8.5 \cdot 10^2 \div 1.3 \cdot 10^3$ ppm. При концентрациях 1700 и 2040 ppm максимум газовой чувствительности 1.108 и 1.115 усл. ед. соответственно, наблюдается при температуре 275 °С. При 400 °С газовая чувствительность падает до значений 1.033—1.045 усл. ед. в исследуемом диапазоне концентраций 420÷2040 ppm. Максимальная газовая чувствительность пленки №3, полученной под воздействием Bi_2O_3 , к парам этилового спирта достигается в интервале температур 250—275 °С.

Таким образом, оксидные пленки, полученные окислением GaAs под воздействием PbO, характеризуются более высокими значениями газовой чувствительности ($S_{g \max} = 1.202$ усл. ед.) в атмосфере этилового спирта по сравнению с таковой для пленок, полученных под воздействием Bi_2O_3 (PbO и $Bi_2O_3 = 1.110$ усл. ед.). Однако максимум газовой чувствительности для пленок, полученных под воздействием PbO, соответствует температуре 250 °С, а для пленок, полученных под воздействием Bi_2O_3 , лежит в интервале температур 225—250 °С. Следует отметить, что полученные образцы обладают хорошей чувствительностью к парам этанола в широком диапазоне концентраций, что дает возможность использовать их в качестве чувствительного элемента датчиков газа. Объяснить явления, которые происходят при адсорбции молекул исследуемых газов, можно следующим образом: в кристаллической структуре полупроводника n-типа есть небольшой избыток электронов, и на воздухе молекулы кислорода химически сорбируются на поверхности полупроводника, причем каждая молекула кислорода получает два электрона в соответствии с реакцией:



Эта поверхностная реакция полупроводника с кислородом приводит к понижению электропро-

водности, которую измеряют при высоком сопротивлении. При контакте с определяемым газом на поверхности происходит процесс, описываемый уравнением (4). В этом случае определяемый газ вытесняет химически связанный кислород и при этом окисляется. Таким образом, с помощью этого сенсора можно определять газы, которые могут быть окислены, то есть действующие в качестве восстановителя:



В ходе этой реакции высвобождаются электроны, что приводит к увеличению электропроводности оксидного слоя, т.е. к уменьшению сопротивления, пропорциональному количеству газа. В данном случае молекулу газа можно рассматривать в качестве донора электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что оптимальный режим воспроизводимого изготовления тонких оксидных пленок достигается при температуре 500—520 °С, так как именно этому температурному интервалу отвечает необходимое для обнаружения газовой чувствительности процентное содержание оксидов-активаторов (не более 3 ат.%) и не наблюдается разложение подложки GaAs. Температурная зависимость концентрации носителей заряда и электросопротивления пленок, полученных окислением GaAs под воздействием PbO и Bi_2O_3 , проявляет до температур 350—400 °С полупроводниковый характер, обусловленный ионизацией мелких примесных донорных уровней (экспоненциальное уменьшение сопротивления). Температурная зависимость сопротивления таких пленок указывает на стабильность электрических параметров. Пленки, полученные окислением GaAs под воздействием PbO, обладают хорошей чувствительностью к парам этанола в воздухе в диапазоне концентраций 100—2000 ppm (0.01—0.2 об.%). Пленки, полученные окислением GaAs под воздействием Bi_2O_3 , обладают удовлетворительной газовой чувствительностью к парам этанола, так как дают отклик в широком интервале температур (225—265 °С). В целом слои, выращенные под воздействием указанных оксидов, обладают воспроизводимой температурной зависимостью сопротивления, термически стабильны и представляют практический интерес для использования их в качестве чувствительных элементов полупроводниковых датчиков газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Пиштанчик В.Р., Каишаров В.М., Прокин А.Н. Особенности совместного

воздействия оксидов свинца и висмута на процесс термоокисидирования GaAs // Журн. Неорган. химии 2001. Т.46. №5. С. 818—822.

2. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.

3. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 528 с.

4. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Гаськов В.Т. Газовая чувствительность границ раздела в полупроводниковых материалах // Журн. Сенсор. — 2005. —Т. 1. — Вып. 1.— С. 21—50.

5. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука. 1987. 432 с.

6. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. — М.: Наука. 1973. 400 с.

Пенской Петр Константинович — аспирант кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Салиева Елена Константиновна — аспирант Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Кострюков Виктор Федорович — доцент кафедры неорганической химии ВГУ; тел.: (4732) 208-356; e-mail: vc@chem.vsu.ru

Рембеза Станислав Иванович — профессор Воронежского государственного технического университета

Миттова Ирина Яковлевна — профессор. зав кафедрой неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Penskov Petr K. — PhD student, Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Salieva Elena K. — PhD student, Institution for General and Inorganic Chemistry

Kostryukov Victor F. — assistant professor, Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356; e-mail: vc@chem.vsu.ru

Rembesa Stanislav I. — professor, Voronezh State Technical University

Mittova Irina Ya. — professor, head of Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru