

ХЕМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs И InP

М.О. Косырева, В.Ф. Кострюков

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 29.08.2025

Аннотация. Развитие современных технологий требует надёжных и чувствительных методов контроля состава газовых сред. Газовые сенсоры находят широкое применение в таких областях, как промышленная безопасность, экология, медицина, агропромышленный комплекс и системы умного дома. Одним из ключевых направлений в данной области является разработка сенсоров, способных эффективно работать при высоких температурах, в агрессивных средах и при низких концентрациях целевых газов. Недостаточно высокая чувствительность и селективность классических газовых сенсоров на основе бинарных оксидов (прежде всего оксида олова) приводит к необходимости поиска новых методов создания и новых материалов, способных решить эту проблему.

В данной работе методом хемостимулированного термического окисления, с использованием композиции оксида сурьмы (III) и оксида марганца (IV), вводимой через газовую фазу, на поверхности монокристаллических пластин арсенида галлия и фосфида индия выращены тонкие пленки нанометрового диапазона. Состав используемой композиции менялся от индивидуального оксида сурьмы до индивидуального оксида марганца с шагом 20 мол%. Показана возможность использования метода хемостимулированного термооксидирования для создания тонких пленок заданной толщины нанометрового диапазона. Контроль толщины формируемых пленок осуществлялся методом лазерной эллипсометрии. Установлено ускоряющее действие используемой композиции оксидов-хемостимуляторов на процесс термооксидирования как арсенида галлия, так и фосфида индия, по сравнению с собственным термооксидированием обоих полупроводников. Для обеих систем установлено максимальное хемостимулирующее воздействие для композиции с максимальным содержанием оксида сурьмы. Методами локального рентгеноспектрального микроанализа и инфракрасной спектроскопии установлен элементный и химический состав тонких пленок, сформированных на поверхности полупроводниковых подложек. Основными компонентами полученных тонких пленок являются оксиды галлия и индия для пленок на поверхности арсенида галлия и фосфида индия соответственно. Полученные пленки обладают n-типов проводимости и характеризуются наличием сенсорного сигнала к присутствию в атмосфере угарного газа различной концентрации. Исследованные концентрации составили 50 и 100 ppm. Установлено закономерное увеличение сигнала сенсора с ростом концентрации угарного газа в воздухе. Максимальные его значения наблюдаются для пленок на поверхности GaAs при 200, а для пленок на поверхности InP при 180° темно-синей окраски наследуют свойства алычи (3-кофеоилхинная кислота является доминирующим компонентом среди исследованных образцов указанного типа). Это позволяет использовать экстракты кожуры плодов сливы домашней в качестве образцов сравнения при идентификации указанных веществ в растительных экстрактах.

Ключевые слова: арсенид галлия, фосфид индия, термооксидирование, хемостимулятор, наноразмерные плёнки, гетероструктуры, газочувствительность

Высокие темпы развития химической промышленности приводят к открытию и введению новых методов синтеза с использованием опасных для человека веществ. Для контроля выбросов вредных газов в атмосферу и для обеспечения безопасности на производствах требуются новые

виды газовых сенсоров [1]. Подобная необходимость стимулирует расширение перечня веществ применяемых для детектирования опасных газов, таких как угарный газ (CO) и пары аммиака (NH₃).

В настоящее время основным материалом полупроводниковых газовых сенсоров является оксид олова (SnO₂) [2]. Однако, в силу длительного использования, оксид олова постепенно, несмо-

тря на различные методы его модификации [3], начинает себя изживать, тем самым рождая потребность в новых видах сенсоров, в основе которых лежат как оксиды других металлов, так и их сложные комбинации.

Оксид цинка типичный полупроводник *n*-типа, обладает уникальными характеристиками, необходимыми для идеального газового датчика, такими как широкая запрещенная зона 3.37 эВ, большая энергия связи экситонов 60 МэВ, высокая подвижность электронов, фотоэлектрический отклик, отличная химическая и термическая стабильность. При этом ZnO обладает низкой стоимостью, нетоксичностью, простотой приготовления и пригодностью для массового производства [4, 5].

Оксид меди (CuO) – это простейший полупроводник *p*-типа с шириной запрещенной зоны порядка 2.2 эВ. Данный материал представляет большой интерес в области газосенсорных технологий, так как способен детектировать продукты горения (CO, CO₂, NO и NO₂), сильные окисляющие газы (O₂, O₃) и различные органические соединения в большом диапазоне концентраций [6-8].

Оксид никеля – это полупроводник, относящийся к классу широкозонных полупроводников, с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1,72 – 1,90 эВ. NiO широко применяется для создания газовых сенсоров, а его особенностью является снижение селективности и повышение величины сигнала сенсора к определенному газу с ростом температуры. Тонкие пленки оксида никеля применяются в качестве детекторов формальдегида (HCHO), оксидов азота (NO, NO₂), а также водорода (H₂) [9-11].

Смешанный оксид кобальта – считается одним из наиболее эффективных полупроводников *p*-типа и наиболее перспективных функциональных материалов во многих технологических областях, таких как гетерогенный катализ, суперконденсаторы, литий-ионные аккумуляторы и особенно газовые датчики. Co₃O₄ является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в диапазоне от 1.48 до 2.19 эВ. Особенность данного соединения состоит в том, что оно представляет собой комбинацию оксидов кобальта, которые способны кристаллизоваться в структуре перовскита или шпинели [12, 13].

Одними из наиболее перспективных полупроводниковых сенсоров с *n*-типов проводимости являются сенсоры на основе оксидов индия [14-17] и галлия [18-20]. Они широко применяются в качестве сенсора для различных окисляющих

газов, таких как O₃, O₂, оксиды азота, а также для восстановительных газов, таких как CO или H₂. За электронную проводимость ответственны собственные кислородные вакансии. Химическая адсорбция форм кислорода в условиях окружающей среды (т. е. в присутствии воздуха) создает внешние поверхностные акцепторные состояния, которые иммобилизуют электроны зоны проводимости из приповерхностной области, что приводит к изменению внутреннего сопротивления.

Целью работы являлось создание на поверхности арсенида галлия и фосфида индия тонких полупроводниковых пленок, обладающих газочувствительными свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс термооксидирования осуществляли по известной методике [21] на полированных монокристаллических пластинах GaAs марки АГЧЦ-1 (111) InP марки ФИЭ-1 (100). В качестве хемостимулятора выступали композиции оксида сурьмы (III) и оксида марганца (IV) (квалификации ЧДА) переменного состава. Состав композиций менялся от одного чистого компонента до другого с шагом 20 мол. %.

Методика синтеза. Навеску композиции заданного состава перемешивали и помещали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила окисляемая пластина полупроводника (на расстоянии 10 мм от поверхности активатора). Процесс проводился в горизонтальном кварцевом реакторе печи МТП-2М-50-500 диаметром 30 мм в постоянном потоке кислорода 30 л/час, при температуре 550 °C для фосфида индия и 530 °C для арсенида галлия (± 1 °C). Поскольку в ходе работы предполагалось измерение электрофизических свойств пленок, необходимо было добиться определенной толщины пленки на поверхности полупроводников (не менее 100 нм). Поскольку процесс проводился методом доокисления, то имелась возможность контроля толщины оксидной пленки и процесс термооксидирования останавливался при достижении заданной толщины.

Исследование полученных образцов. Толщину пленки контролировали с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-754 ($\lambda = 632.8$ нм) с абсолютной погрешностью ± 1 нм [22]. Измерения проводили в трех точках поверхности пленки, затем вычисляли среднее значение. Состав растущих на поверхности полупроводников пленок устанавливали методами ИКС [23] (инфракрасная спектроскопия, спектрофотометр Vertex 70), ЛРСМА [24]

(локальный рентгеноспектральный микроанализ, JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker). Удельное поверхностное сопротивление тонких пленок, сформированных на поверхности GaAs и InP, необходимое для расчета сигнала сенсора, определяли четырехзондовым методом Ван-дер-Пау (ЦИУС-4) [25]. Расстояние между зондами в четырехзондовой головке, расположенными по вершинам квадрата, составляло $1 \pm 0,02$ мм. Точность измерения сопротивления $\pm 1\%$. Измерения удельного поверхностного сопротивления проводили на воздухе и в присутствии детектируемого газов (CO) с концентрацией 50. При этом, с целью установления зависимости сигнала сенсора, представляющего собой изменение сопротивления образца, в зависимости от концентрации газа, для пленок на поверхности InP была проведена серия экспериментов с концентрацией CO 100 ppm. Измерение проводилось в режиме постоянного нагрева до 400 °C. Сигнал сенсора откликался по формуле:

$$S_s = \frac{R_e}{R_g} \quad (1)$$

где S_s – сигнал сенсора, R_e – удельное сопротивление пленки на воздухе, R_g – удельное сопротивление пленки в присутствии детектируемого газа [26].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эллипсометрические исследования. В табл. 1 представлены результаты эллипсометрических измерений толщин тонких пленок, сформированных на поверхности InP и GaAs под воздействием композиций $Sb_2O_3 + MnO_2$ различного состава. Поскольку конечной целью было формирование тонкой пленки толщиной около 100 нм (такая толщина была необходима для измерения удельного поверхностного сопротивления и выявления

газочувствительных свойств сформированных пленок), то время оксидирования для композиций различных составов было различным.

Для GaAs также было проведено термооксидирование под воздействием композиций составов 20 % $Sb_2O_3 + 80\% MnO_2$ и 40 % $Sb_2O_3 + 60\% MnO_2$. Однако добиться толщины 100 нм не удавалось даже после 90 минут, поэтому в дальнейшем эти образцы не исследовались.

Из табл. 1 следует достаточно четко выраженная корреляция между составом композиции оксидов-хемостимуляторов и временем, необходимым для достижения необходимой толщины пленки на поверхности как фосфида индия, так и арсенида галлия: чем больше содержание в композиции оксида сурьмы, тем меньшее время необходимо для термооксидирования.

Так если для термооксидирования InP под воздействием композиции 20 % $Sb_2O_3 + 80\% MnO_2$ для достижение толщины пленки 100 нм необходимо проводить процесс в течение 90 мин., то для композиции 80 % $Sb_2O_3 + 20\% MnO_2$ необходимый результат достигается уже через 20 минут термооксидирования полупроводника. То есть имеет место ускорение по времени формирования пленки на поверхности InP до 4,5 раз. Из чего можно сделать вывод, что оксид сурьмы является более эффективным оксидом-хемостимулятором по сравнению с оксидом марганца (IV).

Термооксидирование арсенида галлия также эффективнее проходит под воздействием композиции хемостимуляторов, где содержание оксида сурьмы (III) максимально (80 % $Sb_2O_3 + 20\% MnO_2$). Для достижения толщины пленки 100 нм необходимо было затратить 40 минут. Однако при уменьшении в составе композиции хемостимуляторов оксида сурьмы (III) (60 % $Sb_2O_3 + 40\% MnO_2$) время термооксидирования арсенида гал-

Толщина пленки на поверхности InP и GaAs в зависимости от времени термооксидирования

Состав композиции, мол.%	InP								
	Время оксидирования, мин								
	Толщина пленки, нм								
20 % $Sb_2O_3 + 80\% MnO_2$	43	60	75	79	84	87	87	90	100
40 % $Sb_2O_3 + 60\% MnO_2$	39	57	86	109	–	–	–	–	–
60 % $Sb_2O_3 + 40\% MnO_2$	34	34	40	55	62	84	89	107	–
80 % $Sb_2O_3 + 20\% MnO_2$	64	126	–	–	–	–	–	–	–
GaAs									
60 % $Sb_2O_3 + 40\% MnO_2$	31	44	57	65	71	67	83	98	–
80 % $Sb_2O_3 + 20\% MnO_2$	34	41	55	119	–	–	–	–	–

лия увеличилось в 2 раза, что подтверждает более высокую хемостимулирующую активность оксида сурьмы (III) по сравнению с MnO_2 .

Исследование элементного и химического состава. Для установления состава сформированных на поверхности полупроводниковых подложек тонких пленок они были исследованы методами локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСМА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) (для пленок на поверхности InP). Результаты расшифровки полученных данных ЛРСМА представлены в табл. 2. Для фосфода индия были выбраны образцы, полученные под воздействием композиций с минимальным и максимальным содержанием используемых оксидов-хемостимуляторов, а для GaAs оба исследуемых образца.

Так как напрямую методом ЛРСМА определить кислород невозможно, его содержание в пленке рассчитывалось как недостающее до 100%. Поскольку исследуемые пленки были синтезированы методом термооксидирования в токе кислорода, такой расчет представляется правомерным.

Как следует из полученных данных, основными элементами образующими пленку, являются компоненты подложки – индий и фосфор. При этом их эквиатомное соотношение из подложки в пленке не соблюдается. Это связано с частичным испарением фосфора в процессе термооксидирования полупроводника. Однако, при этом содержание фосфора в пленке почти в 3 раза превышает таковое для пленок, полученных при собственном термооксидировании InP [27], что указывает на эффективность хемостимулирующего действия композиции $Sb_2O_3 + MnO_2$.

Исходя из данных ЛРСМА для тонких пленок, полученных на поверхности GaAs (табл.2), основными составными элементами являются компоненты подложки – галлий и мышьяк. Здесь также эквиатомное соотношение в подложке и в пленке не соблюдается. Возможно это связано с испаре-

нием мышьяка в процессе термического оксидирования арсенида галлия.

Помимо компонентов подложки в пленках присутствуют используемые в работе хемостимуляторы. При этом их суммарное содержание не превышает 2 ат. % и они, по всей видимости, не образуют собственных фаз.

В пленке, полученной на поверхности фосфода индия под воздействием композиции хемостимуляторов состава 20 % $Sb_2O_3 + 80 % MnO_2$, содержание марганца превышает содержание сурьмы, т. е. Mn 0,88 атомных процента, а Sb 0,66 (как и в процентном содержании оксидов в составе композиции хемостимуляторов). Но при этом в композиции MnO_2 в 4 раза больше, чем Sb_2O_3 , а в композиции всего на 0,11 ат.%, что связано с большей способностью к испарению оксида сурьмы, по сравнению с оксидом марганца (IV) (большее давление насыщенного пара [28]). При этом для пленки, полученной под воздействием композиции хемостимуляторов состава 80 % $Sb_2O_3 + 20 % MnO_2$ (четырехкратное превышение оксида сурьмы в композиции), содержание сурьмы (1,87 ат.%) превышает содержание марганца (0,12 ат.%) в пленке более чем в 15 раз.

Значительное содержание в пленках кислорода говорит о том, что все компоненты пленки находятся в окисленном состоянии, что должно благоприятно сказаться на ее электрофизических свойствах (отсутствие омической проводимости).

Данные ИКС (табл.3) подтверждают представленные выше результаты ЛРСМА.

Отдельно необходимо отметить образование в пленках фосфатов индия. Идентифицировать соединения, в состав которых входят хемостимуляторы не удалось (очевидно, из-за их незначительного количества).

Исследование газочувствительных свойств. С целью выявления газочувствительных свойств было измерено удельное поверхностное сопро-

Таблица 2

Элементный состав тонкой пленки на поверхности InP и GaAs (данные ЛРСМА)

Состав композиции, мол.%	InP				
	In, ат. %	P, ат. %	Sb, ат. %	Mn, ат. %	O, ат. %
20 % $Sb_2O_3 + 80 % MnO_2$	31,12	15,46	0,66	0,88	51,88
80 % $Sb_2O_3 + 20 % MnO_2$	32,16	14,33	1,87	0,12	51,52
GaAs					
	Ga, ат. %	As, ат. %	Sb, ат. %	Mn, ат. %	O, ат. %
80 % $Sb_2O_3 + 20 % MnO_2$	36,38	8,18	2,72	0,11	52,61
60 % $Sb_2O_3 + 40 % MnO_2$	37,22	8,26	1,84	0,18	52,50

тивление при разных температурах тонких пленок на воздухе, в присутствии угарного газа и в парах аммиака (рис. 1-3).

На рис. 1 прослеживается зависимость удельного поверхностного сопротивления от температуры. Для полученных образцов с увеличением температуры удельное поверхностное сопротивление уменьшается. Отсюда можно сделать вывод, что полученные тонкие пленки обладают полупроводниковыми свойствами.

При сравнении зависимости удельного поверхностного сопротивления от температуры тонких пленок, полученных на разных подложках можно увидеть определенную закономерность. При начальной температуре (20°C) удельное поверхностное сопротивление тонких пленок, полученных на поверхности арсенида галлия, составляет примерно 1800 кОм, в то время как для тонких пленок, сформированных на поверхности фосфида индия, удельное поверхностное сопротивление составляет приблизительно 1050 кОм. С повышением температуры удельное поверхностное сопротивление падает, причем при температуре 400 °C для тонких пленок, полученных на поверхности арсенида галлия эта величина составляет приблизительно 1500 кОм, а для пленок, полученных на поверхности фосфида индия, 800 кОм. Разница между удельными поверхностными сопротивлениями тонких пленок, полученных на разных подложках, примерно в два раза. Как известно [29], для собственного термооксидирования InP характерно образование в пленках недоокисленного индия. Возможно, в нашем случае этот процесс не был до конца подавлен, что и привело к меньшим значениям сопротивления пленок на поверхности InP, по сравнению с GaAs.

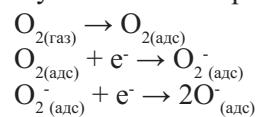
В присутствии CO, являющегося донором электронов при увеличении температуры удель-

ное поверхностное сопротивление падает еще интенсивнее, чем на воздухе при таких же температурах. Отсюда можно сделать вывод о том, что полученные пленки обладают n-типа проводимости. Причем для пленок, полученных на поверхности арсенида галлия, удельное поверхностное сопротивление в присутствии газов изменяется сильнее, чем у пленок, полученных на поверхности фосфида индия.

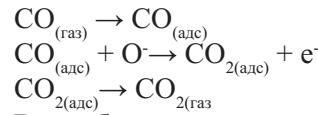
Подобное поведение удельного поверхностного сопротивления при наличии в воздухе газов-восстановителей можно связать с реакциями, протекающими на поверхности полупроводниковой пленки в отсутствии детектируемого газа и при его наличии.

При этом протекают следующие взаимодействия (например, с участием угарного газа):

- с участием кислорода (в атмосфере воздуха)



- в присутствии детектируемого газа (CO)



Высвобождающиеся электроны являются электронами проводимости и повышение их концентрации приводит к наблюдаемому снижению удельного поверхностного сопротивления. Что в свою очередь свидетельствует об электронном типе проводимости образцов

На основании уравнения (1) был рассчитан газочувствительный отклик для полученных тонких пленок и построены зависимости сенсорного сигнала от температуры. Полученные температурные зависимости сенсорного сигнала представлены на рис. 4 для GaAs и рис. 5 для InP.

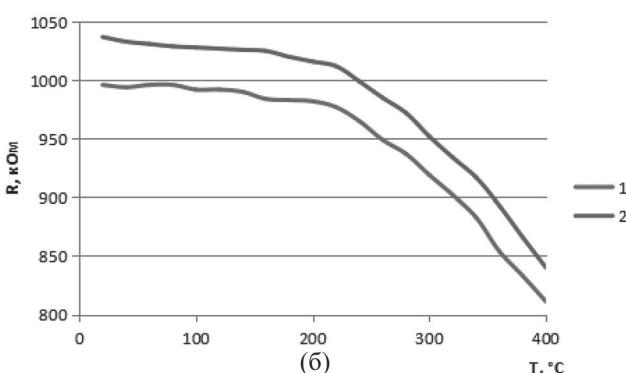
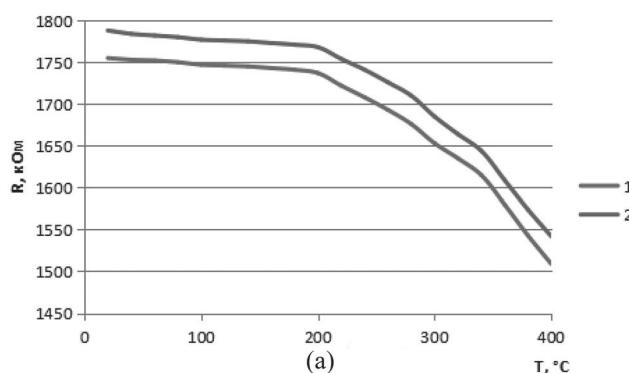


Рис. 1. Зависимость удельного поверхностного сопротивления тонких пленок на воздухе, полученных на поверхности GaAs (а) (1 – 60 % Sb₂O₃ + 40 % MnO₂; 2 – 80 % Sb₂O₃ + 20 % MnO₂) и InP (б) (1 – 20 % Sb₂O₃ + 80 % MnO₂; 2 – 80 % Sb₂O₃ + 20 % MnO₂) от температуры

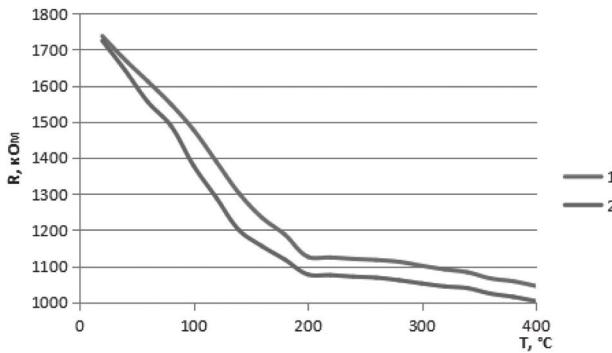


Рис. 2. Зависимость удельного поверхностного сопротивления тонких пленок, полученных на поверхности GaAs под воздействием композиций (1–60 % Sb_2O_3 + 40 % MnO_2 ; 2 – 80 % Sb_2O_3 + 20 % MnO_2) в присутствии CO (50 ppm) от температуры

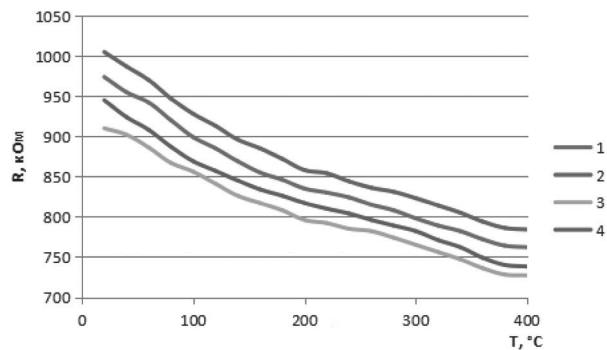


Рис. 3. Зависимость удельного поверхностного сопротивления тонких пленок в присутствии угарного газа, полученных на поверхности InP под воздействием композиций (1–20 % Sb_2O_3 + 80 % MnO_2 (50 ppm CO); 2 – 80 % Sb_2O_3 + 20 % MnO_2 (50 ppm CO); 3–20 % Sb_2O_3 + 80 % MnO_2 (100 ppm CO); 4 – 80 % Sb_2O_3 + 20 % MnO_2 (100 ppm CO)) от температуры.

Для тонких пленок, сформированных на поверхности арсенида галлия, при температуре 200 °C наблюдается пик сигнала сенсора к присутствию в воздухе угарного газа (рис.5). Для пленки, полученной под воздействием композиции-хемостимуляторов состава 60 % Sb_2O_3 + 40 % MnO_2 , эта величина составила 1,54, а для пленки, сформированной под воздействием композиции-хемостимуляторов состава 80 % Sb_2O_3 + 20 % MnO_2 - 1,64. Следовательно, композиция 80 % Sb_2O_3 + 20 % MnO_2 является не только более эффективным хемостимулятором процесса термооксидирования GaAs, но и позволяет получать пленки с более высоким значением сигнала сенсора.

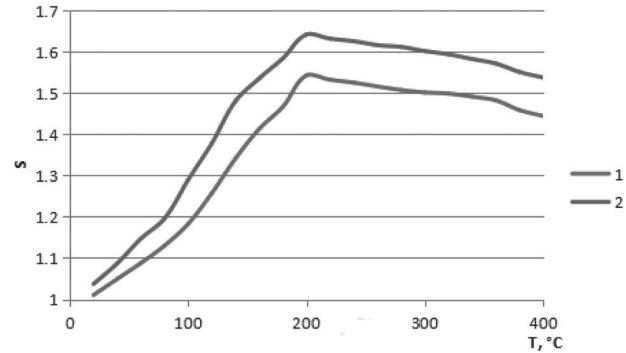


Рис.4. Зависимость сенсорного отклика тонкой пленки, полученной на поверхности GaAs, в присутствии CO (1 – композиция 60 % Sb_2O_3 + 40 % MnO_2 ; 2 – 80 % Sb_2O_3 + 20 % MnO_2) от температуры

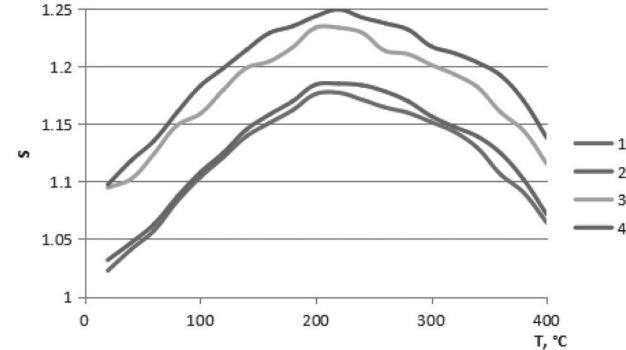


Рис.5. Зависимость удельного поверхностного сопротивления тонких пленок в присутствии угарного газа, полученных на поверхности InP под воздействием композиций (1–20 % Sb_2O_3 + 80 % MnO_2 (50 ppm CO); 2 – 80 % Sb_2O_3 + 20 % MnO_2 (50 ppm CO); 3–20 % Sb_2O_3 + 80 % MnO_2 (100 ppm CO); 4 – 80 % Sb_2O_3 + 20 % MnO_2 (100 ppm CO)) от температуры.

Для пленок, полученных на поверхности InP, ситуация в целом аналогична. Наибольшим откликом сенсора на угарный газ обладают пленки, полученные под воздействием композиции-хемостимуляторов, с максимальным содержанием оксида сурьмы (80 мол.%). При этом пик выражен существенно более слабо, нежели для пленок на поверхности GaAs, и сдвинут по температуре на 20 °C в сторону меньших температур, что позволяет функционировать газовому сенсору в более щадящем режиме. В тоже время по абсолютной величине величина сенсорного сигнала пленок на поверхности GaAs несколько выше и составляет 1,64 для CO против 1,18 для фосфida индия. Т.е.

пленки на поверхности GaAs проявляются большие газочувствительные свойства, но при повышенных температурах.

Из рис. 6, для пленок на поверхности InP, можно проследить зависимость сигнала сенсора от концентрации детектируемого газа. Как следует из полученных результатов, температура максимума на кривой зависимости не меняется для газов разной концентрации не меняется, что и следовало ожидать, поскольку она связана с энергетикой протекающих на поверхности пленки процессов, которая связана с природами пленки и детектируемого газа, а не с его концентрацией. В тоже время по абсолютной величине максимум также закономерно возрастает при повышении концентрации CO закономерно, хотя и не пропорционально концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод хемостимулированного термооксидирования полупроводников $A^{III}B^V$ является эффективным способом создания на их поверхности тонких пленок заданной толщины, обладающих газочувствительными свойствами. Основными компонентами синтезированных пленок являются оксиды галлия и индия, соответственно. Пленки обладают n-типа проводимости и характеризуются наличием сигнала сенсора к угарному газу, максимальные значения которого наблюдаются для пленок на поверхности GaAs при 200, а для пленок на поверхности InP при 180°

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Кудояров Э.Р. Особенности воздействия вредных химических веществ на гепатобилиарную систему работников нефтехимических производств / Э.Р. Кудояров, Р.Р. Галимова, А.Б. Бакиров // Медицина труда и экология человека. – 2023. – № 2. – С. 6-19. // Kudojarov Je.R. Osobennosti vozdejstvija vred-nyh himicheskikh veshhestv na hepatobiliarnuji sistemу rabotnikov neftehimi-cheskih proizvodstv / Je.R. Kudojarov, R.R. Galimova, A.B. Bakirov // Medicina truda i jekologija cheloveka. – 2023. – Vol. 2. – P. 6-19.

2. Анищик В.М. Структура и свойства пленок диоксида олова / В.М. Анищик, Л.И. Конюшко, В.А. Ярмолович, Д.А. Горбачевский, Т.Г. Герасимова // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31. – № 4. – С. 338-341. // Anishhik V.M. Struktura i svojstva plenok dioksida olova / V.M. Anishhik, L.I.

Konjushko, V.A. Jarmolovich, D.A. Gorbachev-skij, T.G. Gerasimova // Neorganicheskie materialy. – 1995. – Vol. 31. – No. 4. – P. 338-341.

3. Рембеза Е.С. Методы повышения газочувствительных свойств пленок SnO₂ для датчиков газов. Известия высших учебных заведений / Е.С. Рембеза, С.И. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Дырда // Электроника. – 2006. – № 4. – С. 3-8. // Rembeza E.S. Metody povyshenija gazochuvstvi-tel'nyh svojstv plenok SnO₂ dlja datchikov gazov. Izvestija vysshih uchebnih za-vedenij / E.S. Rembeza, S.I. Rembeza, T.V. Svistova, N.N. Dyrda // Jelektronika. – 2006. – Vol 4. – P. 3-8.

4. Petrov V.V. Investigation of Rapid Gas-Sensitive Properties Degradation of ZnO-SnO₂ / V.V. Petrov, E.M. Bayan, S.A. Khubezhov, Y.N. Varzarev, M.G. Volkova // Chemosensors. – 2020. – Vol. 8. – P. 1-13.

5. Zhu L. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor / L. Zhu, W. Zeng // Sensors and Actuators A. Physical. – 2017. – Vol. 267. – P. 242-261.

6. Li Y. CuO particles and plates: . Synthesis and gas-sensor application / Y. Li, J. Liang, Z. Tao, J. Chen // Materials Research Bulletin. – 2003. – Vol. 43. – P. 2380-2385.

7. Bejaoui A. Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone / A. Bejaoui, J. Guerin, J. A. Zapien, K. Aguir // Sensors and Actuators B. Chemical – 2014. – Vol. 190. – P. 8-15.

8. Wang F. A highly sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles synthetized via a sol-gel method / F. Wang, H. Li, Z. Yuan, Y. Sun, F. Chang, H. Deng., L. Xie, H. Li // RSC Advances – 2016. – Vol. 6. – P. 79343-79349.

9. Dirksen J. A. NiO thin-film formaldehyde gas sensor / J. A. Dirksen, K. Duval, T. A. Ring // Sensors and Actuators B. Chemical – 2001. – Vol. 80. – No. 2. – P. 106-115.

10. Hotovy I. Sensing characteristics of NiO thin films as NO₂ gas sensor / I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess // Thin Solid Films – 2002 – Vol. 418, No. 1. – P. 9-15.

11. Steinebach H. H₂ gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures / H. Steinebach, S. Kannan, L. Rieth, F. Solzbacher // Sensors and Ac-tuators B. Chemical – 2010. – Vol. 151. – P. 162-186. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.027>

12. Vetter S. Nanostructured Co₃O₄ as a CO gas sensor: Temperature-dependent behavior / S. Vetter,

- S. Haffer, T. Wagner, M. Tiemann // Sensors and Actuators B. Chemical – 2015. – Vol. 206. – P. 133-138.
13. Xu M. J. The advances of Co_3O_4 as gas sensing materials / M. J. Xu, J. P. Cheng // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – Vol. 686. – P. 753-768.
14. Epifani M. Oxide nanopowders from the low-temperature processing of metal oxide sols and their application as gas-sensing materials / M. Epifani, R. D'iaz, J. Arbiol, E. Comini, N. Sergent, T. Pagnier, P. Siciliano, G. Faglia, J.R. Morante // Sensors Actuators B Chemical – 2006. – Vol. 118. – P. 105-109.
15. Форш Е.А. Энергоэффективные газовые сенсоры на основе нанокристаллического оксида индия / Е.А. Форш, Е.А. Гусева // Физика и техника полу-проводников – 2020. – Т. 54. – Вып. 2. – С. 169-169. // Forsh E.A. Jenergoeffektivnye gazovye sensory na osnove nanokristallicheskogo oksida indija / E.A. Forsh, E.A. Guseva // Fizika i tekhnika poluprovodnikov – 2020. – Vol. 54. – No. 2. – P. 169-169.
16. Ilin A. Influence of In_2O_3 Nanocrystal Size on the Conductivity and Photoconductivity in the NO_2 Atmosphere / A. Ilin, E. Forsh, N. Fantina, M. Martyshov, P. Forsh, P. Kashkarov // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics – 2015. – Vol. 10. – No. 5. – P. 680-682.
17. Palomares-Sancheza S.A. Sol-gel growth and characterization of In_2O_3 thin films / S.A. Palomares-Sancheza, B.E. Watts, D. Klimm, A. Baraldi, A. Parisisini, S. Vantaggio, R. Fornari // Thin Solid. Films. – 2018. – Vol. 645. – P. 383-390.
18. Калыгина В.М. Структура и свойства пленок оксида галлия, полученных высокочастотным магнетронным напылением / В.М. Калыгина, Т.З. Лыгденова, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, А.В. Цымбалов, Т.М. Яскевич // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. – Вып. 3. – С. 411-417. // Kalygina V.M. Struktura i svojstva plenok oksida gallija, poluchennyyh vysokochastotnym magnetronnym napyleniem / V.M. Kalygina, T.Z. Lygdenova, V.A. Novikov, Ju.S. Petrova, A.V. Cymbalov, T.M. Jaskevich // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. – 2019. – Т. 53. – Vol. 3. – P. 411-417.
19. Zhu J. Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review / J. Zhu, Z. Xu, S. Ha, D. Li, K. Zhang, H. Zhang, J. Feng // Materials. – 2022. – Vol. 15. – P. 1-36.
20. Vorobyeva N. $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ Oxides for High-Temperature Gas Sensors / N. Vorobyeva, M. Rumyantseva, V. Platonov, D. Filatova, A. Chizhov, A. Mari-kutsa, I. Bozhev, A. Gaskov // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11. – P. 1-21. doi:10.3390/nano11112938
21. Kostryukov V.F. Thin Films on the Surface of GaAs, Obtained by Chemically Stimulated Thermal Oxidation, as Materials for Gas Sensors. / V.F. Kostryukov, A.S. Parshina, B.V. Sladkopevtsev, I.Ya. Mittova // Coatings (MDPI). – 2022. – Vol. 12. – No. 12. – P. 1819-1828. <https://doi.org/10.3390/coatings12121819>
22. Швец В.А. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонко-пленочных структур с субнанометровым разрешением / В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, Н.Н. Михайлов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 3-4. – С. 91-102. // Shvec V.A. Jellipsometrija – precizionnyj metod kontrolja tonkoplenochnyh struktur s subnanometrovym razresheni-em / V.A. Shvec, E.V. Spesivcev, S.V. Ryhlickij, N.N. Mihajlov // Rossijskie nanotekhnologii. – 2009. – Vol. 4. – No. 3-4. – P. 91-102.
23. Nakamoto K. Infared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto. – New York. John Wiley & Sons Ltd, 2009. – 484 p.
24. Brandon D. Microstructural Characterization of Materials / D. Brandon W., Kaplan. – New York. John Wiley & Sons Ltd, 2013. – 560 p.
25. Smirnov V.I. Nerazrushajushchie metody kontrolja parametrov po-luprovodnikovyh materialov i struktur / V.I. Smirnov. – Ul'janovsk : Izd-vo UIGTU, 2012. – 75 p.
26. Kostryukov V.F. Creation of thin films on the surface of InP with a controlled gas-sensitive signal under the influence of $\text{PbO} + \text{Y}_2\text{O}_3$ compositions / V.F. Kostryukov, D.S. Balasheva, A.S. Parshina // Condensed Matter and Inter-phases. 2021. – Vol. 23. – No. 3. – P. 406-412. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3532>
27. Миттова И.Я. Особенности хемостимулированного термооксидиро-вания фосфida индия в зависимости от метода нанесения хемостимулятора V_2O_5 на поверхность полупроводника / И.Я. Миттова, Е.В. Томина, Б.В. Сладкопевцев, А.А. Самсонов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. – Т. 16. – No. 1. – С. 60-66. // Mittova I.Ja. Osobennosti hemostimulirovannogo termooksidirovaniya fosfida indija v zavisimosti ot metoda nane-senija hemostimuljatora V_2O_5 na poverhnost' poluprovodnika / I.Ja. Mittova, E.V. Tomina, B.V. Sladkopevcev, A.A. Samsonov // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. 2014. – Vol. 16. – No. 1. – P. 60-66.
28. Казенас Е.К. Испарение оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. – Москва: Наука, 1997. – 543 с. // Kazenas E.K. Isparenie oksidov / E.K.

Kazenas, Ju.V. Cvetkov. – Moskva: Nauka, 1997. – 543 p.

29. Миттова И.Я. Рост собственных оксидных слоев на фосфиде индия / И.Я. Миттова, Г.В. Борзакова, В.А. Терехов, О.Н. Миттов, В.Р. Пшестанчик, В.М. Кашкаров // Неорг. материалы.

1991. – Т. 27. – № 10. – С. 2047-2051. // Mittova I.Ja. Rost sobstvennyh oksidnyh sloev na fosfide indija / I.Ja. Mittova, G.V. Borzakova, V.A. Terehov, O.N. Mittov, V.R. Pshestanchik, V.M. Kashkarov // Neorg. materialy. 1991. – Vol. 27. – No. 10. – P. 2047-2051.

Воронежский государственный университет

Косырева Марина Олеговна, аспирант, химического факультета

E-mail: marinacosyrewa@yandex.ru

Кострюков Виктор Фёдорович, д. х. н., доц. кафедры материаловедения и индустрии наносистем

E-mail: vc@chem.vsu.ru

Voronezh State University

Kosyрева Marina O., postgraduate student, Department of Chemistry

E-mail: marinacosyrewa@yandex.ru

Kostryukov Viktor F., PhD., DSci., Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems

E-mail: vc@chem.vsu.ru

CHEMOSTIMULATED SYNTHESIS OF GAS-SENSITIVE FILMS ON THE SURFACE OF GaAs AND InP

M.O. Kosyрева, V.F. Kostryukov

Voronezh State University

Abstract. The development of modern technologies requires reliable and sensitive methods for controlling the composition of gaseous media. Gas sensors are widely used in such fields as industrial safety, ecology, medicine, agro-industrial complex and smart home systems. One of the key directions in this field is the development of sensors capable of operating effectively at high temperatures, in aggressive environments and at low concentrations of target gases. The insufficiently high sensitivity and selectivity of classical gas sensors based on binary oxides (primarily tin oxide) leads to the need to find new methods of creation and new materials capable of solving this problem.

In this work, thin films of the nanometer range were grown on the surface of single crystal plates of gallium arsenide and indium phosphide by chemostimulated thermal oxidation using a composition of antimony (III) oxide and manganese (IV) oxide introduced through the gas phase. The composition of the composition used varied from individual antimony oxide to individual manganese oxide in increments of 20 mol%. The possibility of using the chemostimulated thermal oxidation method to create thin films of a given thickness in the nanometer range is shown. The thickness of the formed films was controlled by laser ellipsometry. The accelerating effect of the used composition of chemostimulatory oxides on the thermal oxidation of both gallium arsenide and indium phosphide has been established, compared with the intrinsic thermal oxidation of both semiconductors. For both systems, the maximum chemostimulating effect was established for the composition with the maximum content of antimony oxide. The elemental and chemical composition of thin films formed on the surface of semiconductor substrates has been determined using local X-ray spectral microanalysis and infrared spectroscopy. The main components of the obtained thin films are gallium and indium oxides for films on the surface of gallium arsenide and indium phosphide, respectively. The obtained films have n-type conductivity and are characterized by the presence of a sensory signal to the presence of carbon monoxide in the atmosphere of various concentrations. The concentrations studied were 50 and 100 ppm. A regular increase in the sensor signal has been established with an increase in the concentration of carbon monoxide in the air. Its maximum values are observed for films on the GaAs surface at 200, and for films on the InP surface at 180°

Keywords: gallium arsenide, indium phosphide, thermal oxidation, chemostimulator, nanoscale films, heterostructures, gas sensitivity.