

Сведения о выполненных работах
в период с 20.07.2020 г. по 30.06.2021 г.

по проекту «Газовые сенсоры на основе полиморфных структур оксида галлия»,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 20-79-10043

Руководитель: Алмаев Алексей Викторович, канд. физ.-мат. наук

Проведены исследования электрических, газочувствительных и структурных свойств эпитаксиальных пленок α -Ga₂O₃, κ -Ga₂O₃ и α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃. В настоящий момент для обозначения псевдогексагональной фазы Ga₂O₃ все чаще используют символ κ , а не ϵ , по аналогии с Al₂O₃. По этой причине далее псевдогексагональная фаза Ga₂O₃ обозначена κ -Ga₂O₃.

Были проведены исследования, направленные на синтез метастабильных фаз оксида галлия. Образцы α -Ga₂O₃, κ -Ga₂O₃ и α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃ были синтезированы методом хлоридной газовой фазной эпитаксии (HVPE). При формировании слоев α -Ga₂O₃ и κ -Ga₂O₃ использовались сапфировые планарные подложки с ориентацией (0001) и толщиной 380–430 мкм. Часть слоев κ -Ga₂O₃ была сформирована на теймплэйтках GaN/Al₂O₃, где GaN был нанесен методом MOCVD на поверхность планарных подложек сапфира. В качестве подложек для получения слоев α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃ использовались пластины сапфира с профилированной поверхностью (PSS) с ориентацией (0001) и толщиной 430 мкм. Толщина выращенных слоев на плоских подложках составляла от 0.5 до 10 мкм, а на PSS до 4 мкм. В процессе осаждения слоев оксида галлия в качестве прекурсоров использовали кислород и GaCl. Легирование осуществлялось добавлением потока хлоридов олова и магния, а также силана.

Исследованы структурные свойства, фазовый состав и рельеф поверхности эпитаксиальных слоев метастабильных α -Ga₂O₃, κ -Ga₂O₃ и α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃ при помощи рентгеновской дифракции, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопий и других методов.

Были сформированы различные типы контактов (Pt, Au, Pd и Pt/Ti) к метастабильным фазам Ga₂O₃. Отработана методика напыления и исследования островковых слоев каталитически активных металлов Pt и Pd на поверхности полиморфных структур Ga₂O₃.

Для сформированных образцов метастабильных фаз оксида галлия с контактами Pt, Au, Pd и Pt/Ti, а также с островковыми слоями Pt и Pd на поверхности, с различным уровнем легирования были проведены исследования вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик, частотных зависимостей емкости, временных зависимостей тока эпитаксиальных слоев, в атмосфере сухого азота, сухого и влажного чистого воздуха, в газовых смесях содержащих H₂, O₂, CO, CH₄, NO₂, NO, NH₃, а также пары ацетона, в широких концентрационных интервалах и в области температур нагрева образцов от комнатной до 550 °С.

На дифрактограммах слоев α -Ga₂O₃ на гладких сапфировых подложках присутствуют только рефлексы на $2\theta = 40.25^\circ$ и $2\theta = 87.05^\circ$, соответствующие (0006) и (0.0.0.12) отражениям α -Ga₂O₃. Результаты ω - 2θ сканирования свидетельствует о формировании качественной эпитаксиальной пленки Ga₂O₃ на гладких сапфировых подложках состоящей из чистой α -фазы с ориентацией (0001). Полуширина на полувысоте (FWHM) кривой качания наблюдаемых пиков для ассиметричного отражения составляла около 10 угловых минут. Спектры оптического пропускания показали, ширина оптической запрещенной зоны α -Ga₂O₃ составляет 5.06 эВ, что соответствует опубликованным результатам.

На дифрактограммах слоев Ga₂O₃, выращенных на PSS подложках, присутствовали рефлексы, соответствующие α -Ga₂O₃. Кроме дифракционных пиков α -Ga₂O₃ наблюдались характерные пики κ -Ga₂O₃ при 19.18° , 38.89° , 59.90° , 83.48° и 112.63° , соответствующие отражениям (0002), (0004), (0006), (0008) и (0.0.0.10), соответственно. Таким образом, исследуемые образцы состояли из смеси α и κ фаз с ориентацией (0001). Измерения спектров оптического пропускания структур подтвердили наличие узкозонной κ -Ga₂O₃ с шириной запрещенной зоны $E_g = 4.82$ эВ. При помощи сканирующей и просвечивающей электронных микроскопий было установлено, что α -фаза образует столбчатые структуры на вершине сапфирового конуса, а κ -фаза заполняет впадины между колоннами. Характерная треугольная огранка столбчатых структур указывает на то, что они состоят из α -Ga₂O₃ с тригональной симметрией. κ -Ga₂O₃ для многих образцов на PSS имеет зернистую, но с учетом результатов XRD, не поликристаллическую структуру. Размер зерен κ -Ga₂O₃ составлял 3.2–4.0 мкм.

Исследована зависимость электропроводящих свойств α -Ga₂O₃ и α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃ структур от уровня влажности окружающей среды в области температур 25–250 °С. Показано, что структуры с платиновыми контактами Pt/ α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃/Pt, характеризующиеся высокими током и чувствительностью к H₂, практически не проявляют реакции на изменение концентрации водяных паров. Структуры Pt/ α -Ga₂O₃/Pt и Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃/Ti/Pt напротив, характеризующиеся высоким сопротивлением и отсутствием чувствительности к H₂ при $T < 250$ °С, обладают значительной реакцией на изменение уровня влажности атмосферы. Повышение RH с 10 до 85 % при комнатной температуре приводит к росту тока образцов Pt/ α -Ga₂O₃/Pt на 2–3 порядка, а для образцов Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃/Ti/Pt на 4 порядка, в диапазоне U 5–150 В. Влияние влажности окружающей среды имеет обратимый характер и наиболее существенные изменения тока образцов наблюдаются при RH ≥ 60 %. С повышением температуры образцов с 25 до 100 °С эффект влияния водяных паров на электропроводность уменьшается и при $T > 100$ °С пропадает. Полученные результаты объясняются в рамках механизма Гротгусса, основанном на проводимости H⁺ в физадсорбированных слоях молекул H₂O и ионов OH⁻ на поверхности твердых тел. Образцы Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃/Ti/Pt, полученные на PSS подложке, в силу развитого рельефа поверхности и наличия дефектных областей на межфазных границах демонстрируют наибольшую чувствительность к влажности окружающей

среды и выглядят перспективными для создания сенсоров уровня влажности RH в атмосфере с низкими рабочими температурами.

Исследованы электропроводящие и газочувствительные свойства структур α -Ga₂O₃/к-Ga₂O₃, синтезированных методом HVPE на сапфировых подложках с профилированной поверхностью, при воздействии O₂ в интервалах концентраций от 2 до 100 % и температур нагрева от 25 до 220 °С. Показано, что варьирование уровня легирования донорной примесью позволяет изменять чувствительность структур к кислороду. Снижение концентрации примеси Sn в α -Ga₂O₃/к-Ga₂O₃ с $\sim 4 \times 10^{18}$ см⁻³ до $\sim 1.5 \times 10^{17}$ см⁻³ ведет к появлению значительной чувствительности к O₂ в интервале температур от 180 до 220 °С при низких значениях прикладываемого напряжения $U \leq 7.5$ В. Вольт-амперные характеристики структур α -Ga₂O₃/к-Ga₂O₃ с платиновыми контактами в среде сухого N₂ и газовой смеси N₂ + O₂ описываются моделью, протекания тока в MSM структурах на основе теории термоэлектронной эмиссии в диодном приближении при сопротивлении полупроводника превышающим сопротивление областей пространственного заряда на границе металл/полупроводник. Воздействие кислорода ведет к обратимому уменьшению тока структур α -Ga₂O₃/к-Ga₂O₃. Сенсорный эффект заключается в хемосорбции молекул кислорода на поверхности к-Ga₂O₃, которая согласно SEM имеет зернистую структуру. В результате этого возрастает энергетический барьер на границе зерен к-Ga₂O₃, ведущий к снижению тока. Исследованные структуры проявляли высокую чувствительность на относительно невысокие концентрации (0.745 %) H₂ и CO в области рабочих температур 180–220 °С и практически не реагировали на воздействие NO₂ и CH₄. Преимуществом полиморфных структур Ga₂O₃ для создания сенсоров кислорода является их чувствительность при относительно низких температурах в широком динамическом диапазоне концентраций O₂ от 2 до 100 %.

Исследованы электропроводящие свойства эпитаксиальных пленок к-Ga₂O₃ при воздействии газов H₂, NO₂, O₂ и CO в области температур нагрева образцов 400–550 °С. Образцы обладают поликристаллической структурой, представленной кристаллитами с размерами 200 – 600 нм. Для проведения измерений свойств образцов к-Ga₂O₃ на их поверхности были сформированы Pt контакты. В указанной области температур при воздействии H₂, NO₂, O₂ и CO, а также в атмосфере азота, ВАХ к-Ga₂O₃ являются линейными. Омическое поведение контактов обусловлено главным образом высокими температурами, при которых были проведены измерения. Воздействие восстановительными газами H₂ и CO на образцы к-Ga₂O₃ ведет к обратимому увеличению тока и их проводимости. Воздействие окислительными газами NO₂ и O₂ ведет к обратному эффекту. Максимальные значения отклика к-Ga₂O₃ наблюдались при T = 500 °С в случае воздействия H₂ и CO, T = 550 °С при воздействии NO₂ и T = 450 °С при воздействии O₂. Наиболее высокой чувствительностью образцы характеризуются к воздействию H₂ в области малых напряжений, $U \leq 7.9$ В. С дальнейшим повышением U высокая чувствительность наблюдалась при воздействии NO₂. С повышением прикладываемого напряжения к образцам их чувствительность к газам возрастает по степенному закону.

Времена отклика κ -Ga₂O₃ при воздействии всех газов меньше времен восстановления, что нехарактерно для газовых сенсоров на основе металлооксидных полупроводников. При адсорбции газовых молекул на поверхности κ -Ga₂O₃ в области температур 400–550 °С проявляются два процесса, медленный и быстрый. Быстрым процессом является хемосорбция газовых молекул, а медленным, вероятно, их взаимодействие с вакансиями кислорода. Выбранные температуры нагрева сенсоров слишком низки для активации десорбции молекул, которые взаимодействовали с полупроводником путем медленных процессов. Оценки показали, что дебаевская длина в образцах κ -Ga₂O₃ превышает размеры кристаллитов, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости в исследуемых структурах. Описана качественная модель сенсорного эффекта. При $T = 400\text{--}550$ °С кислород из воздуха хемосорбируется на поверхности κ -Ga₂O₃ в атомарной форме, захватывает электроны из зоны проводимости полупроводника и приводит к образованию в приповерхностной области образцов слоя обедненного носителями заряда, уменьшает проводимость и ток образцов. При появлении в газовой смеси или воздухе молекул восстановительных газов имеет место их взаимодействие с ранее хемосорбированным кислородом, приводящее к возвращению электронов полупроводнику и увеличивающее проводимость и ток κ -Ga₂O₃. Хемосорбция молекул NO₂ приводит к дальнейшему увеличению отрицательного заряда на поверхности образцов и снижает проводимость κ -Ga₂O₃. Установлена значительная роль примеси олова на газовую чувствительность κ -Ga₂O₃. Показано, что путем введения высокой концентрации примеси олова можно увеличить отклик структур κ -Ga₂O₃ на газы в области температур 25–500 °С.

Исследованы электропроводящие свойства высококачественных эпитаксиальных слоев α -Ga₂O₃:Sn на гладких сапфировых подложках с концентрацией доноров $10^{16}\text{--}10^{17}$ см⁻³ и платиновыми контактами при воздействии газов. Слои α -Ga₂O₃:Sn демонстрируют значительную чувствительность при воздействии водородом и угарным газом в атмосферах воздуха и азота в области температур 250 – 400 °С. Воздействие H₂ и CO приводило к обратимому увеличению тока структур Pt/ α -Ga₂O₃:Sn/Pt. Наиболее высокие значения отклика наблюдались при $T = 325$ °С и составляли 40.6 на воздействие 1 % H₂ в атмосфере сухого N₂ и 28.3 в атмосфере чистого сухого воздуха. Минимальная концентрация газа, используемая в эксперименте, составляла 0.005 % (50 ppm), и отклик на эту концентрацию H₂ был 0.53. Образцы характеризуются отсутствием дрейфа характеристик при многократном воздействии водородом. Наблюдаемый в структурах сенсорный эффект заключается в уменьшении потенциального барьера на границе Pt/ α -Ga₂O₃, ведущем к возрастанию тока. Установлено значительное влияние содержания кислорода в газовой смеси на чувствительность структур Pt/ α -Ga₂O₃:Sn/Pt к H₂.

Установлено, что для наблюдения высокой чувствительности метастабильных фаз Ga₂O₃ к газам в области низких температур, начиная с комнатных, необходимо присутствие двух фаз α -Ga₂O₃/ κ -Ga₂O₃ в слое полупроводника или высокая концентрация примеси олова в монофазных образцах. Концентрацией примеси задаются эффективные значения поверхностной плотности хемосорбированных

молекул кислорода, которые в свою очередь являются центрами адсорбции для восстановительных газов. Также механизм чувствительности метастабильных фаз Ga₂O₃ к газам определяется концентрацией электронов в полупроводнике. Наблюдаемая низкотемпературная чувствительность структур α-Ga₂O₃/κ-Ga₂O₃ к газам может быть обусловлена вкладом границы раздела метастабильных фаз Ga₂O₃.

Исследования электропроводящих свойств структур α-Ga₂O₃/κ-Ga₂O₃ с различными контактами (Pd, Pt и Au) в чистом сухом воздухе и в газовой смеси воздух + H₂ в области температур 25–450 °С показали, что наибольшую чувствительность к газу обеспечивает использование палладия в качестве контакта. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что палладий из всех выбранных металлов обладает наибольшей каталитической активностью при взаимодействии с H₂. Структуры с золотыми контактами не проявляют чувствительность к водороду, однако такие образцы, подвергнутые отжигу при температуре 400 °С, отличались чувствительностью к NO.

Установлено, что напыление островкового слоя металлов Pt и Pd на поверхность структур α-Ga₂O₃/κ-Ga₂O₃ вне контактов позволяет существенно повысить отклик структур на воздействие H₂ в области низких температур нагрева 50–150 °С. При помощи SEM и EDX исследований было установлено, что платина и палладий формируют кластеры на поверхности исследуемых образцов с размером до нескольких сотен нанометров. Эти кластеры преимущественно формируются на границе двух фаз у колончатой структуры α-Ga₂O₃. Увеличение времени напыления островковых слоев с 10 до 20 с приводит к возрастанию отношения площади островков к площади изображения с 4×10^{-5} до 4×10^{-4} . При дальнейшем повышении времени напыления до 30 с это отношение не изменяется. Ток образцов в чистом сухом воздухе сильно зависит от наличия добавок Pt и Pd и времени их напыления. При этом зависимость демонстрирует немонотонный характер. Было установлено, что наибольшее увеличение отклика на водород наблюдается для структур при времени напыления 10 с и подвергнутых отжигу при температуре 250 °С после напыления островков. Вероятно, в процессе отжига происходит формовка металлических кластеров. Времена отклика и восстановления с увеличением времени напыления снижаются. Для объяснения полученных, при воздействии водородом, результатов можно привлечь модели химической и электронной сенсibilизации, развитые для резистивных газовых сенсоров на основе металлооксидных полупроводников.