

Сведения о выполненных работах  
в период с 01.07.2021 г. по 30.06.2022 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

1. Проведены исследования зависимостей газочувствительных свойств пленок  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от концентрации донорной примеси (Nd) олова. Пленки метастабильных фаз  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены методом HVPE. Установлено, что структуры на основе пленок  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn с Pt контактами обладают высоким откликом на H<sub>2</sub>. Чувствительность исследованных структур к H<sub>2</sub> обусловлена главным образом модуляцией потенциального барьера на границе раздела Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, вызванной адсорбцией молекул газа. Показано, что изменения Nd позволяют варьировать отношение между сопротивлениями квазинейтрального объема полупроводника и областями пространственного заряда на гетерограницах Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Легирование оксида галлия Sn также приводит к появлению отрицательно заряженных поверхностных состояний на границе раздела Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, способных захватывать H<sup>+</sup> и значительно изменять высоту потенциального барьера.

В отличие от пленок  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пленки  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при одинаковой толщине и концентрации примеси Sn обладают чувствительностью к газам начиная с T = 30 °C. Наблюдаемый сенсорный эффект пленок  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлен хемосорбцией молекул H<sub>2</sub> на поверхности полупроводника и их взаимодействием с ранее хемосорбированным кислородом. Механизм влияния Nd заключается в варьировании отношения между объемной и поверхностной проводимостями пленки  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Установлено, что гетерофазные пленки  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрируют увеличение отклика на H<sub>2</sub> при снижении Nd с 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> до 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>. Снижение Nd приводит к усилению газовой чувствительности гетерофазных пленок за счет возрастания вклада изменений потенциального барьера на границе метастабильных фаз при воздействии газов.

2. Исследовано влияние облучения ионами Si<sup>+</sup> с дозами 8×10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> – 8×10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> и энергией 100 кэВ на структурные и газочувствительные свойства пленок  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Облучение пленок  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ионами Si<sup>+</sup> с дозой 8×10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> и энергией 100 кэВ с проведением последующего постимплантационного отжига при T = 400 °C в воздухе ведет к увеличению их отклика от 3 до 43 в интервале T = 250-400 °C. При дальнейшем повышении дозы облучения и T отжига имеет место снижение отклика на H<sub>2</sub>, времен отклика и восстановления. Облучение ионами Si<sup>+</sup> образцов  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет варьировать чувствительность структур к CO и NH<sub>3</sub>. Эффект возрастания отклика на H<sub>2</sub> при облучении  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ионами Si<sup>+</sup> с дозой 8×10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> мы объясняем увеличением

плотности центров адсорбции для молекул и атомов водорода на поверхности  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гетерогранице Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. При дальнейшем повышении дозы облучения Si<sup>+</sup>, возрастает дефектность поверхности полупроводника и снижается плотность центров адсорбции для молекул и атомов водорода на поверхности  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гетерогранице Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Высокая объемная проводимость пленок  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижает эффект влияния облучения Si<sup>+</sup> на газочувствительные свойства материала. Облучение Si<sup>+</sup> с малыми дозами при  $D = 8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  и  $8 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  независимо от условий отжига, приводит к слабому росту электропроводности образцов, и снижает их чувствительность к газам. И наоборот, облучение при  $D = 8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и  $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  приводит к снижению тока образцов на 1-2 порядка и увеличивает отклик на указанные газы. Облучение  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Si<sup>+</sup> является эффективным способом усиления газочувствительных свойств полупроводника. Механизмы сенсорного эффекта и влияния облучения Si<sup>+</sup> на газочувствительные свойства  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аналогичны вышеописанным для  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3. Исследованы электрофизические и газочувствительные свойства  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с тонким 120 нм слоем SnO<sub>x</sub> на поверхности, сформированным при помощи ВЧ магнетронного распыления. Высокий отклик структур  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>x</sub> на H<sub>2</sub> проявляется при  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  и превосходит отклик пленок  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$  на фиксированные значения концентрации H<sub>2</sub> в 200 раз. Пленка SnO<sub>x</sub> выступает в качестве рецептора, а пленка  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn – в качестве источника электронов для осуществления реакций при адсорбции газовых молекул на поверхности SnO<sub>x</sub>.

4. Исследована чувствительность пленок твердого раствора In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с толщиной 0.5 мкм, полученных методом HVPE, к H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>. Пленки In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладают высокой чувствительностью к газам H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO в интервале  $T = 30\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$  и к O<sub>2</sub> в интервале  $T=150\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Предложен механизм газовой чувствительности пленок. Преимуществом пленок твердого раствора In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является низкое базовое электросопротивление при относительно высокой газовой чувствительности.

5. Исследована чувствительность к H<sub>2</sub> тонких 150 нм пленок твердого раствора Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сформированных методом ВЧ магнетронного распыления. Полученные пленки характеризуются высокой неоднородностью свойств по пластине, что требует развитие используемого метода или эпитаксиального роста пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в будущем.

6. Исследована чувствительность к H<sub>2</sub> тонкопленочных двухслойных структур  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с Ti контактами. Сопротивление тонкопленочных структур при воздействии H<sub>2</sub> в интервале  $T = 250\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  возрастает, наблюдается отклик, характерный для металлооксидных полупроводников p-типа. Структуры  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> демонстрируют более высокий отклик на H<sub>2</sub> при одинаковых условия эксперимента в сравнении с откликами тонких пленок  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наблюдаемый отклик p-типа, вероятно, обусловлен внедрением атомов хрома в оксид галлия или

формированием соответствующего твердого раствора в системе оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ .

7. Отработаны режимы формирования омических Ti и Ti/Pt контактов к пленкам  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , полученных методом HVPE, пленкам  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , полученных методом ВЧ магнетронного распыления. Исследованы чувствительность этих пленок с омическими контактами к  $\text{H}_2$  в интервале  $T = 25\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ .

8. Сформирована ступенчатая гетероструктура  $\varepsilon(\kappa)\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SnO}_x$  с Pt контактами, при помощи ВЧ магнетронного напыления оксида олова и проведения последующей взрывной фотолитографии. ВАХ полученной структуры является нелинейной. Выпрямительное отношение при  $U = |12|$  В достигает  $1.4 \times 10^3$  при комнатной температуре. В интервале  $T = 25\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  гетероструктуры демонстрируют высокую чувствительность к  $\text{H}_2$ . При  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  и  $U = -0.25$  В отношение токов носителей заряда через структуру при воздействии  $10^4$  ppm  $\text{H}_2$  и в чистом воздухе составляет 140.

9. Показано, что травление пленок  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  в растворах КОН и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  является эффективным способом модификации их микрорельефа поверхности и газочувствительных свойств. Для образцов, подвергнутых травлению в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  наблюдалось возрастание отклика на  $\text{CO}$ , что вероятно связано с появлением специфических центров адсорбции для молекул этого газа на поверхности  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

10. Проведено моделирование процессов теплопереноса в программе расчёта и моделирования физических полей Elcut 6.6 для пленок оксида галлия, нанесенных на сапфировую подложку с Pt нагревателем с обратной стороны. Для обеспечения более однородного нагрева структур необходимо обеспечить однородный нагрев поверхности подложки, контактирующей с нагревателем. Для снижения инерционности тепловых процессов необходимо снижать толщину подложки, а для обеспечения высокой чувствительности, снижать толщину слоя.

11. Исследовано влияние геометрии контактов и оптического излучения с длиной волны  $\lambda = 254$  нм на чувствительность тонких 150 нм пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , напыленных методом ВЧ магнетронного распыления на 330 мкм подложки сапфира, к газам. Показано, что чувствительностью, сопротивлением и быстродействием газовых сенсоров на основе тонких пленок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  можно управлять варьированием топологии электродов, межэлектродным расстоянием и воздействием УФ.

Результаты проекта опубликованы в 3 статьях и 2 тезисах конференций, а также были представлены и направлены для участия на 4 конференциях, в том числе 3 международные.