

Сведения о выполненных работах
в период с 01.07.2023 г. по 30.06.2024 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 газочувствительных и структурных свойств тонких плёнок Ga₂O₃, нанесенных методом RFMS с последующим высокотемпературным отжигом при T = 900 °C и 1000 °C. Отработаны методика подготовки мишеней Ga₂O₃ и технология формирования тонких (150–200 nm) плёнок Ga₂O₃. Разработана топология сенсорных чипов, позволяющая функционировать сенсорам при рабочих температурах 600–900 °C, соответствующих работе λ-зондов. Установлено, что наиболее высокими откликами и высокой адгезией контактов характеризуются плёнки подвергнутые отжигу при T = 900 °C. Согласно результатам структурных исследований нелегированные тонкие плёнки Ga₂O₃ после отжига являются поликристаллическими и соответствуют моноклинной β-Ga₂O₃ фазе. Нелегированные тонкие плёнки β-Ga₂O₃ представляют интерес для разработки сенсоров NH₃. Высокая чувствительность к NH₃ в диапазоне T = 350–750 °C реализуется за счёт хемосорбции молекул газа на поверхности β-Ga₂O₃.

Установлено, что наиболее эффективным способом усиления газочувствительных свойств тонких плёнок Ga₂O₃ в условиях работы λ-зондов является формирование многослойных структур при помощи RFMS с последующим высокотемпературным отжигом. Разработана методика формирования тонких плёнок смесей оксидов путем послойного напыления при помощи RFMS компонентов смеси и последующего высокотемпературного отжига. Установлено, что наиболее привлекательными газочувствительными и электропроводящими свойствами отличаются структуры Ga₂O₃/SnO₂/Ga₂O₃, которые обладают высокой чувствительностью как к O₂ в интервале T = 600–900 °C, так и к другим газам в широком интервале T = 150–750 °C. Последующие исследования показали, что формирование пятислойных структур Ga₂O₃/SnO₂/Ga₂O₃/SnO₂/Ga₂O₃ позволяет добиться более высоких газочувствительных характеристик. Установлено, что наиболее высокой стабильностью характеристик отличаются пятислойные структуры подвергнутые отжигу при T = 900 °C. Для этих структур были проведены подробные исследования газочувствительных и структурных свойств. Результаты исследований свойств образцов в интервале T = 150–750 °C показали, что образцы обладают высокими откликами на воздействие H₂, NH₃ и CO. Значения максимального отклика S_{max} и температуры максимального отклика T_{max} при воздействии 1 vol. % H₂ составили 52.9 arb. un. и 550 °C, соответственно. S_{max} и T_{max} при воздействии 0.2 vol. % NH₃ - 25.0 arb. un. и 450 °C, соответственно. S_{max} и T_{max} при воздействии 0.2 vol. % CO - 122 arb. un. и 250 °C, соответственно. В интервале T = 600–900 °C отклики на указанные газы снижаются или отсутствуют, и в свою очередь отклик на

O₂ возрастает и при T_{max} = 800 °C достигает 5 arb. un. при воздействии 5 vol. % газа. Также при T = 800 °C образцы характеризуются низким базовым сопротивлением, порядка 10 kOhm. При температуре максимального отклика на O₂ образцы демонстрируют заметную чувствительность к компонентам выхлопных газов (ВГ), NO и CO, и слабую чувствительность к воздействию CO₂ и CH₄. В смеси газов, имитирующей ВГ при λ = 1, образцы проявляют высокую чувствительность к изменению концентрации O₂. На основе результатов структурных исследований разработан механизм высокой чувствительности пятислойных тонкоплёночных структур Ga₂O₃/SnO₂/Ga₂O₃/SnO₂/Ga₂O₃. Увеличение чувствительности плёнок к газам и снижение их базового сопротивления обусловлено взаимной диффузией атомов Ga и Sn при проведении отжига. Фазы Ga₂O₃ и SnO₂ сохраняются в плёнке, но при этом формируются зерна Ga₂O₃, легированные мелким донором Sn. Кроме этого, SnO₂ является сильным катализатором реакций, имеющих место на поверхности плёнки, что стимулирует диссоциацию газовых молекул на более активные осколки.

Установлено, что формирование гетерополиморфных плёнок, содержащих в своём составе κ(ε)-Ga₂O₃ и β-Ga₂O₃, является эффективным способом увеличения чувствительности плёнок Ga₂O₃ к газам в интервале T = 600–900 °C. Гетерополиморфные плёнки были сформированы при помощи отжига нелегированных плёнок κ(ε)-Ga₂O₃, выращенных методом HVPE, при температуре 1000 °C. После отжига наблюдалось увеличение отклика на O₂ в 12–15 раз. Гетерополиморфные плёнки характеризуются высокой стабильностью и воспроизводимостью результатов, и их использование целесообразно в качестве чувствительных элементов λ-зондов. Температура максимального отклика образцов соответствует 650 °C. При этом отклик на воздействие 5 vol. % O₂ составляет 6–9 arb. un. Стоит отметить, что базовое сопротивление при T = 650 °C составляет 20–70 kOhm. Образцы демонстрировали заметную чувствительность к воздействию остальными целевыми газами NO, CO₂ и CO, являющимися компонентами ВГ. Слабо реагировали на воздействие CH₄. Особенно высокие отклики были получены для низких концентраций NO. Также высокие значения отклика были достигнуты при воздействии CO₂. Несмотря на высокую чувствительность к некоторым компонентам ВГ в отдельности и на сопоставимые отклики на эти газы и O₂, образцы способны реагировать на изменение содержания O₂ в смеси, имитирующей ВГ при λ = 1. На основе исследований структурных свойств образцов был разработан механизм увеличения отклика плёнок κ(ε)-Ga₂O₃ после высокотемпературного отжига. В рамках этого механизма, в результате межполиморфных превращений формируется развитая поверхность плёнок, что приводит к возрастанию поверхностной плотности центров адсорбции для молекул O₂, и n-n гетеропереходы на границе различных полиморфов. Условия для протекания тока через гетерограницы зависят от состава газовой смеси.

Проведены исследования газочувствительных и структурных свойств плёнок Ga₂O₃, полученных методом PECVD. В процессе PECVD в поток прекурсоров добавлялся N₂, что позволяло снизить базовое сопротивление плёнок Ga₂O₃ и

увеличить их газовую чувствительность. Согласно структурным исследованиям плёнки являются поликристаллическими, содержат фазы β -Ga₂O₃ и GaN со структурой вюрцита, обладают развитым микрорельефом. Микрорельеф поверхности пленок представлен микро- и наноразмерными лентообразными кристаллитами. Содержание фазы GaN составляет 6.95 wt. %. Плёнки демонстрировали высокие отклики на воздействие H₂, O₂ и NH₃ с температурами максимальных откликов 600 °C, 700 °C и 350 °C, соответственно. Отклики плёнок Ga₂O₃ к 1 vol. % H₂, 40 vol. % O₂ и 1 vol. % NH₃ при этих температурах составляли 5 arb. un., 5.85 arb. un. и 4.35 arb. un., соответственно. Наиболее высоким быстродействием плёнки характеризовались при воздействии H₂ и O₂. Времена отклика и восстановления при воздействии H₂ составляли 7.6 s и 31.0 s, соответственно, а при воздействии O₂ – 9.0 s и 95.8 s, соответственно. Плёнки Ga₂O₃, полученные методом PECVD, представляют интерес для разработки быстродействующих высокотемпературных сенсоров H₂ и O₂, в том числе чувствительных элементов λ -зондов. Предложен механизм сенсорного эффекта плёнок Ga₂O₃, полученных методом PECVD. Чувствительность плёнок реализуется за счет хемосорбции газовых молекул на поверхности плёнок. Увеличение чувствительности в результате добавления N₂ в процессе PECVD объясняется несколькими факторами: формирование развитой поверхности; образование N-n гетеропереходов на границе кристаллитов β -Ga₂O₃/GaN.

Исследованы газочувствительные и структурные свойства тонких (30 nm) пленок TiO₂, нанесенных методом ALD. Наиболее высокие отклики плёнок на O₂ обеспечивались при температуре отжига 800 °C в Ar в течение 30 min. Согласно структурным исследованиям плёнки являются поликристаллическими и соответствуют анатазной фазе TiO₂. Поверхность плёнок отличается отсутствием развитого микрорельефа. Тонкие пленки ALD-TiO₂ демонстрируют высокую чувствительность к O₂ в динамическом диапазоне от 0.1 до 100 vol. % и к низким концентрациям H₂, NO₂. Наибольший отклик на 10 vol. % O₂, равный 41.5 arb. un., наблюдался при T = 500 °C. Времена отклика и восстановления в указанных условиях не превышали 30 s в диапазоне T = 600 - 700 °C, а при T = 500 °C составляли 51.5 s и 52.9 s, соответственно. Исследования чувствительности плёнок к компонентам ВГ вблизи $\lambda = 1$ при температуре максимального отклика на O₂ показали, что образцы обладают относительно высокой чувствительностью к воздействию H₂, NO и NO₂. Реакция на относительно высокие концентрации CO, CH₄ и CO₂ была незначительной или отсутствовала вовсе. Был предложен механизм, описывающий сенсорный эффект в тонких пленках ALD-TiO₂. Сопротивление пленок увеличивается за счет хемосорбции молекул кислорода на их поверхности, что уменьшает толщину канала проводимости между металлическими контактами. На основе анализа экспериментальных результатов высказано предположение, что на поверхности тонких пленок TiO₂ существует два типа адсорбционных центров для молекул O₂.