

Сведения о выполненных работах
в период с 01.07.2022 г. по 30.06.2023 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. Исследована возможность создания массочувствительных газовых сенсоров на основе плёнок $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$, полученных методом хлоридной газофазной эпитаксии. Была создана линия задержки, состоящая из двух платиновых встречно – штырьевых преобразователей на поверхности плёнок $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Для полученных структур удалось наблюдать задержку сигнала на частоте 1 ГГц. Ожидаемый резонанс в полосе частот 1–3 ГГц не удалось наблюдать из-за особенностей микрорельефа поверхности плёнок $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

2. Проведены исследования электропроводящих и газочувствительных свойств структур на основе плёнок $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, смеси оксидов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (IGO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO)/ $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с целью выявления наиболее подходящих сенсоров для проведения водородного дыхательного теста. Структуры были подвержены воздействию высокой влажности, H_2 , O_2 , CO_2 и газовых смесей, соответствующих выдыхаемым смесям здоровых людей и страдающих лактазной недостаточностью в интервале $T = 50\text{--}450$ °С. Плёнки $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ и IGO были получены методом хлоридной газофазной эпитаксии. Тонкие пленки ITO были получены методом магнетронного распыления. Наиболее высокую стабильность характеристик при воздействии смесей, соответствующих выдыхаемым, слабую чувствительность к влажности и относительно высокую чувствительность к низким концентрациям H_2 (100 ppm) показали структуры ITO/ $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$, которые целесообразно выбрать в качестве сенсоров для проведения водородного дыхательного теста.

3. Проведены исследования структурных и газочувствительных свойств пленок ITO, нанесенных на поверхность сапфира и $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Пленки ITO на $\kappa(\epsilon)\text{-Ga}_2\text{O}_3$, по сравнению с пленками на сапфире, имеют более развитую поверхность, представленную зернами с диаметром 30–40 нм. Газовая чувствительность плёнок ITO, реализуемая за счет обратимой хемосорбции молекул газов, определяется преимущественно In_2O_3 .

4. Отработан алгоритм формирования контактов к плёнкам Ga_2O_3 и IGO, а также нагревателя с обратной стороны подложки, при помощи фотолитографии для разработки сенсорных чипов.

5. Разработаны прототипы газовых сенсоров на основе плёнок $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ и IGO, полученных методом хлоридной газофазной эпитаксии, в корпусированном варианте.

Разработан сенсорный модуль на основе сенсоров в корпусах ТО-8 и платформы Arduino UNO с микроконтроллером Atmega328P, и стенд для проведения водородного дыхательного теста.

6. Проведены исследования влияния влажности и долговременных испытаний на газочувствительные свойства пленок IGO с содержанием Ga 10 ат. %. Показано, что наиболее значительное уменьшение отклика наблюдалось при повышении RH с 0 до 8 %. В интервале RH = 33.5 – 90 % отклик изменялся незначительно. Предложен механизм влияния влажности на чувствительность плёнок IGO к H₂. Показано, что удвоение содержания Ga позволяет снизить эффект влияния влажности, однако при этом максимум чувствительности плёнок к газам смещается в область T выше 500–550 °C.

Предложен механизм дрейфа газочувствительных характеристик плёнок IGO при воздействии газов, основанный на увеличении концентрации вакансий кислорода в пленках при взаимодействии газовых молекул с решеточными атомами кислорода на поверхности.

7. Исследованы структурные, электропроводящие и газочувствительные свойства поликристаллических пленок c-In₂O₃ толщиной 0.5 мкм, полученных методом хлоридной газофазной эпитаксии, при воздействии H₂, NH₃, O₂ и CO в интервале температур 30–550 °C. Пленки c-In₂O₃ отличались высокой стабильностью при многократном воздействии газов. Наибольшая газовая чувствительность наблюдалась при воздействии NH₃. Максимальный отклик был получен при температуре 400 °C и составил 33.3 отн.ед. при воздействии 1000 ppm NH₃. Предложен механизм газовой чувствительности пленок c-In₂O₃.

8. Исследовано влияние межэлектродного расстояния на газочувствительные свойства нелегированных пленок κ(ε)-Ga₂O₃, полученных методом хлоридной газофазной эпитаксии. Наиболее высокими откликами на H₂, O₂ и NH₃ и наименьшими временами отклика характеризовались структуры с межэлектродным расстоянием 30 мкм. Созданы матричные элементы на основе тонких плёнок β-Ga₂O₃, состоящие из 16 чувствительных элементов. Каждый элемент в отдельности в матрице обладает чувствительностью к газам (H₂, O₂ и NH₃) и воздействию излучением при λ = 254 нм. Был выявлен эффект влияния положения элемента в матрице на его газочувствительные и фотоэлектрические свойства.

9. Исследованы структурные, электропроводящие и газочувствительные свойства n-N гетероструктур SnO₂/κ(ε)-Ga₂O₃:Sn. Слои κ(ε)-Ga₂O₃:Sn и SnO₂ были получены методами хлоридной газофазной эпитаксии и высокочастотного магнетронного напыления, соответственно. Проведены исследования структурных свойств полученных структур. Воздействие H₂ приводит к увеличению электрического тока и емкости гетероструктур SnO₂/κ(ε)-Ga₂O₃:Sn. Точковый отклик гетероструктур на H₂ значительно превышает емкостной. Отклик и быстроедействие SnO₂/κ(ε)-Ga₂O₃:Sn структур при воздействии H₂ превосходит значения этих характеристик для пленок κ(ε)-Ga₂O₃ и SnO₂ в интервале температур 75–175 °C.

Гетероструктуры демонстрировали низкий отклик на CO, NH₃ и CH₄, и высокий отклик на низкие концентрации NO₂. При температуре 125 °С для гетероструктур SnO₂/κ(ε)-Ga₂O₃:Sn токовый отклик на 10⁴ ppm H₂ составлял 29.9–46.9 отн.ед. и 3.7 отн.ед. на 100 ppm NO₂. Предложен механизм сенсорного эффекта для гетероструктур SnO₂/κ(ε)-Ga₂O₃:Sn.

10. Исследовано влияния облучения ионами Fe⁺ на электропроводящие и газочувствительные свойства пленок α-, β- и κ(ε)-Ga₂O₃. Пленки α- и κ(ε)-Ga₂O₃ были подвергнуты облучению ионами Fe⁺ с энергией E = 100 кэВ и дозами D = 10¹³ см⁻², 10¹⁴ см⁻² и 10¹⁵ см⁻² при помощи ускорителя тяжелых ионов DC-60. Облучение ионами Fe⁺ с последующим отжигом при 600 °С практически не влияет на сопротивление пленок α-Ga₂O₃, однако ведет к снижению откликов на H₂. Облучение κ(ε)-Ga₂O₃ ионами Fe⁺ ведет к резкому снижению сопротивления пленок. Облученные пленки демонстрируют чувствительность к H₂ в интервале T = 25–550 °С. При этом наиболее высокие отклики наблюдались при T = 100 °С и D = 10¹³ см⁻². Тонкие пленки β-Ga₂O₃ были подвергнуты облучению ионами Fe⁺ с E = 100 кэВ и D = 10¹⁴ см⁻². После облучения тонкие пленки β-Ga₂O₃ были подвергнуты отжигу при T = 900 °С в течение 180 мин в воздухе. Сопротивление тонких пленок β-Ga₂O₃ слабо изменяется при облучении ионами Fe⁺. Однако отклик облученных пленок на H₂ в интервале T = 500–750 °С выше отклика контрольных образцов. При этом наблюдается инверсия знака отклика в зависимости от концентрации H₂. Предполагается, что в пленках β- и κ(ε)-Ga₂O₃ при облучении ионами Fe⁺ формируется фаза оксида железа, обладающего меньшей шириной запрещенной зоны.

11. Исследованы структурные и газочувствительные свойства тонких пленок β-Ga₂O₃, напыленных на сапфир методом высокочастотного магнетронного распыления мишени Ga₂O₃ при температуре подложки 650 °С. Установлено, что в сравнении с пленками, которые были нанесены при комнатной температуре и затем подвергнуты высокотемпературному отжигу, отклик на H₂ возрос в 5–10 раз. Такое изменение отклика вызвано изменениями микроструктуры поверхности пленок β-Ga₂O₃.

12. Исследованы электропроводящие и газочувствительные свойства пленок β-Ga₂O₃, полученных ионно-лучевым осаждением методом распыления (IBSD) мишени из прессованного порошка Ga₂O₃ на сапфировые подложки. Установлено влияние температуры подложки и последующего отжига на электропроводящие и газочувствительные свойства пленок β-Ga₂O₃.

При выполнении третьего этапа результаты проекта опубликованы в 3 статьях и 3 тезисах конференций, а также были представлены и направлены для участия на 6 конференциях, в том числе 2 – международные.