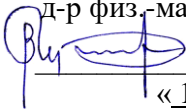


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)  
Радиофизический факультет  
Кафедра полупроводниковой электроники (КПЭ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК  
Руководитель ООП

д-р физ.-мат. наук, профессор  
  
В.П. Гермогенов  
«19» июня 2020 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

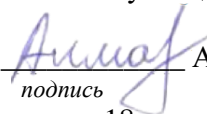
**ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ СТРУКТУР ОКСИДА  
ГАЛЛИЯ К ВОДОРОДУ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ОТ КОМНАТНОЙ ДО 200 °С**

по основной образовательной программе подготовки бакалавров  
направление подготовки  
03.03.03. – Радиофизика

Яковлев Никита Николаевич

Руководитель ВКР

к.ф.м.н.

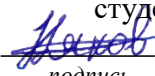
  
А.В. Алмаев

подпись

«18» июня 2020 г.

Автор работы

студент группы №763

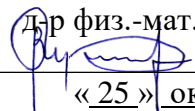
  
Н.Н. Яковлев

подпись

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)  
Радиофизический факультет  
Кафедра полупроводниковой электроники (КПЭ)

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ООП

д-р физ.-мат. наук, профессор  
 В.П. Гермогенов  
« 25 » октября 2019 г.

**ЗАДАНИЕ**

по подготовке ВКР бакалавра  
студенту Яковлеву Никите Николаевичу группы № 763

1. Тема ВКР: Исследование чувствительности полиморфных структур оксида галлия к водороду в области температур от комнатной до 200 °С.

2. Срок сдачи студентом выполненной ВКР:

- а) на кафедре 19.06.2020,  
б) в ГЭК 25.06.2020

3. Краткое содержание работы:

1. Исследование влияния  $H_2$  в широком диапазоне изменения его концентрации на вольтамперные-характеристики полиморфных структур оксида галлия и на временные зависимости тока при фиксированном электрическом напряжении.
2. Исследование влияния температуры нагрева на чувствительные свойства полиморфных структур оксида галлия при воздействии  $H_2$ .
3. Исследование влияния фиксированных концентраций других газов ( $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$  и  $NO$ ) и высокой влажности на вольтамперные-характеристики полиморфных структур оксида галлия и на временные зависимости тока при фиксированном электрическом напряжении.

4. Календарный график выполнения ВКР:

- |                                  |                       |
|----------------------------------|-----------------------|
| а) изучение литературы           | 19.09.2019–20.12.2019 |
| б) проведение эксперимента       | 19.09.2019–01.05.2020 |
| в) анализ результатов            | 01.04.2020–15.05.2020 |
| г) написание ВКР                 | 15.05.2020–01.06.2020 |
| д) подготовка презентации работы | (01–12).06.2020       |

5. Дата выдачи задания « 29 » октября 2019 г.

Руководитель ВКР –  
кандидат физ.-мат. наук,  
зав. лаб.



Алмаев А.В.

Задание принял к исполнению



Яковлев Н.Н.

## РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа 31 страница, 18 рисунков, 4 таблиц, 10 формул, 26 использованный источник.

ПОЛИМОРФНЫЕ СТРУКТУРЫ, ОКСИД ГАЛЛИЯ,  $\alpha$ - И  $\varepsilon$ -ФАЗЫ, ДИОД С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ, ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

Целью лабораторной работы является исследование чувствительности полиморфных структур оксида галлия к водороду в области температур от комнатной до 200 °С.

В ходе работы был проведен обзор литературы по основам работы сенсоров на примере  $\beta$ -фазы оксида галлия, рассмотрены принципы работы газовых сенсоров на основе структур с гетеропереходами. Кроме того, в литературном обзоре было рассмотрено как обстоят дела с применением  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ -фаз и их полиморфных структур в качестве детекторов и газовых сенсоров. Из литературного обзора можно сделать вывод, что на данный момент в литературе отсутствуют исследования газовой чувствительности, селективности и влияние влажности на свойства структур на основе  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В оригинальной части работы описана методика проведения исследований, технология изготовления полиморфных структур, экспериментальные данные, их обсуждение и выводы по итогу проведенной работы.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1.2 Газовые сенсоры на основе структур с гетеропереходами.....	9
1.3 Свойства $\alpha$ - и $\epsilon$ - фаз $\text{Ga}_2\text{O}_3$ и приборы на их основе.....	11
1.4 Выводы по литературному обзору .....	13
2 Технология изготовления полиморфных структур на основе $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и структурные исследования. ....	14
2.1 Методика эксперимента. ....	14
2.2 Структура полиморфных структур $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . ....	16
3. Исследование газочувствительных свойств структур $\text{Me}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}$ при воздействии водорода. ....	18
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	29
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:.....	30

## ВВЕДЕНИЕ

На данный момент оксид галлия набирает популярность в полупроводниковой электронике. На его основе разрабатываются такие приборы как солнечно слепые детекторы, элементы гибкой электроники и НЕМТ транзисторы.

Исследовано влияние водорода на электрофизические и газочувствительные свойства полиморфной структуры  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Структуры были сформированы на профилированной сапфировой подложке методом хлоридной газофазной эпитаксии, в плоскости перпендикулярной подложке. Данные структуры проявляют чувствительность к водороду, которая начинается уже при комнатной температуре. Изменение тока через структуру под влиянием водорода зависит от температуры нагрева структур, величины и знака приложенного напряжения и носит обратимый характер. В работе было показано, что альфа фаза оксида галлия демонстрирует диэлектрические свойства, и ее контакт с платиной не проявляет чувствительности к воздействию водородом. По сути, при воздействии водорода рассматривается структура Pt/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt, т.е. структуру металл/полупроводник/металл (М/П/М). ВАХ М/П/М структур при образовании на границе металла и полупроводника слоя Шоттки хорошо описывается моделью двойных диодов с барьером Шоттки, включенных на встречу друг к другу. Данные структуры проявляют высокую селективность при малых напряжениях смещения, чувствительность к изменению влажности проявляется только при комнатной температуре.

## 1.1 Резистивные газовые сенсоры на основе $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В основе работы резистивных металлооксидных газовых сенсоров лежит явление обратимой адсорбции молекул газа из внешней среды на поверхность твердого тела. Выделяют химическую и физическую адсорбции. Химическая адсорбция или хемосорбция приводит к изменению электрического состояния поверхности полупроводника, в результате этого меняется его сопротивление. Этот вид адсорбции обуславливает чувствительность резистивных газовых сенсоров. Физическая адсорбция молекул газов на поверхности резистивных газовых сенсоров происходит при низких рабочих температурах нагрева датчиков и не приводит к изменению их сопротивления. Процесс, обратный адсорбции газовых молекул на поверхность полупроводника, называется десорбцией.

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет пять различных политипов, а именно: ромбоэдрическая  $\alpha$ -фаза, моноклинная  $\beta$ -фаза, дефектная шпинель  $\gamma$ -фаза, кубическая  $\delta$ -фаза и орторомбическая  $\epsilon$ -фаза.  $\alpha$ -фаза оксида галлия обладает шириной запрещенной зоны не менее 5.3 эВ и является стабильной при высоких давлениях. В данной работе будет описана работа газовых сенсоров на основе полиморфных структур оксида галлия.  $\beta$  – фаза Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является стабильной при нормальных условиях и высоких температурах, и на ее основе разработано множество газовых сенсоров, которые могут детектировать различные газы. Поэтому обзор газовой чувствительности Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следует начать с рассмотрения  $\beta$  – фазы.

Проводимость  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от давления кислорода в камере при росте монокристалла [1]. Стехиометрический, нелегированный  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает диэлектрическими свойствами, в полупроводник n-типа он превращается, в результате появления вакансий кислорода в процессе роста при уменьшении парциального давления кислорода [2]. Дефицит кислорода представляет собой донороподобное легирование и уже нестехиометрический  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приобретает высокотемпературную проводимость.

Недавно авторы работы [3] поставили под сомнение эту гипотезу, что проводимость n-типа  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлена дефицитом кислорода. Сообщается, что проводимость не может быть отнесена к вакансиям кислорода из-за их глубоких донорных уровней. Проводимость  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть связана с легированием, таким как примесь водорода. Можно сделать вывод, что непреднамеренное донорное легирование неизбежно в результате роста, и это способствует наблюдению электрической проводимости [4]. Преднамеренное легирование, с другой стороны, является хорошо известным методом улучшения электрических свойств оксидных полупроводников. В работах [5-7] увеличение проводимости и концентрации электронов добиваются путем легирования  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> атомами Si, Sn, Zn и т. д. Также в работе [7] отмечается, что легирование не только увеличивает проводимость  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но и улучшает

газочувствительные характеристики. Метод получения чувствительного слоя полупроводникового газового сенсора влияет на его чувствительные свойства, так при использовании разных методов получения чувствительного слоя может проявляться чувствительность как к окислительным, так и к восстановительным газам.

Молекулы  $O_2$  хемосорбируются на поверхности полупроводникового оксида, захватывая электроны из зоны проводимости, и на поверхности накапливаются ионы кислорода, которые в зависимости от температуры делятся на следующие типы:  $O_2^-$  ионы преобладают при температуре до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $O^-$  ионы до температуры  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и  $O^{2-}$  дважды ионизованные ионы до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Захват электронов хемосорбированным кислородом приводит к образованию области пространственного заряда (ОПЗ), области обедненной носителями заряда (рисунке 1), ширина этой области зависит от свойств материала [8].

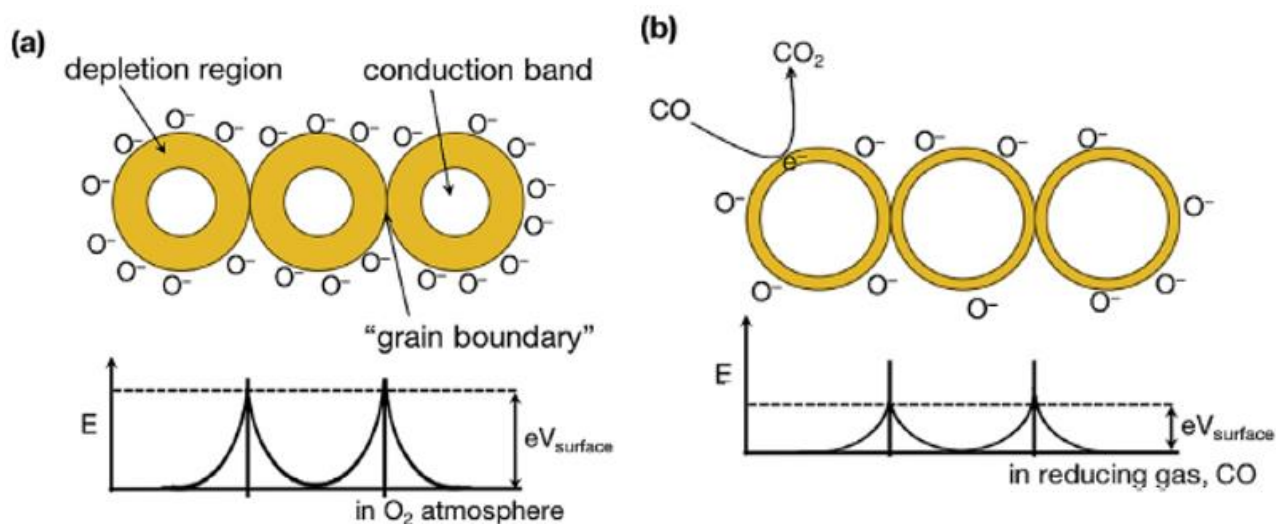
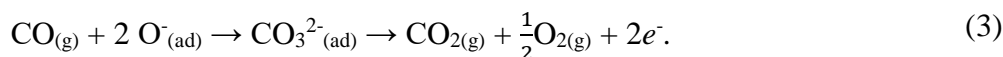
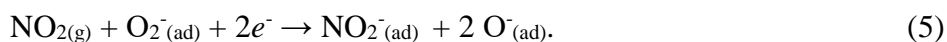


Рисунок 1 – (а) изгиб зон и высота барьера в атмосфере чистого воздуха, (б) изгиб зон и высота барьера при воздействии восстановительного газа [8].

Как видно из рисунка 1, в атмосфере чистого воздуха ионы кислорода садятся на поверхность сенсора, что приводит к образованию ОПЗ. При воздействии восстановительного газа, молекулы газа взаимодействуют с ионами кислорода, что приводит к уменьшению ОПЗ, так как электроны возвращаются в зону проводимости, что приводит к возрастанию проводимости полупроводникового резистивного сенсора. Механизмы взаимодействия восстановительных газов с поверхностью полупроводникового газового сенсора:



В случае окислительного газа, такого как  $\text{NO}_2$ , при взаимодействии газа с поверхностью сенсоров еще больше электронов уходит из зоны проводимости, ОПЗ увеличивается и проводимость сенсора падает. Механизмы взаимодействия окислительных газов с поверхностью сенсора:



В уравнениях (1) – (5):  $\text{CO}_{(\text{g})}$ ,  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ,  $\text{O}_{2(\text{g})}$ ,  $\text{NO}_{2(\text{g})}$  – молекулы газа,  $\text{O}_{2(\text{ad})}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}(\text{ad})$ ,  $\text{O}^-(\text{ad})$ ,  $\text{NO}_{2(\text{ad})}^-$  – адсорбированные на поверхности сенсора ионы,  $e^-$  – электрон, обладающий достаточной энергией для преодоления барьера.

Сенсоры кислорода, работающие в интервале высоких температур от 700 до 1100 °С, проявляют селективные свойства из-за невозможности хемосорбции других газовых молекул на поверхность сенсора. Работа сенсоров основана на изменении концентрации вакансий кислорода:



где  $\text{O}_0$  – решеточный кислород;  $V_0$  – вакансии кислорода,  $p = 1$  если у нас вакансия с одним зарядом,  $p=2$ , если вакансия с двумя положительными зарядами.

В таблице 1 представлены виды сенсоров на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  для детектирования восстановительных и окислительных газов.

Таблица 1 – Разновидности газовых датчиков на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Вид сенсора	Способ получения	Рабочая температура	Отклик и концентрация газа	Время отклика	Источник
Тонкие пленки Поликристалл $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Магнетронное напыление	850-1000 °С	$\text{O}_2$ 4 (10 об.%)	10 с	[9]
Нанотрубки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Осаждение из водного раствора	400-600 °С	$\text{CO}$ 2(20 ppm)	120-400 с	[10]
Нанопроволки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Осаждение и паровой фазы	300-400°С	$\text{H}_2$ 5,3 (200 ppm)	58-90 с	[11]
Тонкие пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Распылительный пиролиз	RT - 50°С	$\text{NH}_3$ 332.5(50ppm)	40-60 с	[12]
Нанотрубки $\text{ZnO}/ \text{Ga}_2\text{O}_3$	Термическое испарение	300-400°С	$\text{NO}_2$ 327(100 ppm)	600-700 с	[13]



Вид сенсора	Способ получения	Рабочая температура	Отклик и концентрация на газ	Время отклика	Источник
Композит Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Совместное осаждение компонентов	400-500°C	CH <sub>4</sub> 38(1 об.%)	17-20 с	[14]
Композит Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Совместное осаждение компонентов	300-400°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 67(300ppm)	13-20 с	[14]

По представленным в таблице 1 данным можно сделать вывод о том, что резистивные газовые сенсоры на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют отклик как на восстановительные газы, такие как H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, так и на окислительные: O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>. Также почти все образцы характеризуются высокой рабочей температурой от 300 до 1000 °C, а весь интервал рабочих температур может изменяться от комнатной (RT) до 1000 °C.

## 1.2 Газовые сенсоры на основе структур с гетеропереходами.

Помимо резистивных сенсоров, также широко применяются газовые сенсоры на основе структур с гетеропереходом, к которым относится полиморфная структура  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На основе таких структур можно получить газовые сенсоры с откликом на водород в пределах 100 ppb и низким энергопотреблением.

Системы с гетеропереходами состоят из двух и более слоев, различающихся электронными свойствами. Можно выделить следующие виды систем с гетеропереходами: МДП-структуры, диоды Шоттки и системы полупроводник/полупроводник.

Газовая чувствительность МДП-структур вызвана изменением работы выхода электрона из металла в процессе адсорбции молекул газа на границе раздела металл/диэлектрик. В качестве металлического слоя используют каталитически активные металлы, такие как платина или палладий. Адсорбция атомов детектируемого газа на поверхности металла и на границе металл/диэлектрик приводит к образованию дипольного слоя, что приводит к изменению работы выхода из металла. Регистрация изменения работы выхода может быть определена методом Кельвина из вольт-фарадных характеристик, определив величину  $\Delta U$  и рассчитав изменение работы выхода. На основе нарастания сенсорного сигнала, было предположено [15], что одновременно существуют два типа адсорбционных центров на металлической и оксидной стороне, которая в данном случае является диэлектриком. Таким образом электрический отклик может возникать, даже если концентрация водорода очень мала, на уровне ppb в атмосфере инертного газа [16].

Газовая чувствительность диодов Шоттки на основе металлоксидных полупроводников, как и МДП-структур, основана на изменении работы выхода электрона из металла, в качестве которого также применяют каталитически активные металлы. Адсорбция газовых молекул приводит к изменению емкости гетероконтакта и сдвигу вольт-фарадной характеристики на величину  $\Delta U$ . Авторы [17] связывают механизм газовой чувствительности с хемосорбцией молекул кислорода на гетерогранице и формирование двойного электрического слоя из отрицательно заряженных ионов кислорода и положительно заряженных ионов приповерхностной области. При взаимодействии с газом концентрация хемосорбированного кислорода меняется, что приводит к сдвигу вольт-фарадной характеристики на величину  $\Delta U$ . Механизм газовой чувствительности для диодов Шоттки, изготовленных на основе традиционных полупроводников (Si, Ge, GaAs и тд.) отличается от механизма чувствительности диодов Шоттки на основе металлоксидных полупроводников. В случае традиционных полупроводников меняются условия на гетероконтакте, а для металлоксидных полупроводников прибавляется эффект хемосорбированного кислорода [17].

В работах [18-19] представлены газовые датчики на основе структур Pt/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC для детектирования водорода. Работа данного датчика основана на диссоциации молекул водорода на каталитической поверхности платины и диффузии атомов водорода через металл на гетерограницу  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC, где появляется дипольный слой, вызывающий изменения вольт-амперных характеристик (ВАХ). В качестве отклика используется изменение напряжения смещения при постоянном токе смещения 1мА, как показано на рисунке 2.

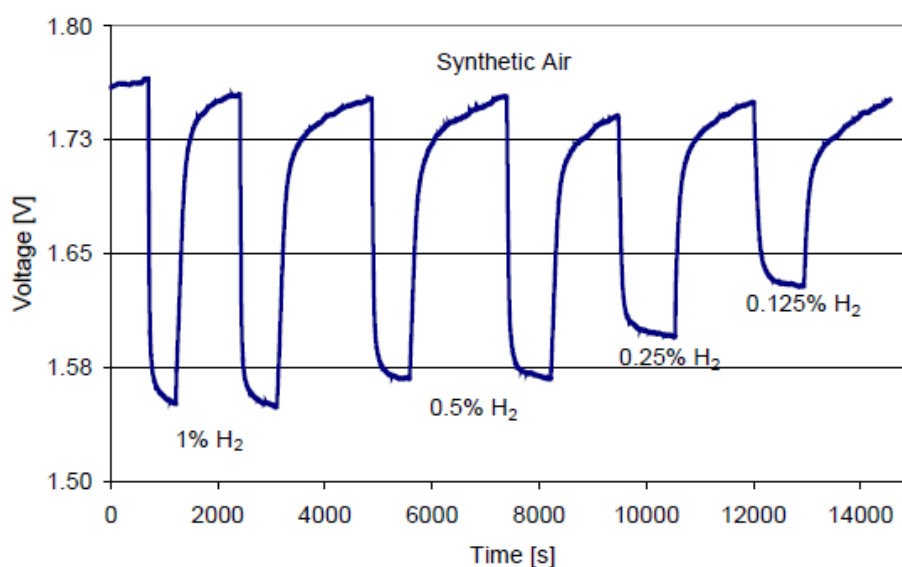


Рисунок 2 – Временная зависимость изменения напряжения смещения при подаче разных концентраций водорода [15].

Датчик, временная зависимость которого представлена на рисунке 2, отличается стабильной работой и высокой повторяемостью результатов при рабочей температуре 310 °С. Недостатком данного датчика является высокое время отклика, порядка 500 секунд.

Гетероструктуры полупроводник/полупроводник имеют большой интерес для создания газочувствительных устройств на их основе [16], но механизм газовой чувствительности в них более сложный, чем в барьерных структурах, описанных выше. Большинство таких гетероструктур для детектирования газа выполняется на основе металлооксидных полупроводников и могут содержать слои как одного типа проводимости, так и различного. Предложены два основных механизма газовой чувствительности: образование дипольного слоя на границе и изменение концентрации носителей заряда в одном из слоев [20]. В данной работе рассматривают гетероконтакт двух полупроводников  $S_1$  и  $S_2$ , полупроводник  $S_1$  чувствительный к газовой смеси и является мембраной, обеспечивающей диффузию газовых молекул. Адсорбция и последующая диффузия газовых молекул приводит к изменению концентрации носителей заряда и, соответственно, к изменению положения уровня Ферми в полупроводнике  $S_1$ , либо к образованию дипольного слоя на гетерогранице, что влечет изменения высоты барьера на гетерогранице. На газовую чувствительность будут влиять концентрация носителей заряда и толщина слоя полупроводника  $S_1$ .

### 1.3 Свойства $\alpha$ - и $\epsilon$ - фаз $\text{Ga}_2\text{O}_3$ и приборы на их основе

На данный момент в литературе нет упоминаний о газовых сенсорах на основе полиморфных структур  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . В этом разделе кратко описаны свойства  $\alpha$ - и  $\epsilon$ - фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и приборы, созданные на их основе.

$\alpha$ -фаза оксида галлия обладает шириной запрещенной зоны не менее 5.3 эВ и является стабильной при высоких давлениях. Имеются упоминания о разработке прототипов диодов с барьером Шоттки и УФ-детекторов на основе этой фазы. Ширина запрещенной зоны  $\epsilon$ - фазы не превышает 4.8 эВ и считается второй по стабильности фазой  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  после  $\beta$ -фазы. Также, уже известно, что данный политип оксида обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Вектор поляризации  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на порядок больше, чем у GaN.  $\epsilon$ - и  $\alpha$ -фазы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  являются термодинамически нестабильными при высоких температурах и поэтому не могут быть получены путем обычного роста кристаллов. В работе [21] описан процесс роста полиморфной структуры на основе  $\alpha$ - и  $\epsilon$ - фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  методом хлоридной газофазной эпитаксии. В таблице 2 представлены приборы на  $\alpha$ - и  $\epsilon$ - фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2 – Приборы и сенсоры на основе  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ - фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Материал	Способ получения	Применение	Достоинства	Источник
$\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Осаждение из газообразной фазы	Солнечно слепые детекторы	Диапазон 310-200 нм	[22]
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/$ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Импульсное лазерное осаждение	Солнечно слепые детекторы	Чувствительность 12 А/Вт	[23]
$\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Химическое осаждение	Гибкая электроника	Сигнетоэлектрические гибкие тонкие пленки	[24]
$\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$		HEMT-транзисторы	Высокая подвижность электронов	[25]

Как видно из таблицы 2 на данный момент в литературе отсутствуют исследования газовой чувствительности, селективности и влияние влажности на свойства структур на основе  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . В основном на основе  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  изготавливают солнечно слепые детекторы.

## 1.4 Выводы по литературному обзору

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1.  $\beta$  – фаза  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  является стабильной при нормальных условиях и высокой температуре и наиболее изученной из 5 полиморфов оксида галлия, в том числе и в качестве чувствительного слоя для газовых сенсоров. Однако недостатком таких сенсоров является высокая температура работы, до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  или низкое быстродействие при низких рабочих температурах.
2. Газовые сенсоры на основе структур с гетеропереходом могут составить конкуренцию резистивным сенсорам в детектировании водорода. За счет наличия двух типов адсорбционных центров удастся получить отклик на воздействие водорода на уровне *ppb* в атмосфере инертного газа.
3. Метод хлоридной газофазной эпитаксии является перспективным методом получения полиморфных структур  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Структуры на основе  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ - фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  широко применяются для создания солнечно слепых детекторов.
4. На данный момент в литературе отсутствуют исследования газовой чувствительности, селективности и влияния влажности на свойства структур на основе  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, целью бакалаврской работы является исследование чувствительности полиморфных структур оксида галлия к водороду в области температур от комнатной до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику проведения эксперимента и собрать измерительную камеру с нагревательным столиком для измерения временных зависимостей тока и ВАХ при воздействии различных газов в диапазоне температур от комнатной до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .
2. Сформировать Pt и Ti/Pt контакты на поверхности полиморфных структур оксида галлия.
3. Исследовать влияние водорода, температуры нагрева и высокой влажности на ВАХ, временные зависимости тока и газочувствительные характеристики полиморфных структур оксида галлия.
4. Оценить селективность и чувствительность свойств полиморфных структур оксида галлия на воздействие фиксированных концентраций других газов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ).
5. Установить влияние металла контактов на газовую чувствительности полиморфных структур оксида галлия.
6. Установить механизмы чувствительности полиморфных структур  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  к водороду.

## 2 Технология изготовления полиморфных структур на основе $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и структурные исследования.

### 2.1 Методика эксперимента.

Полиморфные структуры  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  были выращены методом хлоридной газофазной эпитаксии (HVPE) фирмой ООО «Совершенные кристаллы». В качестве подложек использовались пластины сапфира с профилированной поверхностью с ориентацией (0001) и толщиной 380 – 430 мкм (рисунок 3). Поверхность структурированных пластин представлена конусами одинакового размера, расположенных в шахматном порядке. Образцы  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  были легированы оловом, концентрация электронов в них составляла от  $10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

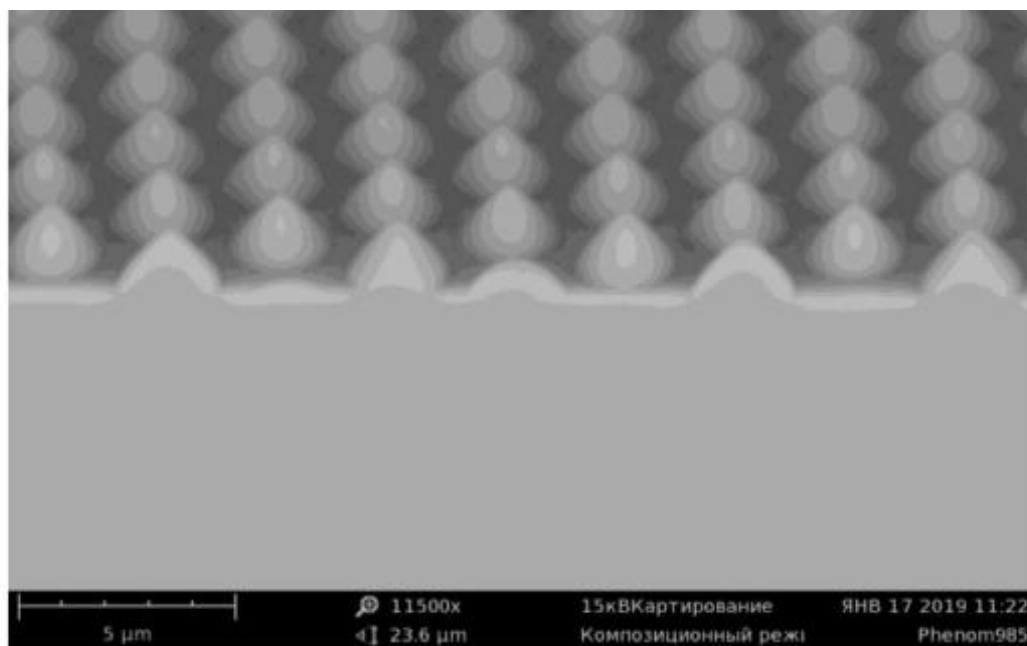


Рисунок 3 – Изображение подложки сапфира полученные микроскопом Ultim MAX 40.

Для измерения электрических и газочувствительных характеристик на поверхности слоев оксида галлия были сформированы платиновые контакты вакуумным распылением через шаблон. Сапфировую подложку с пленками  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и платиновыми контактами разрезали на отдельные образцы. Расстояние между электродами составляло 1.85 мм. (рисунок 4.)

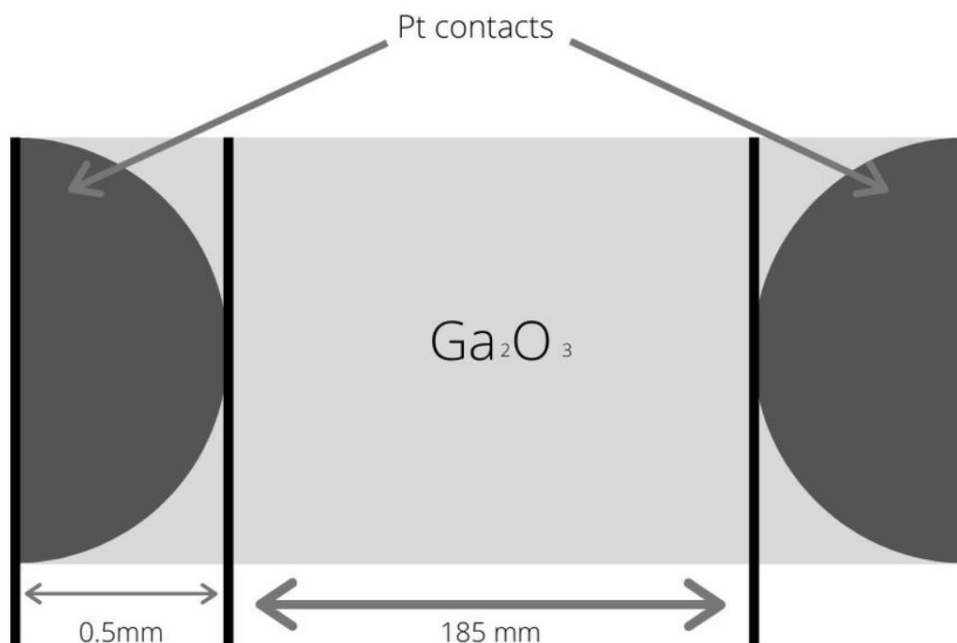


Рисунок 4 – Схематическое изображение поверхности сенсора на основе полиморфной структуры  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Для исследований влияния водорода на электрические свойства структур была разработана герметичная металлическая камера с объемом  $950\text{ см}^3$ . В качестве источника водорода использовался баллон со смесью  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ , с содержанием последнего 2.98 об.%. Через камеру прокачивалась смесь чистого сухого воздуха и водорода. Концентрация водорода в смеси задавалась при помощи генератора газовых смесей (ГГС) «Микрогаз Ф-06». Удаление водорода из рабочей камеры осуществлялось продувом чистым сухим воздухом. Для создания потока чистого сухого воздуха к ГГС подключался генератор ГЧВ-1,2-3,5. Измерение временных зависимостей сопротивления и ВАХ структур при различных условиях эксперимента осуществлялось при помощи источника – измерителя Keithley 2636A. Нагрев образцов проводился при помощи специально изготовленного нагревательного столика. Столик представлял из себя сапфировую пластину, на которой методом фотолитографии из нанесенной методом магнетронного напыления платины, формировали нагреватель в виде меандра; сапфировая пластина была закреплена на слое слюды для лучшей теплоизоляции. Исследуемый образец закреплялся на нагревательном столике прижимными зондами. Процесс измерения сопротивления и ВАХ проводился с помощью программы, разработанной в среде Lab View. Для контроля температуры поверхности слоев использовалась термопара. Температура нагрева регулировалась при помощи программируемого источника постоянного тока DP-832 фирмы Rigol (рисунок 5). Для проверки влияния влажности использовался барботер, через который пропускалась часть газовой смеси; путем регулирования потока через

барботер изменялась влажность в камере, которая оценивалась с помощью датчика влажности «НИН 4000». Для проверки селективности, вместо баллона с водородом подключался баллон и исследуемым газом ( $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$ ).

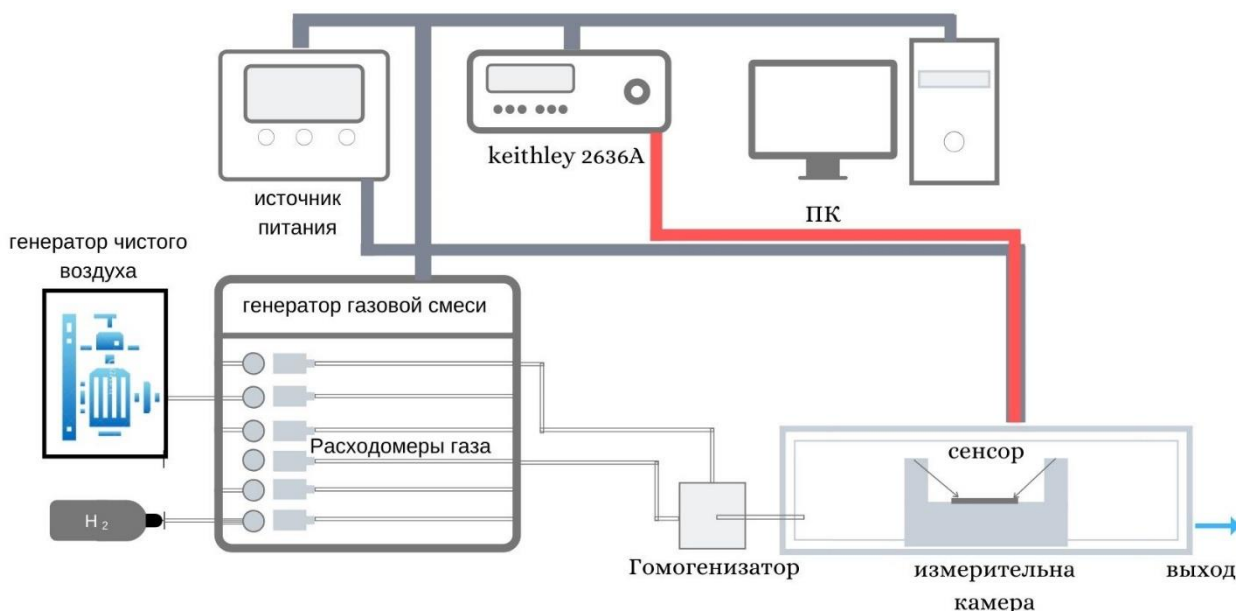


Рисунок 5 – Блок-схема измерительной установки.

## 2.2 Структура полиморфных структур $\alpha$ - $Ga_2O_3/\epsilon$ - $Ga_2O_3$ .

Поверхность слоев, выращенных на структурированных сапфировых подложках, имеет особенности рельефа, представленные правильными разнесенными гранеными колоннами (рисунок 6). Рентгеноструктурный анализ таких образцов выявил присутствие как  $\alpha$ -, так и  $\epsilon$ -фаз  $Ga_2O_3$ . При этом содержание  $\epsilon$ -фазы в структурах больше. Измерения спектров оптического пропускания подтвердили наличие узкозонной  $\epsilon$ -фазы с шириной запрещенной зоны  $E_g = 4.82$  эВ. Экспериментально установленное значение  $E_g$  для  $\alpha$ -  $Ga_2O_3$  составляло 5.06 эВ. При помощи сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и катодоллюминесценции было установлено, что  $\alpha$ -фаза образует колончатые структуры на вершине сапфирового конуса, а  $\epsilon$ -фаза заполняет впадины между колоннами (рисунок 7).



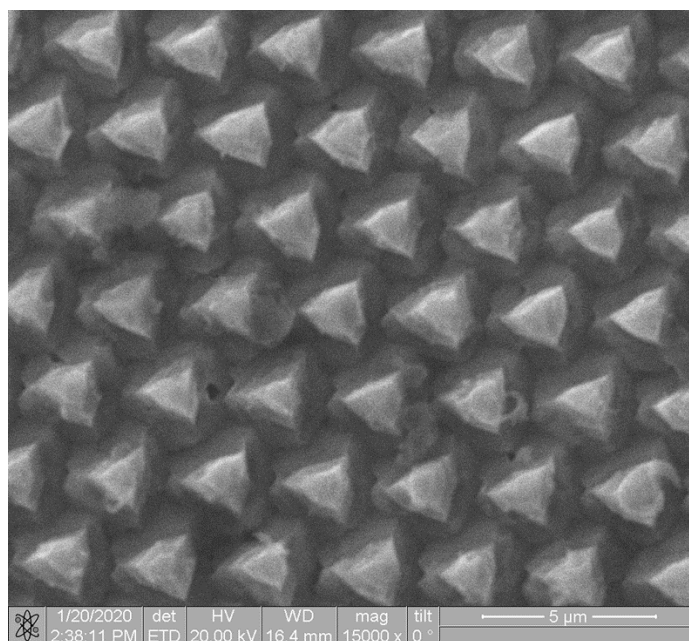


Рисунок 6 – изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе QUANTA 200 3D

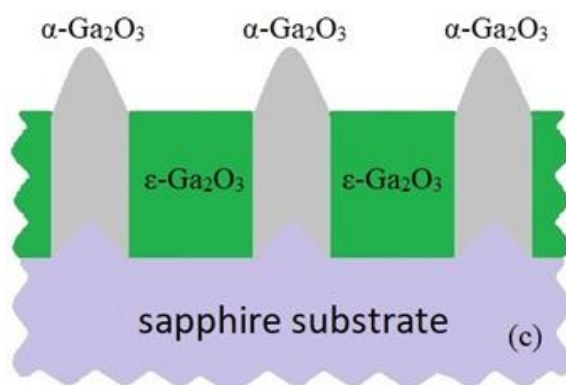


Рисунок 7 – распределение  $\alpha$ - и  $\varepsilon$ - фаз  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  на структурированной и патронированной подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3. Исследование газочувствительных свойств структур $\text{Me}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}$ при воздействии водорода.

В ходе проведения работы были исследованы полиморфные структуры  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  с разными типами контактов. Первый тип - это контакты из каталитически активной платины, второй тип - в начале напылялся слой титана, а затем платина. Так же исследовались образцы на основе  $\text{Pt}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ . Данные образцы не демонстрировали чувствительности к воздействию газов во всем диапазоне температур от 25 до 200 °С.

Полиморфная структура  $\text{Pt}/\text{Ti}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Pt}$  обладает свойствами диэлектрика вплоть до температуры нагрева 200 °С. Отклик на водород не наблюдается даже при этой температуре. Даже при нагреве до 200 °С сопротивление образцов на 3-5 порядков выше чем у образцов с платиновыми контактами (рисунок 8).

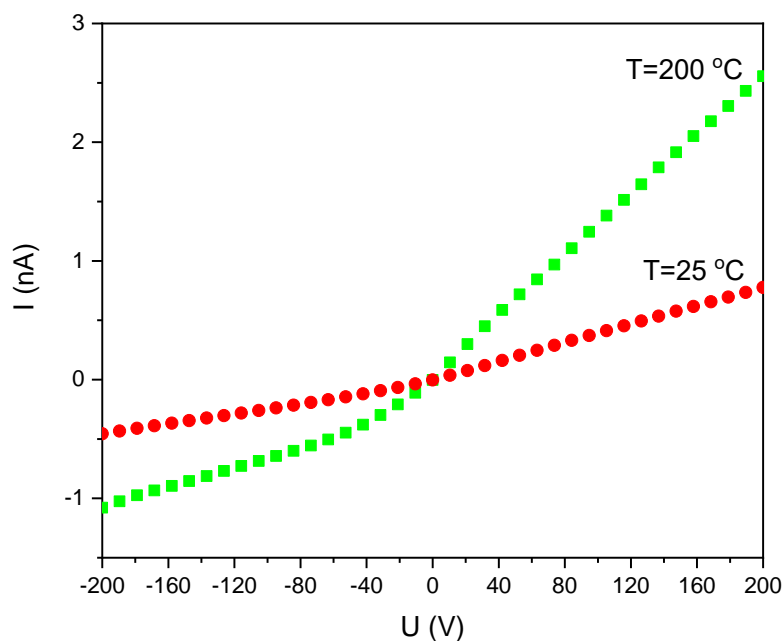


Рисунок 8 – ВАХ полиморфной структуры  $\text{Pt}/\text{Ti}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Pt}$ .

Так как титан не является каталитически активным металлом, воздействие газов не приводит к изменению свойств структуры с титановыми контактами.

В ходе выполнения работы проводилось измерения временной зависимости тока в интервале температур от комнатной ( $\text{RT} = 25\text{ °C}$ ) до 200 °С с шагом изменения температуры 25 °С. Воздействие водорода приводит к обратимому увеличению тока структур. При воздействии водорода на сенсор при комнатной температуре происходит незначительное

увеличении тока порядка 3-5 %. При температуре < 100 °С ток не выходит на насыщение в течение длительного времени при подаче водорода и так же долго восстанавливается при продувке чистым воздухом до первоначального значения. При дальнейшем увеличении температуры ток выходит на насыщение при подаче водорода и достаточно быстро восстанавливается до первоначального значения при продувке чистым воздухом (рисунок 9).

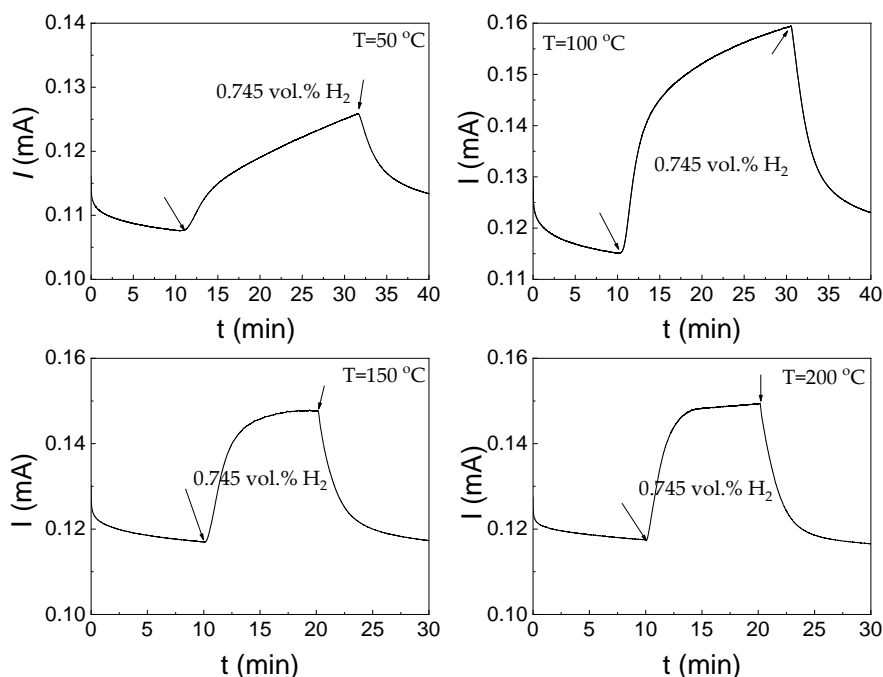


Рисунок 9 – Временные зависимости тока полиморфных структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt при воздействии 0.745 об.% водорода,  $U = +5$  В и при разных температурах нагрева.

Для стабильности характеристик сенсоров перед началом измерений временных зависимостей тока необходимо подавать на сенсор высокое напряжение. Это делалось путем измерения ВАХ в потоке сухого воздуха в диапазоне от -150 до 150 В.

В качестве отклика структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt по току  $S_I$  на воздействие водорода было выбрано следующее отношение:

$$S_I = \frac{I_H - I_0}{I_0} * 100\% = \frac{\Delta I}{I_0} * 100\% , \quad (7)$$

где  $I_0$  – квазистационарное значение тока, текущего через образцы, в атмосфере чистого воздуха;  $I_H$  – квазистационарное значение тока, текущего через образцы при подаче водорода.

Температурная зависимость отклика полиморфных композитов на воздействие 0.745 об.% водорода при приложенном постоянном напряжении  $U = +5$  В и  $U = -15$  В показана на рисунке 10. Для расчета  $S_I$  по формуле (7) при температурах нагрева, при которых не установилось стационарное значение  $I_H$ , использовалось значение  $I_H$  измеренное через 20 минут после начала подачи водорода. Отклик с повышением температуры при  $U = +5$  В возрастает до максимального значения при  $T = 125$  °С. Дальнейшее повышение  $T$  ведет к постепенному спаду  $S_I$ . Значения отклика и его зависимость от температуры определяются величиной и знаком приложенного напряжения. Так при  $U = -15$  В отклик начинает расти с  $T = 125$  °С и рост отклика продолжается вплоть до 200 °С. Далее этот вопрос будет рассмотрен подробнее.

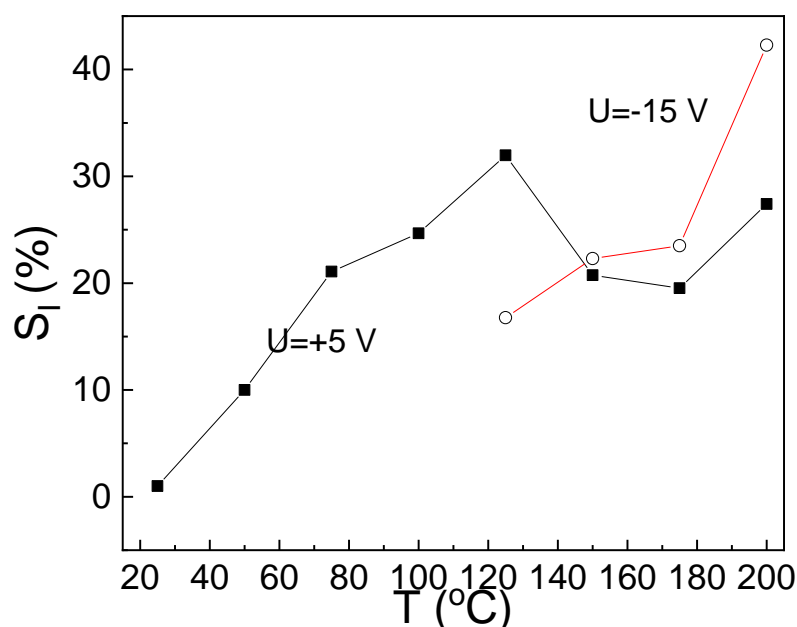


Рисунок 10 – Температурная зависимость отклика полиморфных структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt при воздействии 0.745 об.% водорода,  $U = +5$  В и  $U = -15$  В.

Используя временные зависимости тока, была проведена оценка быстродействия сенсоров в интервале температур 125 – 200 °С. В качестве времени отклика  $t_{res}$  структур на воздействие водорода был выбран временной интервал между началом воздействия водорода на структуру и установлением тока на уровне  $I_0 + 0.9\Delta I$ . За время восстановления  $t_{rec}$  был выбран временной интервал между началом прекращения воздействия водорода на структуру и установлением тока на уровне  $I_H - 0.9\Delta I$ . Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Температурная зависимость времен отклика и восстановления полиморфных структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt при воздействии 0.745 об.% водорода и  $U = +5$  В.

$T, ^\circ\text{C}$	$t_{res}, \text{c}$	$t_{rec}, \text{c}$	$t_{res}+t_{rec}, \text{c}$
125	168	434	602
150	219	326	545
175	224	233	457
200	173	221	394

Из таблицы 3 видно, что время восстановления уменьшается с ростом температуры из-за усиливающейся десорбции водорода, а время отклика имеет слабую зависимость от температуры. Наибольшее быстрое действие структур наблюдается при температуре 200 °С.

Так же сенсоры на основе полиморфных структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt показали хорошую повторяемость результатов при подаче фиксированной концентрации водорода 0.25 об.% и продувкой сухим чистым воздухом после каждой подачи газа (рисунок 11).

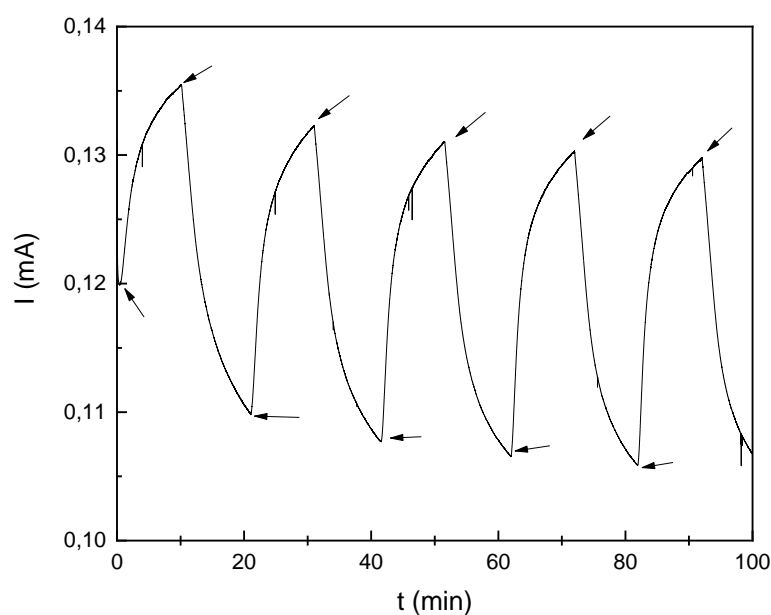


Рисунок 11 – Проверка стабильности при подаче фиксированной концентрации водорода 0.25 об.%,  $U = +5$  В.

Из графика видна хорошая повторяемость результатов, сенсор показывал стабильный отклик  $S_I = 23$  %. Циклы подачи газа и продувки чистым сухим воздухом были по 10 минут.

В ходе выполнения работы была исследована зависимость изменения ВАХ от концентрации водорода в камере при температурах 125, 150, 175 и 200 °С (рисунок 12).

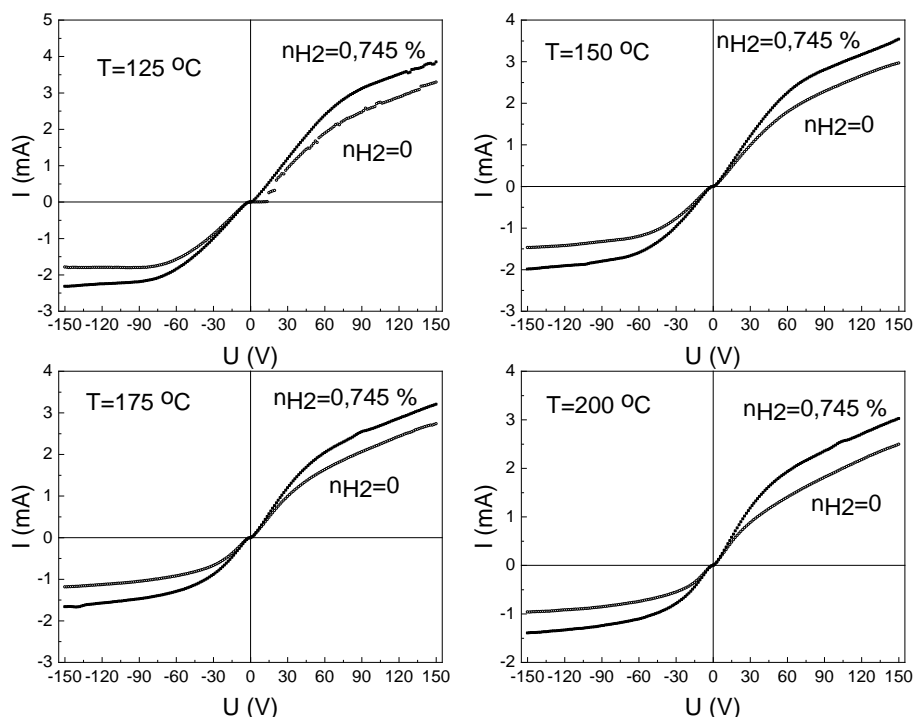


Рисунок 12 – Вольтамперные характеристики полиморфных структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt в атмосфере чистого сухого воздуха при разных температурах и воздействии 0.745 об. % водорода.

Как видно из рисунка 12 ВАХ имеют почти симметричный вид и ток в прямой ветви превышает ток в обратной, как в атмосфере чистого сухого воздуха, так и при воздействии водорода. Несимметричность ВАХ обусловлена несовершенством сформированных контактов.

Фазовые компоненты полиморфной структуры Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt являются полупроводника n-типа проводимости. Выше показано, что альфа фаза оксида галлия демонстрирует диэлектрические свойства, и ее контакт с платиной не проявляет чувствительности к воздействию водородом. По сути, при воздействии водородом нужно рассматривать структуру Pt/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt, т.е. структуру металл/полупроводник/металл (М/П/М). ВАХ М/П/М структур при образовании на границе металла и полупроводника слоя Шоттки хорошо описывается моделью двойных диодов с барьером Шоттки включенных на встречу друг к другу [26]. Таким образом, сила тока, протекающая через такую систему диодов, описывается выражением:

$$I = \frac{2I_{s1}I_{s2}\text{sh}(eU/2kT)}{I_{s1}\exp(eU/2kT) + I_{s2}\exp(-eU/2kT)}, \quad (8)$$

где  $I_{s1}$  и  $I_{s2}$  – токи насыщения первого и второго диодов;  $e$  – заряд электрона;  $U$  – полное падение напряжения на гетеропереходе;  $U = U_1 + U_2$ ;  $U_1$  и  $U_2$  – падения напряжений на первом и втором диодах;  $k$  – постоянная Больцмана. В области больших напряжений, когда выполняется условие  $|U| \gg 2kT/e$ , ток через гетеропереход при прямом смещении  $I_{np} = I_{s2}$ , а при обратном  $I_{обр} = I_{s1}$ . В атмосфере чистого сухого воздуха ток насыщения диодов определяются следующим выражением:

$$I_{s0n} = A_n^* S T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{b0n}}{kT}\right), \quad (9)$$

где  $I_{s0}$  – ток насыщения модельного диода в атмосфере чистого сухого воздуха;  $n = 1$  указывает на принадлежность тока и остальных параметров первому диоду, а  $n = 2$  – второму диоду;  $A^*$  – постоянная Ричардсона;  $S$  – площадь контакта металла и полупроводника;  $\Phi_{b0}$  – высота барьера Шоттки для каждого модельного диода в атмосфере чистого сухого воздуха.

Также в ходе работы были проведены измерения ВАХ при фиксированной температуре  $T = 200$  °C и различных концентрациях водорода в камере (рисунок 13).

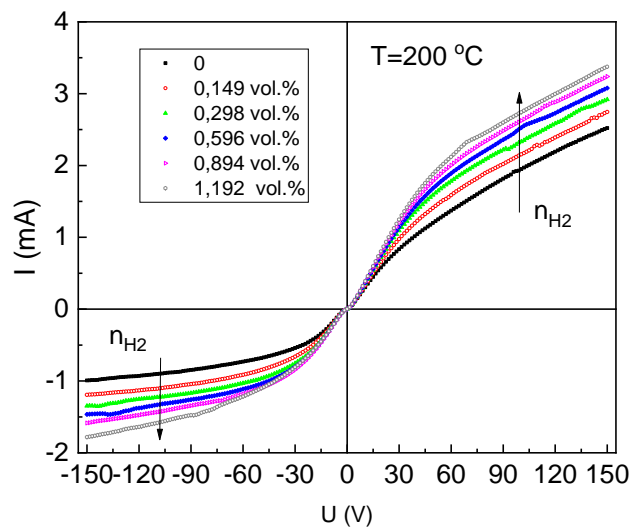


Рисунок 13 – ВАХ полиморфных композитов Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt при  $T = 200$  °C и различных концентрациях водорода в камере.

Каталитически активная платина контактов способствует диссоциации молекул водорода. Образовавшиеся атомы водорода мигрирует по поверхности образцов, и проникают на гетерограницу Pt и полупроводника, где атомарный водород снижает высоту энергетического барьера  $\Phi_{b0}$ . Можно предположить, что при адсорбции атомарного водорода в гетерогранице, в зону проводимости оксида галлия поступает электрон. Образовавшиеся

ионы  $H^+$  за счет сил кулоновского притяжения локализуется у отрицательно заряженных поверхностных состояний (ПС), и нейтрализуют эти ПС, что приводит к снижению  $\Phi_{b0}$  на гетерогранице платины и полупроводника  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Нейтральные атомы водорода десорбируются с гетерограницы. Таким образом, при воздействии водорода высота энергетического барьера снижается на некоторую величину  $e\Delta V_H = \Phi_{b0} - \Phi_{bH}$ , где  $\Phi_{bH}$  – высота барьера Шоттки при воздействии водорода, которую можно оценить из анализа ВАХ.

Можно показать, что ток насыщения модельных диодов при воздействии водорода  $I_{sH}$  определяется выражением:

$$I_{sH} = I_{s0n} \exp\left(\frac{e\Delta V_H}{kT}\right). \quad (10)$$

Участки обратной ветви ВАХ (рисунок 12), где ток стремится к насыщению, были выбраны для установления температурной зависимости  $e\Delta V_H$ . Из этих оценок следует, что  $e\Delta V_H$  линейно возрастает с повышением температуры (рисунок 14). Анализ этого же участка ВАХ при разных концентрациях водорода (рисунок 13) и при температурах нагрева 125 и 200 °С показал, что зависимость  $e\Delta V_H$  от концентрации водорода  $n_{H_2}$  достаточно точно аппроксимируется функцией вида  $e\Delta V_H(n_{H_2}) = e\Delta V_{HM} - A_1 \exp(-n_{H_2}/B_1)$  (рисунок 15), где  $e\Delta V_{HM}$  – максимально возможное изменение высоты энергетического барьера на гетерогранице Pt/ $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ /Pt при воздействии водорода;  $A_1$  и  $B_1$  – константы. Величины  $e\Delta V_{HM}$ ,  $A_1$  и  $B_1$  зависят от температуры.

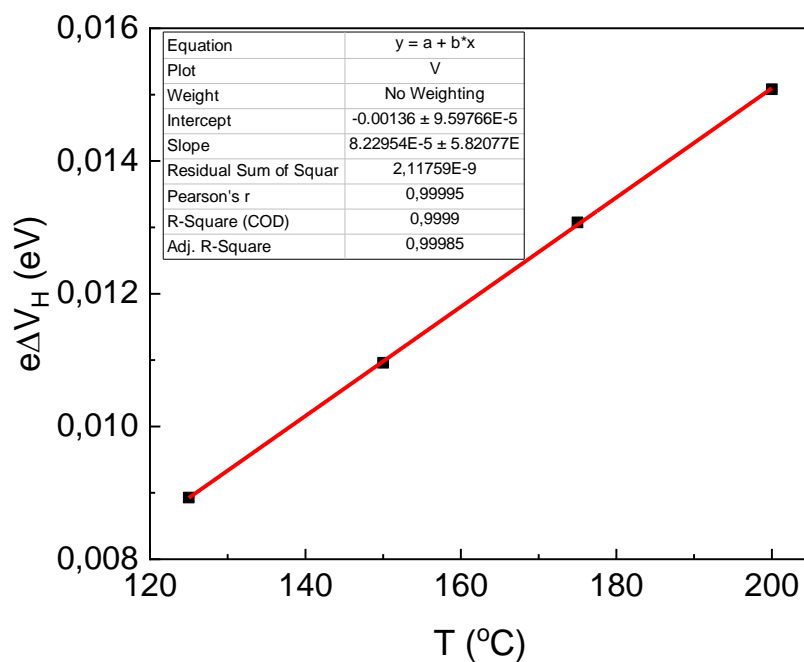


Рисунок 14 – Температурная зависимость  $e\Delta V_H$  при воздействии  $n_{H_2} = 0.745$  об.%.



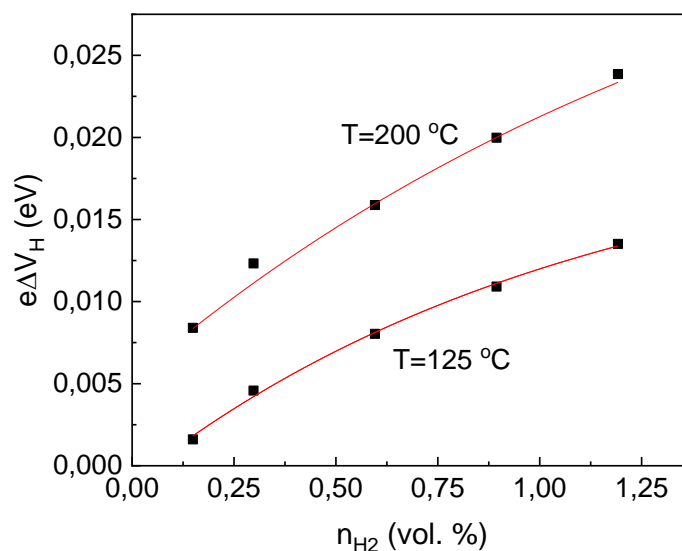


Рисунок 15 – Зависимость  $e\Delta V_H$  от концентрации водорода при разных температурах.

Полиморфная структура Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt имеет различную величину отклика в зависимости от знака приложенного напряжения, что показано на рисунке 16.

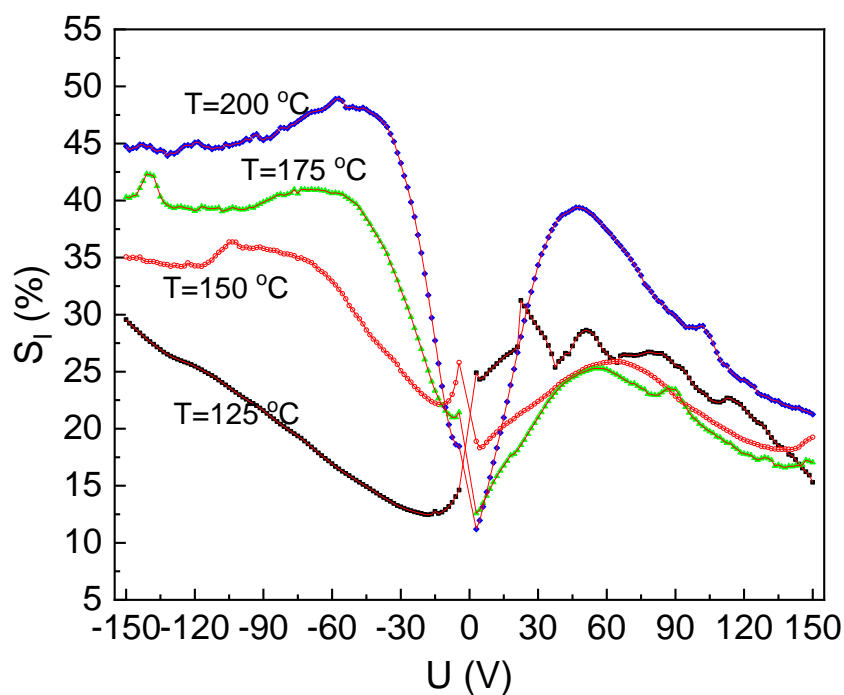


Рисунок 16 - Зависимость токового отклика полиморфных структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt на воздействие 0.745 об.% водорода от напряжения при разных температурах.

Из графика на рисунке 16 видно, что более высокие значения отклика достигается при напряжении смещения  $U < 0$ . В области до -30 В отклик при обратном смещении значительно превышает значение отклика при подаче прямого смещения. Таким образом, для достижения высокой чувствительности к водороду целесообразно подавать на структуру Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt обратное смещение. Вероятней всего при подаче обратного смещения на структуру Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt создаются условия для взаимодействия ловушек с молекулами водорода. Наглядный пример увеличения отклика при обратном смещении представлен на рисунке 17, где представлены зависимости отклика на водород при прямом +5 В и обратном -15 В смещениях при температуре 125 и 200 °С.

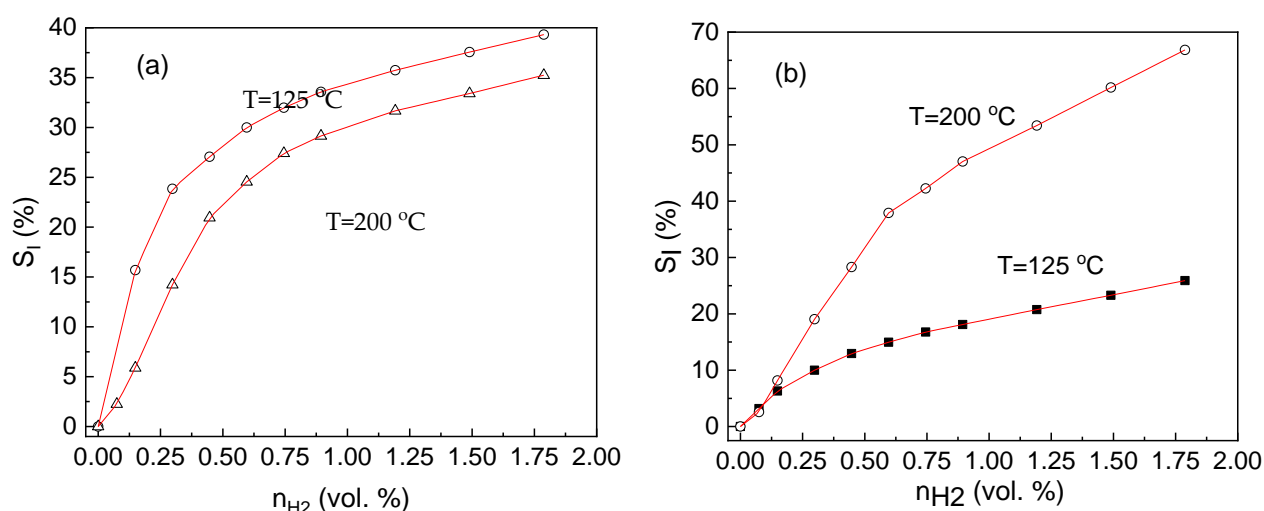


Рисунок 17 - Зависимости отклика полиморфных композитов Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt на водород при температурах 125 и 200 °С, при  $U = +5$  В (а) и  $U = -15$  В (б).

Минимальная концентрация водорода, которой воздействовали на структуры Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt составляла  $54 \cdot 10^{-4}$  об.% (54ppm). При прямом смещении +5 В отклик составил 0,13 %, а при обратном смещении -15 В отклик составил 0,29 %. Концентрация 54 ppm это минимальная концентрация, которую можно задать на генераторе газовых смесей с использованием генератора чистого воздуха. Такая концентрация водорода сравнима или меньше концентрации, которую могут детектировать резистивные сенсоры на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и температура нагрева образцов не превышала 200 °С, что значительно ниже рабочих температур многих резистивных газовых сенсоров, в том числе и газовых сенсоров на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для оценки селективности была исследована чувствительность полиморфных структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt при воздействии NH<sub>3</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и влияние высокой влажности. Для оценки селективности структур были выбраны температуры 125 и 200 °С. Реакция образцов на высокую влажность обратна реакции на водород, ток в полиморфных структурах Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt при комнатной температуре и воздействии RH=90 % снижается, а  $S_1(5$  V) в этом случае составил -1 %, где RH – относительная влажность. Воздействие NH<sub>3</sub>, CO, CH<sub>4</sub> и NO<sub>2</sub> концентрацией 0.745 об. %, не приводило к изменению тока в образцах при

температурах 25 и 125 °С. Смена атмосферы, в которой находился образец, при  $T = 125$  °С с азотной на кислородную, так же не приводит к заметным изменениям тока. Таким образом, полиморфных структуры Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt могут быть использованы в качестве селективных сенсоров водорода (таблица 4).

Таблица 4 – Оценка селективности полиморфных структуры Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt.

T, °C	Газ, концентрация	$S_I(5\text{ V}),$ %	$S_I(-15\text{ V}),$ %
25	Влажность, 90 %	-1	-1
125	Влажность, 90 %	0	0
	NH <sub>3</sub> , 0,745 об. %	0	0
	CO, 0,745 об. %	0	0
	CH <sub>4</sub> , 0,745 об. %	0	0
	NO <sub>2</sub> , 0,745 об. %	0	0
	O <sub>2</sub> , 100 об. % при начальной азотной атмосфере	0	0
200	Влажность, 90 %	0	0
	NH <sub>3</sub> , 0,745 об. %	0	0
	CO, 0,745 об. %	0	0
	CH <sub>4</sub> , 0,745 об. %	0	0
	NO <sub>2</sub> , 0,745 об. %	0	0
	O <sub>2</sub> , 100 об. % при начальной азотной атмосфере	0	0

На рисунке 18 представлены ВАХ при подаче различных газов, при малых  $U$  структуры Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt проявляют селективные свойства. Повышение смещения приводит к возрастанию отклика, заметному отклонению ВАХ в различных атмосферах.

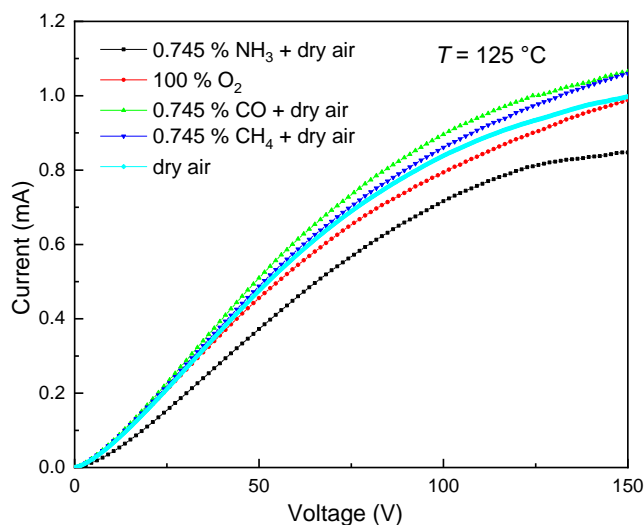


Рисунок 18 – Проверка селективности структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt при подаче больших смещений.

Характер воздействия газов зависит от температуры. При температуре 125 °С переход к кислородной атмосфере и воздействие аммиака приводит к снижению тока, а воздействие СО и метана к возрастанию. При температуре 200 °С в целом изменения ВАХ при воздействии газов усиливаются. Однако воздействие метана приводит к спаду тока. Такое поведение структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt можно использовать для управления селективными свойствами, путем подачи определенного смещения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов можно сформулировать следующие выводы:

1. Пленки на основе полиморфных структур Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt, выращенные методом хлоридной газофазной эпитаксии на профилированных сапфировых подложках показали чувствительность к водороду, начиная с комнатной температуры. Воздействие водорода, ведет к обратимому увеличению проводимости структуры Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt. Контакт Pt/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет ключевую роль для обеспечения чувствительности к водороду.
2. Токовый отклик структур зависит от величины и знака приложенного напряжения. При прикладываемом напряжении +5 В наблюдается максимальный отклик при  $T = 125$  °С, который при концентрации водорода 0.745 об.% соответствует 32 %. Минимальная детектируемая концентрация водорода при этой же температуре составила  $54 \cdot 10^{-4}$  об.% (54 ppm). Такая концентрация обусловлена установкой для задания газовых смесей. При температуре нагрева 200 °С полиморфные структуры Pt/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt при воздействии водорода характеризуются наименьшими временами отклика и восстановления электросопротивления, из-за усиления десорбции водорода.
3. Вольтамперные характеристики структур в области температур 125 – 200 °С при различных концентрациях водорода в воздухе хорошо согласуются с моделью двойных диодов с барьером Шоттки, включенных последовательно с противоположной полярностью, разработанную для изотипных гетеропереходов с большой плотностью ловушек электронов на гетерогранице и структур М/П/М.
4. Полученные результаты свидетельствуют в пользу перспективности исследованных структур для селективных водородных датчиков с низкими рабочими температурами.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ueda N, Hosono H, Waseda R, Kawazoe H. Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals. *Appl Phys Lett*. –1997. – V 70. – P 3561-3563.
2. Rafique S, Han L, Zorman CA, Zhao H. Synthesis of wide bandgap  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rods on 3C-SiC-on-Si. *Cryst Growth Des*. – 2015. – V 16. – P 511-517.
3. Varley JB, Weber JR, Janotti A, Van de Walle CG. Oxygen vacancies and donor impurities in b-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl Phys Lett* –2010. – V 97. 142106.
4. Zacherle T, Schmidt PC, Martin M. Ab initio calculations on the defect structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys Rev B* –2013. – V 87. 235206.
5. Chang L-W, Li C-F, Hsieh Y-T, Liu C-M, Cheng Y-T, Yeh J-W, et al. Ultrahighdensity  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/N -doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schottky and p-n nanowire junctions: synthesis and electrical transport properties. *J Electrochem Soc* –2011. – 158. – P 136-142.
6. Akaiwa K, Kaneko K, Ichino K, Fujita S. Conductivity control of Sn-doped  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown on sapphire substrates. *Jpn J Appl Phys*. – 2016. – V 55. 1202BA.
7. Villora EG, Shimamura K, Yoshikawa Y, Ujii T, Aoki K. Electrical conductivity and carrier concentration control in b-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Si doping. *Appl Phys Lett*. –2008. – V 92. 202120.
8. Afzal A.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and thin films for metal oxide semiconductor gas sensors: Sensing mechanisms and performance enhancement strategies. *Journal of Materiomics*. – 2019. – V 4. 70126.
9. Fleischer M, Meixner H. Gallium oxide thin films: a new material for high-temperature oxygen sensors. *Sens Actuators B Chem*. – 1991. – V 4. – P 437 - 441.
10. Lin H-J, Baltrus JP, Gao H, Ding Y, Nam C-Y, Ohodnicki P, et al. Perovskite nanoparticle-sensitized Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod arrays for CO detection at high temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2016. – V 8. – P 8880 - 8887.
11. Cuong ND, Park YW, Yoon SG. Microstructural and electrical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires grown at various temperatures by vapor-liquid-solid technique. *Sens Actuators B Chem*. –2009. – V 140. – P 240 - 244.
12. Pandeewari R, Jeyaprakash BG. High sensing response of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film towards ammonia vapours: influencing factors at room temperature. *Sens Actuators B Chem*. – 2014. – V 195. – P 206 - 214.
13. Jin C, Park S, Kim H, Lee C. Ultrasensitive multiple networked Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -core/ZnO-shell nanorod gas sensors. *Sens Actuators B Chem*. – 2012. – V 161. – P 223 - 228.

14. Bagheri M, Khodadadi AA, Mahjoub AR, Mortazavi Y. Strong effects of Gallia on structure and selective responses of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite sensors to either ethanol, CO or CH<sub>4</sub>. *Sens Actuators B Chem.* – 2015. – V 220. – P 590 - 599.
15. Lundstrom I. Corrigendum: why bother about gas-sensitive field-effect devices. *Sens. Actuators A.* – 1996. – V 56. – P 75-82.
16. Васильев Р.Б. [и др.]. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров. – 2004. – Т. 73. 10.
17. Kang W. P. Kim C. K. Novel platinumtin oxidesilicon nitridesilicon dioxidesilicon gas sensing component for oxygen and carbon monoxide gases at low temperature. Kang, W. P., & Kim, C. K. (1993). Novel platinum-tin oxide-silicon nitride-silicon dioxide-silicon gas sensing component for oxygen and carbon monoxide gases at low temperature. – 1993. – V 63. – P 421-423.
18. Trinchi A, Wlodarski W, Li YX. Hydrogen sensitive GA<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schottky diode sensor based on SiC. *Sens Actuators B Chem.* – 2004. – V 100. – P 94- 98.
19. Trinchi A, Wlodarski W, Li YX, Faglia G, Sberveglieri G. Pt/ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /SiC MRISiC devices: a study of the hydrogen response. *J Phys Appl Phys.* – 2005. – V 38. – P 754 - 763.
20. J.N.Zemel, B.Keramati, C.W.Spivak, A.D'Amico. Non-fet chemical sensors. *Sens. Actuators.* –1981. – V 1. – P 427 – 473.
21. Nikolaev V.I. [et al.]. Growth of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Regular Column Structures by Halide Vapour Phase Epitaxy: α- and ε-phase Relation. – 2019.
22. Pavesi M. [et al.]. ε-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epilayers as a material for solar-blind UV photodetectors. – 2018. – V 205. – P 502 – 507.
23. Lu Y.M. [et al.]. Preparation of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film solar-blind photodetectors based on mixed-phase structure by pulsed laser deposition. – 2019. – V 28. 018504.
24. Arata Y. [et al.]. Van der Waals epitaxy of ferroelectric ε-gallium oxide thin film on flexible synthetic mica. – 2017.
25. Zhang Z, Wu Y. Ahmed S. First-principles calculation of electronic structure and polarization in ε-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> within GGA and GGA+U frameworks. – 2019. – V 6. 125904.
26. Milnes, A.G., Feucht, D.L. Heterojunctions and metal-semiconductor junctions. 1-st ed. New York and London: Academic Press, 1972.

# Отчет о проверке на заимствования №1



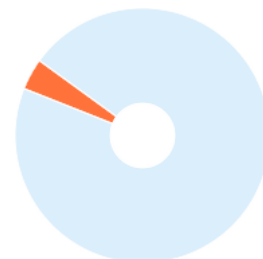
Автор: Яковлев Никита [nik2.5.1.1.9@mail.ru](mailto:nik2.5.1.1.9@mail.ru) / ID: 3879329  
 Проверяющий: Яковлев Никита ([nik2.5.1.1.9@mail.ru](mailto:nik2.5.1.1.9@mail.ru) / ID: 3879329)  
 Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

## ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 23  
 Начало загрузки: 15.06.2020 12:40:21  
 Длительность загрузки: 00:01:24  
 Имя исходного файла: Яковлев Н.Н..pdf  
 Название документа: Яковлев Н.Н.  
 Размер текста: 1 кБ  
 Символов в тексте: 44976  
 Слов в тексте: 5873  
 Число предложений: 320

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)  
 Начало проверки: 15.06.2020 12:41:47  
 Длительность проверки: 00:02:10  
 Комментарии: не указано  
 Модули поиска: Модуль поиска Интернет



### ЗАИМСТВОВАНИЯ

4,15%

### САМОЦИТИРОВАНИЯ

0%

### ЦИТИРОВАНИЯ

0%

### ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

95,85%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.  
 Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.

Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общепотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	0%	0,64%	Synthesis of wide bandgap β-...	<a href="https://doi.org">https://doi.org</a>	02 Сен 2018	Модуль поиска Интернет	0	5
[02]	0,64%	0,64%	Novel platinum-tin oxide-silic...	<a href="https://doi.org">https://doi.org</a>	15 Окт 2019	Модуль поиска Интернет	2	2
[03]	0,32%	0,64%	Unusual Formation of Point D...	<a href="http://arxiv.org">http://arxiv.org</a>	19 Мар 2020	Модуль поиска Интернет	2	4

Еще источников: 17

Еще заимствований: 3,18%