

Влияние влажности окружающей среды на электрическую проводимость полиморфных Ga₂O₃-структур

© А.В. Алмаев¹, В.И. Николаев^{2,3}, С.И. Степанов^{2,3}, Н.Н. Яковлев^{1,¶}, А.И. Печников³,
Е.В. Черников¹, Б.О. Кушнарев¹

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

² ООО „Совершенные кристаллы“,
194064 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: nik_mr_x@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 октября 2020 г.

В окончательной редакции 5 ноября 2020 г.

Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

Исследовано влияние влажности окружающей среды на электрическую проводимость структур α -Ga₂O₃ и α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃. Полиморфные эпитаксиальные слои Ga₂O₃ осаждались методом хлоридной газофазной эпитаксии на сапфировые подложки. В качестве контактов использовались Pt и Pt/Ti. Обнаружено, что вольт-амперные характеристики структур Pt/ α -Ga₂O₃/Pt и Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt имеют высокую чувствительность к влажности атмосферы в области температур 25–100°С. Установлено, что влияние водяных паров на вольт-амперные характеристики является обратимым и наиболее существенные изменения тока в образцах наблюдаются при относительной влажности RH \geq 60%. С повышением температуры эффект влияния влажности атмосферы на вольт-амперные характеристики уменьшается и при температурах T > 100°С пропадает. Полученные экспериментальные результаты объясняются в рамках механизма Гротгуса.

Ключевые слова: α -Ga₂O₃, ϵ -Ga₂O₃, полиморфные эпитаксиальные пленки, хлоридная газофазная эпитаксия, вольт-амперные характеристики, влажность атмосферы.

DOI: 10.21883/FTP.2021.03.50606.9546

1. Введение

В настоящее время отмечается повышенный интерес к метастабильным α - и ϵ -фазам нового широкозонного полупроводника — оксида галлия (Ga₂O₃). Достигнут значительный прогресс в выращивании эпитаксиальных пленок [1–9]. Корундообразная α -фаза обладает среди всех политипов оксида галлия наибольшей шириной запрещенной зоны E_g , не менее 5.3 эВ, и при легировании Sn или Si имеет высокую донорную проводимость [3,8,10–15]. В то же время ϵ -фаза с E_g , близкой к 4.9 эВ [1,2,16], является второй после β -Ga₂O₃ по температурной стабильности. Фаза ϵ -Ga₂O₃ интересна тем, что обладает спонтанной поляризацией [2]. Оба указанных политипа оксида галлия уже сейчас опробованы для ряда применений [1,11,17–20] в области электронных приборов и сенсоров.

В своей предыдущей работе [20] мы показали возможность разработки селективных датчиков низких концентраций H₂ в диапазоне рабочих температур 25–200°С на основе структур α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃ с платиновыми контактами. Ключевым фактором для проявления чувствительности структур к водороду (H₂) является использование каталитически активного металла — платины (Pt) — в качестве электрода. Мы пришли к выводу, что в атмосфере H₂ происходит снижение барь-

ера Шоттки на границе Pt/ α -Ga₂O₃, что соответственно вызывает возрастание тока через структуру. Слои α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃ с контактами платина–титан (Pt/Ti), которые также исследовались в ходе этой работы, не показали чувствительности к H₂ и другим газам.

Известно, что влажность атмосферы значительно влияет на газовую чувствительность металлооксидных полупроводников. Так, в [21] показано, что в области высоких температур, T \approx 100–400°С, имеет место хемосорбция молекул H₂O на поверхности полупроводников, которая во многих случаях приводит к снижению чувствительности к газам. Это объясняется конкуренцией за центры адсорбции между молекулами H₂O и молекулами детектируемых газов. Однозначного мнения о механизме хемосорбции молекул H₂O на поверхности металлооксидных полупроводников нет. При хемосорбции на свободный или занятый кислородом адсорбционный центр молекула H₂O отдает электроны в зону проводимости полупроводника, в результате чего возрастает электропроводность полупроводников n -типа. Многие механизмы хемосорбции молекул H₂O включают диссоциацию молекулы H₂O на H⁺ и OH⁻. Однако энергия диссоциации молекулы H₂O составляет 4–5 эВ, поэтому протекание реакции термостимулированной диссоциации H₂O в области температур 100–400°С на поверхности полупроводника мало ве-

роятно. Возможна диссоциация молекул H_2O на поверхности $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и GaN при комнатной температуре под действием электромагнитного излучения [22–24]. Кроме этого диссоциация молекул H_2O на поверхности твердых тел может протекать при локальном увеличении напряженности прикладываемого электрического поля в дефектных областях [21]. При $T \leq 100^\circ\text{C}$ на поверхности полупроводников имеет место физическая адсорбция молекул H_2O , которая также может приводить к изменению электрических свойств поверхности.

Детальное исследование влияния влажности атмосферы на характеристики структур $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с контактами из Pt , а также из Pt/Ti ранее не проводилось. Однако было показано, что при $T > 135^\circ\text{C}$ образцы с Pt -контактами не реагировали на воздействие паров H_2O при относительной влажности атмосферы $\text{RH} = 90\%$. При низких температурах воздействие водяного пара приводило к незначительным изменениям тока, на 1% для состаренных образцов и 5% для свежих. Состаренные образцы подвергались длительному (более 6 недель) воздействию H_2 в диапазоне концентраций 0.149–1.192 об% и диапазоне температур 25–200°C. В наших экспериментах исходно образцы находились в атмосфере чистого сухого воздуха, содержащего не более 10 ppm паров H_2O .

Имеются сведения о том, что влажность атмосферы сказывается на работе различных датчиков на основе $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Газовые сенсоры резистивного типа на основе тонких пленок и объемного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ характеризуются рабочими температурами $> 400^\circ\text{C}$, и их чувствительность слабо подвержена влиянию влажности атмосферы [25]. Однако в области низких температур, $T \leq 150^\circ\text{C}$, нанопроволоки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ также имеют высокую чувствительность к влажности окружающей среды [26,27], воздействие которой приводит к снижению сопротивления нанопроволок. Особенно сильно этот эффект проявляется при $\text{RH} \geq 60\%$. При $T \leq 50^\circ\text{C}$ высокую чувствительность к водяным парам в диапазоне $\text{RH} = 11\text{--}95\%$, быстрое действие на уровне 10 с и менее показали толстые пленки из наностержней $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [28]. Отмечается, что эффект влияния влажности атмосферы на характеристики сенсоров усиливается при имплантации Na^+ и K^+ в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. В работе [29] было показано, что возрастание влажности приводит к существенному снижению отклика пленок из нанопроволок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на ультрафиолетовое излучение. С учетом возрастающего интереса к метастабильным политипам Ga_2O_3 в области разработки газовых, ультрафиолетовых и других типов датчиков существует необходимость исследования влияния влажности на электрическую проводимость структур на основе этого материала.

2. Методика эксперимента

Эпитаксиальные пленки Ga_2O_3 были выращены методом хлоридной газовой фазной эпитаксии (HVPE) в ООО

„Совершенные кристаллы“. В качестве подложек использовались коммерчески доступные пластины сапфира базисной ориентации (0001) с гладкой и структурированной (PSS) поверхностью толщиной 380–430 мкм. Рельеф PSS представлял собой регулярный массив выступающих правильных конусов, расположенных в гексагональном порядке с шагом 3 мкм. Толщина выращенных слоев на плоской подложке составляла от 1 до 10 мкм, а на PSS — до 4 мкм. Детальное описание процесса изготовления и результаты структурных исследований слоев представлены в работе [3].

Образцы были легированы оловом, концентрация электронов в образцах варьировалась от 10^{17} до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для исследования особенностей рельефа поверхности образцов использовался сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA 3 LMU, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments Ultim Max 40. Сканирование выполнялось при ускоряющем напряжении 20 кВ.

На поверхности структур были сформированы два типа контактов: на основе Pt и Pt/Ti . Металлы наносились методом магнетронного напыления на постоянном токе через маску. При формировании контактов Pt/Ti сначала наносили тонкий слой Ti , затем Pt . Расстояние между электродами составляло 1.85 мм. Толщина контактов Pt/Ti составляла ~ 400 нм, из них толщины слоев Ti и Pt были равны ~ 60 и ~ 340 нм соответственно. Толщина Pt -контактов была 340–360 нм. Все образцы имели одинаковые размеры 2.85×1 мм.

Таким способом для исследований были сформированы три типа образцов, которые обозначим следующим образом: $\text{Pt}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ — серия i; $\text{Pt}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ — серия ii; $\text{Pt/Ti}/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Pt}$ — серия iii.

Для исследований влияния влажности на электрические свойства структур использовалась герметичная металлическая камера объемом 950 см^3 со встроенным нагревательным столиком и зондовой установкой. Чистый сухой воздух из генератора подавался на два канала генератора газовых смесей (GMG) „Микрогаз Ф-06“. Генератор чистого воздуха обеспечивал остаточное содержание водяных паров в потоке не более 10 ppm. В качестве элементов, регулирующих величину потока в GMG, использовались регуляторы массового расхода газа Bronkhorst El-Flow F-201CV и другие, подобные этой модели. Воздух одного из каналов пропускался через барботер с дистиллированной водой, после чего поступал в гомогенизатор, где смешивался с потоком сухого воздуха из второго канала. При варьировании соотношения потоков через два канала задавался необходимый уровень влажности воздуха в измерительной камере. Суммарный поток через два канала оставался неизменным и составлял $1000 \text{ см}^3/\text{мин}$. В камере для измерения относительной влажности воздуха был расположен датчик емкостного типа НН 4000 фирмы Honeywell с абсолютной погрешностью $\pm 3.5\%$, динамическим диапазоном 0–100% и временем отклика 5 с.

Согласно техническому описанию, в качестве времени отклика датчика НН 4000 был выбран временной интервал, за который его показания устанавливаются на уровне $1/e$ от стационарного значения. При длительной прокачке сухого чистого воздуха через измерительную камеру показания датчика влажности устанавливались на уровне 8–10%. Вероятно, такой уровень RH задается молекулами H_2O , десорбирующимися с поверхности стенок камеры, и среда в камере находится в адсорбционном равновесии. Температура окружающей среды при проведении всех измерений составляла $25^\circ C$.

Измерение временных зависимостей сопротивления и вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур при различных условиях эксперимента осуществлялось при помощи источника-измерителя Keithley 2636A. Температура нагрева образцов контролировалась термопарой и регулировалась при помощи программируемого источника постоянного тока DP-832 фирмы Rigol. Процесс измерения сопротивления и ВАХ проводился с помощью программы, разработанной в среде Lab View.

3. Структурные исследования

Фазовый состав эпитаксиальных слоев Ga_2O_3 исследовался с помощью рентгено-дифракционного анализа (XRD). На дифрактограммах слоев Ga_2O_3 на гладких сапфировых подложках присутствуют только рефлексы при углах $2\theta = 40.25^\circ$ и 87.05° , соответствующие отражениям (0006) и (0.0.0.12) $\alpha-Ga_2O_3$. Результаты $\omega-2\theta$ -сканирования свидетельствуют о формировании высококачественной эпитаксиальной пленки Ga_2O_3 на гладких сапфировых подложках, состоящей из чистой α -фазы с ориентацией (0001). Ширина на полувысоте (FWHM) кривой качания наблюдаемых пиков для асимметричного отражения составляла ~ 10 угл. мин.

Напротив, образцы, выращенные на профилированных подложках, состояли из смеси α - и ϵ - фаз. Кроме дифракционных пиков $\alpha-Ga_2O_3$ наблюдались характерные пики $\epsilon-Ga_2O_3$ при 19.18 , 38.89 , 59.90 , 83.48 и 112.63° , соответствующие отражениям (0002), (0004), (0006), (0008) и (0.0.0.10). Таким образом, эти образцы характеризуются наличием большого количества межфазных границ. Спектры оптического пропускания также подтвердили наличие ϵ -фазы, которая имеет более узкую оптическую запрещенную зону (4.82 эВ) по сравнению с $\alpha-Ga_2O_3$ (5.06 эВ). Анализ с применением методов сканирующей электронной (SEM) и просвечивающей электронной (ТЕМ) микроскопии показал, что фаза $\alpha-Ga_2O_3$ формирует столбчатые структуры в верхней части конусов, а фаза $\epsilon-Ga_2O_3$ заполняет промежутки между колоннами. Характерная треугольная огранка структур также указывает на то, что колонны состоят из $\alpha-Ga_2O_3$ с тригональной симметрией. Более глубокий анализ характеристик XRD, SEM и ТЕМ пленок Ga_2O_3 , выращенных на гладких и профилированных сапфировых подложках, можно найти в работе [3].

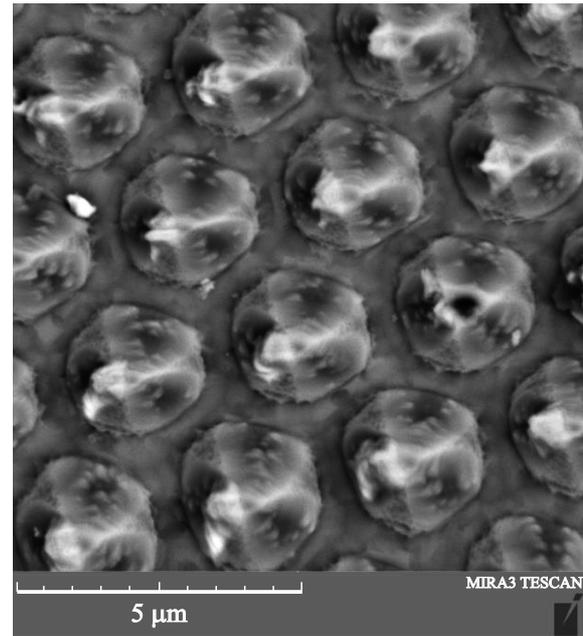


Рис. 1. SEM-изображение поверхности образцов $\alpha-Ga_2O_3/\epsilon-Ga_2O_3$.

Поверхность образцов, выращенных на подложке PSS, имеет особенности рельефа, которые в зависимости от серии образцов могут различаться по форме. SEM-снимки поверхности образцов серии iii показаны на рис. 1. Колонны $\alpha-Ga_2O_3$ на поверхности образцов серии iii имеют в основании форму неправильного шестиугольника. Энергодисперсионный рентгеновский (EDX) анализ образцов серии iii показал, что в колоннах $\alpha-Ga_2O_3$ содержится 0.15–0.50 ат% хлора, вероятно, проникшего в объем $\alpha-Ga_2O_3$ в процессе синтеза полиморфных структур. Остальные образцы характеризуются отсутствием каких-либо сторонних примесей.

4. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2 показаны ВАХ образцов при комнатной температуре, RH = 10 и 85%. Структуры Pt/ $\alpha-Ga_2O_3$ /Pt (серия i) на гладких подложках и Pt/Ti/ $\alpha-Ga_2O_3/\epsilon-Ga_2O_3$ /Ti/Pt (серия iii) на подложках PSS при RH = 10% характеризуются низким током, который с увеличением напряжения возрастает по линейному закону. Повышение RH до 85% в измерительной камере приводит к существенному росту тока в этих образцах. Для серии i ток увеличивается на 2–3 порядка, а для серии iii — на 4 порядка в диапазоне напряжений $U = 5-150$ В. При комнатной температуре и RH = 85% ток I образцов серий i и iii с увеличением напряжения U растет по степенному закону $I \propto U^m$ с различными значениями показателя m : $m = (1.44 \pm 0.03)$ для серии i и $m = (0.67 \pm 0.03)$ для серии iii. Наблюдаемая нелиней-

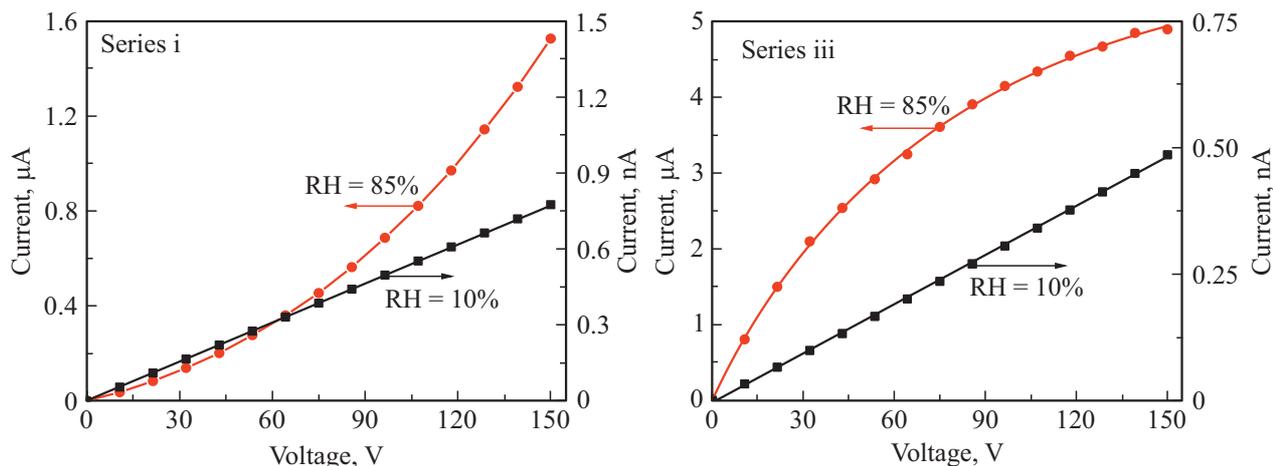


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образцов серий i и iii при низкой (10%) и высокой (85%) влажности среды.

Таблица 1. Значения показателя m при RH = 85% и разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	m	
	Pt/ α -Ga ₂ O ₃ /Pt (серия i)	Pt/Ti/ α -Ga ₂ O ₃ / ϵ -Ga ₂ O ₃ /Ti/Pt (серия iii)
25	1.44 ± 0.03	0.67 ± 0.03
50	1.16 ± 0.01	0.77 ± 0.03
75	1.21 ± 0.01	0.87 ± 0.03
100	1.27 ± 0.01	1.04 ± 0.03

ность ВАХ при высоком значении RH обусловлена воздействием водяных паров на поверхность исследуемых структур, механизмы которого будут раскрыты далее.

В работе [20] описана чувствительность структур Pt/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Pt (серия ii) к H₂, которая проявляется уже при комнатной температуре. Ток этих образцов при комнатной температуре и RH = 10% в диапазоне напряжений $U = 5\text{--}150\text{ В}$ составляет единицы мА и значительно превышает ток образцов серий i и iii. Вероятно, помимо разных контактов образцы серии ii характеризуются относительно высокой концентрацией носителей заряда. Экспозиция образцов во влажном воздухе с RH = 85% практически не ведет к изменению тока. При комнатной температуре и RH = 10% ток этих образцов с увеличением напряжения растет по степенному закону $I \propto U^m$, где $m = (1.46 \pm 0.02)$. При воздействии RH = 85% m практически не изменяется и составляет (1.48 ± 0.02) . При повышении температуры нагрева рассматриваемых образцов до 200 $^\circ\text{C}$ воздействие высокой влажности атмосферы практически не ведет к изменению их тока.

Повышение температуры нагрева образцов серий i и iii приводит к изменению их реакции на воздействие водяными парами. Показатель степени m для образцов серий i и iii при RH = 85% с повышением температуры

изменяется по-разному (см. табл. 1). Однако, судя по отклику сенсоров на воздействие среды при фиксированном значении RH, эффект влияния влажности окружающей среды на электропроводность структур с повышением температуры снижается (рис. 3) и при $T > 100^\circ\text{C}$ пропадает. В качестве отклика структур (S) на влажность атмосферы было принято следующее отношение:

$$S = (I - I_{10})/I_{10}, \quad (1)$$

где I — ток, текущий через исследуемые образцы при фиксированных значениях U и RH, I_{10} — ток при RH = 10%.

Из полученных данных следует, что наибольшим откликом к воздействию парами воды характеризуются структуры Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt (серия iii). Зависимость отклика S этих образцов, определенного по формуле (1), от RH при комнатной температуре

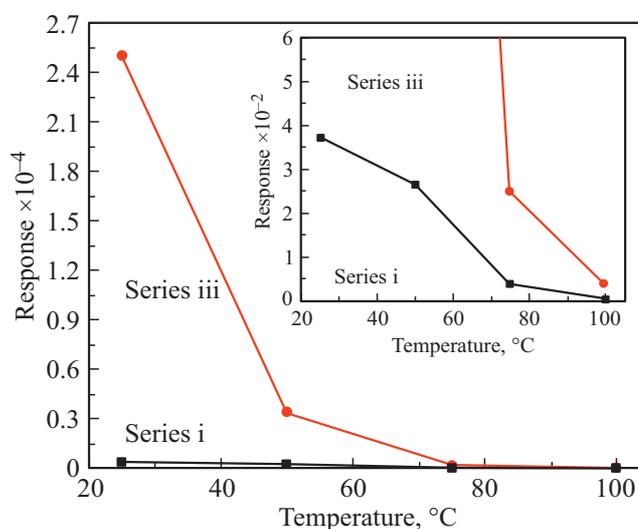


Рис. 3. Температурная зависимость отклика при напряжении 10.7 В для образцов двух серий — i, iii.

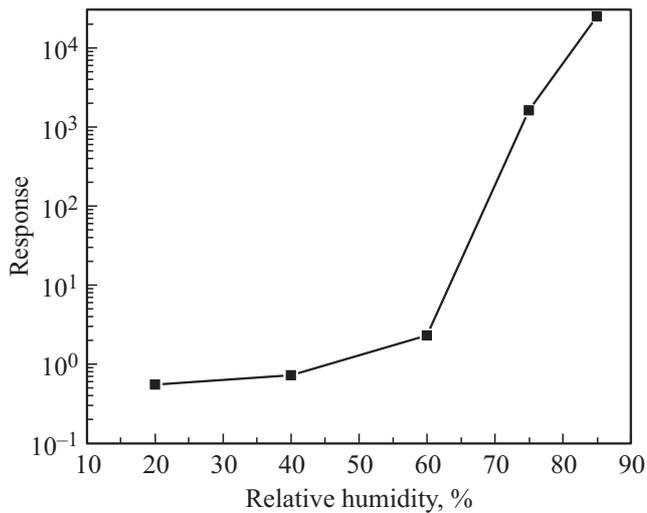


Рис. 4. Зависимость отклика образцов Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt (серия iii) от RH при $U = 10.7$ В.

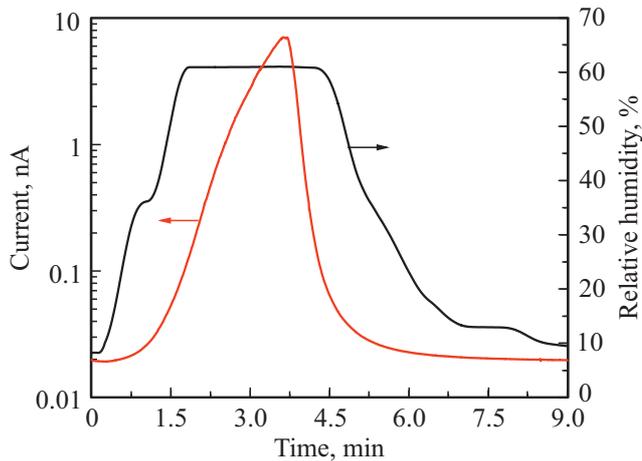


Рис. 5. Временные зависимости тока структуры Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt и уровня RH в измерительной камере. Квазистационарное значение RH соответствует 61.0%.

показана на рис. 4. При воздействии на образец с $RH \leq 60\%$ ток возрастает незначительно, однако при дальнейшем повышении уровня влажности окружающей среды ток резко увеличивается. Из анализа ВАХ при комнатной температуре и разных значениях RH следует, что показатель степени m при снижении RH с 85 до 60% возрастает с 0.67 до 1.31. При $RH < 60\%$ показатель m близок к единице.

На рис. 5 сопоставлены временные зависимости тока структур Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt (серия iii) при напряжении 5 В и комнатной температуре, а также уровня RH в измерительной камере. При этом в камере задавался режим $RH = 61.0\%$. Время установления квазистационарного значения RH в камере объемом 950 см³ при потоке 1000 см³/мин, согласно показаниям датчика НН 4000, составляло 1–3 мин. Из кривых

Таблица 2. Времена отклика и восстановления структуры Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt при воздействии различных уровней RH

RH, %	t_{res} , с	t_{rec} , с
36.2	450	110
61.0	> 210	145

видно, что структуры имеют длительные времена отклика t_{res} , численные значения которых для $RH = 36.2$ и 61.0% приведены в табл. 2. Однако образцы характеризуются малыми временами восстановления t_{rec} . В качестве t_{res} был принят промежуток времени между началом действия паров H₂O на образец и установлением тока на уровне $1.1 I_{RH}$, где I_{RH} — стационарное значение тока сенсора при фиксированном значении концентрации водяных паров. В качестве t_{rec} был принят промежуток времени между началом прокачки сухого воздуха через камеру, в которой расположен образец, и установлением тока образца на уровне $0.9 I_{dry}$, где I_{dry} — стационарное значение тока образца в сухом воздухе. Полученные значения t_{res} и t_{rec} в условиях проведенного эксперимента определяются величиной потока газовой смеси в измерительной камере, объеме измерительной камеры и служат только для оценки быстродействия в выбранных условиях.

Наблюдаемое для структур Pt/ α -Ga₂O₃/Pt и Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt снижение эффекта влияния влажности окружающей среды с повышением температуры и резкое увеличение тока при $RH \geq 60\%$ коррелирует с тем, что наблюдалось в наноструктурах β -Ga₂O₃ [26–28]. Снижение отклика структур на воздействие водяного пара с повышением температуры свидетельствует о физадсорбции молекул H₂O, которая, как известно [21], наблюдается на поверхности металлооксидных полупроводников при $T \leq 100^\circ\text{C}$. На наш взгляд, сильная чувствительность электрических свойств образцов серий i и iii к воздействию водяными парами может объясняться механизмом Гротгуса (Grotthuss) [21,30,31]. Часть физически адсорбированных молекул H₂O даже при низких температурах диссоциирует на H⁺ и OH⁻. Диссоциации способствует высокое приложенное электрическое поле, напряженность которого может существенно возрастать в местах поверхностных дефектов и особенностей рельефа (колонны α -Ga₂O₃). Согласно механизму Гротгуса, и H⁺, и OH⁻ обладают подвижностью и могут переносить заряд. При низком уровне RH поверхность образцов слабо покрыта молекулами H₂O и можно считать, что на поверхности адсорбированы только ионы OH⁻, которые из-за слабого взаимодействия, имеющего место при физической адсорбции, локализованы в районе центров адсорбции, которыми могут быть поверхностные дефекты. В этом случае носителями заряда являются протоны H⁺, миграция которых

Таблица 3. Влияние влажности на характеристики оксидных полупроводников

Материал	Измеряемая величина	S	t_{res} , с	t_{rec} , с	Ссылка
Pt/Ti/ α -Ga ₂ O ₃ / ϵ -Ga ₂ O ₃ /Ti/Pt	<i>I</i>	$\sim 2.5 \cdot 10^4$ RH: 10 \rightarrow 85%	> 210	145	Данная работа
Нанопроволоки β -Ga ₂ O ₃	<i>R</i>	~ 100 RH: 30 \rightarrow 80%	60	—	[27]
Наностержни β -Ga ₂ O ₃ : Na, K	<i>Z</i>	~ 70 RH: 11 \rightarrow 95%	6	21	[28]
Нанопроволоки β -Ga ₂ O ₃	<i>I, R</i>	18 RH: 30 \rightarrow 95%	18	13	[29]
Нанокompозитная пленка SnO ₂ /RGO	<i>C</i>	559.85 RH: 11 \rightarrow 97%	102	6	[30]
Композитная тонкая пленка ZnO/SnO ₂	<i>Z</i>	0.95 RH: 32 \rightarrow 92%	17	65	[31]
Нанопроволоки GeO*	<i>R</i>	0.21 RH: 10 \rightarrow 80%	600	—	[32]
Тонкая пленка WO ₃	<i>I</i>	0.254 RH: 42 \rightarrow 95%	43	15	[33]

Примечание. * Характеристики определены при $T = 100^\circ\text{C}$. *R* — электрическое сопротивление, *Z* — импеданс, *C* — электрическая емкость образцов. Запись типа „RH: 10 \rightarrow 85%“ означает, что в качестве начальной среды для определения отклика был выбран воздух с RH = 10%, а в качестве конечной среды — воздух с RH = 85%.

протекает посредством прыжков между соседними центрами, занятыми OH⁻ [21]. При высоком уровне RH на поверхности структур между электродами образуются сплошные физически адсорбированные слои. При диссоциации молекулы H₂O образующийся H⁺ захватывается другой молекулой H₂O, создавая ион H₃O⁺: H₂O + H₂O \leftrightarrow H₃O⁺ + OH⁻. Таким образом, при высокой влажности окружающей среды перенос заряда осуществляется прыжками H⁺ между молекулами H₂O и ионами OH⁻. Из этой модели следует, что чем выше RH и больше покрытие поверхности молекулами H₂O, тем больше проводимость по поверхности. При образовании нескольких физически адсорбированных слоев H₂O на поверхности диссоциация H₂O резко усиливается [21,30,31].

Из приведенных экспериментальных данных следует, что условием для наблюдения высокой чувствительности к воздействию водяными парами является низкая проводимость материала. На поверхности образцов Pt/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Pt (серия ii) также имеет место формирование физически адсорбированных слоев H₂O, но ток образцов в сухом воздухе настолько велик, что на его фоне эффект влияния влажности окружающей среды несуществен. Образцы Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt (серия iii) отличаются наиболее высокой чувствительностью к воздействию водяными парами в силу большей удельной поверхности из-за особенностей рельефа и наличия дефектных областей на межфазных границах. Повышение температуры способствует переходу от процесса физической адсорбции молекул H₂O к хемосорб-

ции. Хемосорбция характеризуется другой кинетикой, и образование сплошных слоев молекул H₂O становится затруднительным. В области $T > 100^\circ\text{C}$, соответствующей хемосорбции молекул H₂O на поверхности полупроводников, эффект влияния влажности окружающей среды на электрические свойства всех выбранных для исследований образцов не удалось установить.

В табл. 3 приведено сравнение характеристик структур Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt (серия iii) при воздействии паров воды с характеристиками наноструктур β -Ga₂O₃ и других полупроводников при комнатной температуре. Существенная разница в отклике нанопроволок β -Ga₂O₃ на воздействие водяных паров, вероятно, обусловлена различными параметрами микроморфологии исследуемых образцов. Из таблицы следует, что структуры Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt не отличаются высоким быстродействием, но характеризуются самым высоким значением отклика. Таким образом, исследованные структуры представляют интерес для разработки на их основе датчиков влажности окружающей среды с низкими рабочими температурами.

5. Заключение

Исследована зависимость электрической проводимости структур на основе α -Ga₂O₃ и α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃ от уровня влажности окружающей среды в области температур 25–100^oC. Показано, что структуры с платиновыми контактами Pt/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Pt, характеризующиеся высокими током и чувствительностью к

H_2 , практически не проявляют реакции на изменение концентрации водяных паров. Структуры Pt/ α - Ga_2O_3 /Pt и Pt/Ti/ α - Ga_2O_3 / ϵ - Ga_2O_3 /Ti/Pt, напротив, характеризующиеся высоким сопротивлением и отсутствием чувствительности к H_2 , обладают значительной реакцией на изменение уровня влажности атмосферы. Повышение RH с 10 до 85% при комнатной температуре приводит к росту тока образцов Pt/ α - Ga_2O_3 /Pt на 2–3 порядка, а для образцов Pt/Ti/ α - Ga_2O_3 / ϵ - Ga_2O_3 /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 $RH \geq 60\%$. С повышением температуры образцов с 25 до 100°C эффект влияния водяных паров на электропроводность уменьшается и при $T > 100^\circ C$ пропадает. Полученные результаты объясняются в рамках механизма Гротгусса, основанного на проводимости H^+ в физически адсорбированных слоях молекул H_2O и ионов OH^- на поверхности твердых тел. Образцы Pt/Ti/ α - Ga_2O_3 / ϵ - Ga_2O_3 /Ti/Pt, полученные на подложке PSS, в силу развитого рельефа поверхности и наличия дефектных областей на межфазных границах имеют наибольшую чувствительность к влажности окружающей среды и выглядят перспективными для создания сенсоров уровня влажности RH в атмосфере с низкими рабочими температурами.

Благодарности

SEM- и EDX-исследования образцов серии iii проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования „Аналитический центр геохимии природных систем“ НИ ТГУ.

Финансирование работ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10043).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Pavesi, F. Fabbri, F. Boschi, G. Piacentini, A. Baraldi, M. Bosi, E. Gombia, A. Parisini, R. Fornari. *Mater. Chem. Phys.*, **205**, 502 (2018).
- [2] F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi, D. Delmonte, M. Bosi, R. Fornari. *Inorg. Chem.*, **55** (22), 12079 (2016).
- [3] S. Shapenkov, O. Vyvenko, E. Ubyivovk, O. Medvedev, G. Varygin, A. Chikiryaka, A. Pechnikov, M. Scheglov, S. Stepanov, V. Nikolaev. *Phys. Status Solidi A*, **217**, 1900892 (2020).
- [4] T. Ma, X. Chen, F. Ren, S. Zhu, S. Gu, R. Zhang, Y. Zheng, J. Ye. *Semiconductors*, **40**, 012804 (2019).
- [5] H. Sun, K.H. Li, C.G.T. Castanedo, S. Okur, G.S. Tompa, T. Salagaj, S. Lopatin, A. Genovese, X. Li. *Cryst. Growth Des.*, **18**, 2370 (2018).
- [6] Y. Oshima, E.G. Vllora, K. Shimamura. *Appl. Phys. Express*, **8**, 055501 (2015).
- [7] Y. Yao, L.A.M. Lyle, J.A. Rokholt, S. Okur, G.S. Tompa, T. Salagaj, N. Sbrockey, R.F. Davis, L.M. Porter. *ECS Trans.*, **80** (7), 191 (2017).
- [8] V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, S.V. Shapenkov, M.P. Scheglov, A.V. Chikiryaka, O.F. Vyvenko. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 045014 (2020).
- [9] А.И. Печников, С.И. Степанов, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, М.А. Одноблюдов, В.И. Николаев. *ФТП*, **6**, 789 (2019).
- [10] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **44**, 63 (2016).
- [11] E. Ahmadi, Y. Oshima. *J. Appl. Phys.*, **126**, 160901 (2019).
- [12] В.И. Николаев, А.И. Печников, Л.И. Гузилова, А.В. Чикиряка, М.П. Щеглов, В.В. Николаев, С.И. Степанов, А.А. Васильев, И.В. Щемеров, А.Я. Поляков. *Письма ЖТФ*, **46** (5), 27 (2020).
- [13] A.Y. Polyakov, V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, E.B. Yakimov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, A.A. Vasilev, A.I. Kochkova, A.V. Chernykh, S.J. Pearton. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**, 045003 (2020).
- [14] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I.V. Shchemerov, E.B. Yakimov, V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, A.V. Chernykh, K.D. Shcherbachev, A.S. Shikoh, A.I. Kochkova, A.A. Vasilev, S.J. Pearton. *APL Mater.*, **7**, 051103 (2019).
- [15] A. Parisini, A. Bosio, V. Montedoro, A. Gorreri, A. Lamperti, M. Bosi, G. Garulli, S. Vantaggio, R. Fornari. *APL Mater.*, **7**, 031114 (2019).
- [16] M. Mulazzi, F. Reichmann, A. Becker, W. M. Klesse, P. Alippi, V. Fiorentini, A. Parisini, M. Bosi, R. Fornari. *APL Mater.*, **7**, 022522 (2019).
- [17] Y.M. Lu, C. Li, X.H. Chen, S. Han, P.J. Cao, F. Jia, Y.X. Zeng, X.K. Liu, W.Y. Xu, W.J. Liu, D.L. Zhu. *Chinese Physics B*, **28**, 018504 (2019).
- [18] Y. Arata, H. Nishinaka, D. Tahara, M. Yoshimoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2), (2017).
- [19] В.М. Калыгина, В.И. Николаев, А.В. Алмаев, А.В. Цымбалов, В.В. Копьев, Ю.С. Петрова, И.А. Печников, П.Н. Бутенко. *ФТП*, **10**, 1035 (2020).
- [20] A.V. Almaev, V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, A.V. Chikiryaka, N.N. Yakovlev, V.M. Kalygina, V.V. Kopyev, E.V. Chernikov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 414004 (2020).
- [21] H. Farahani, R. Wagiran, M.N. Hamidon. *Sensors*, **14**, 7881 (2014).
- [22] S.J. Chang, Y.L. Wu, W.Y. Weng, Y.-H. Lin, W.K. Hsieh, J.K. Sheu, C.L. Hsu. *J. Electrochem. Soc.*, **161** (9), H508 (2014).
- [23] J.S. Hwang, T.Y. Liu, S. Chattopadhyay, G.M. Hsu, A.M. Basilio, H.W. Chen, Y.K. Hsu, W.H. Tu, Y.-G. Lin, K.H. Chen, C.-C. Li, S.B. Wang, H.Y. Chen, L.C. Chen. *Nanotechnology*, **24**, 055401 (2013).
- [24] W. He, W. Wu, Q. Li, K. Chen, X. Lu. *Chem. Nano Mater.*, **6**, 208 (2020).
- [25] A. Afzal. *J. Materiomics*, **5**, 542 (2019).
- [26] G. Domènech-Gil, I.P. Riera, E. López-Aymerich, P. Pellegrino, S. Barth, I. Gràcia, C. Cané, J.D. Prades, M. Moreno-Sereno, A. Romano-Rodríguez. *Proceedings*, **1** (4), 468 (2017). <https://doi.org/10.3390/proceedings1040468>

- [27] G. Domenech-Gil, I. Riera, E. Lopez-Aymerich, M. Moreno, P. Pellegrino, I. Gracia, C. Cane, S. Barth, A. Romano-Rodriguez. *Proceedings*, **2** (13), 958 (2018).
<https://doi.org/10.3390/proceedings2130958>
- [28] D. Wang, Y. Lou, R. Wang, P. Wang, X. Zheng, Y. Zhang, N. Jiang. *Ceram. Int.*, **41**, 14790 (2015).
- [29] Y.M. Juan, S.J. Chang, H.T. Hsueh, S.H. Wang, W.Y. Weng, T.C. Cheng, C.L. Wu. *RSC Adv.*, **5**, 84776 (2015).
- [30] D. Zhang, H. Chang, P. Li, R. Liu, Q. Xue. *Sensors Actuators B*, **225**, 233 (2016).
- [31] M. Velumani, S.R. Meher, Z.C. Alex. *Sensors Actuators B*, **301**, 127084 (2019).
- [32] J. Samá, M.S. Seifner, G. Doménech-Gil, J.K. Santander. *Sensors Actuators B*, **243**, 669 (2017).
- [33] Y.M. Juan, S.J. Chang, H.T. Hsueh, T.C. Chen, S.W. Huang, Y.H. Lee, T.J. Hsueh, C.L. Wu. *Sensors Actuators B*, **219**, 43 (2015).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of ambient humidity on the electrical conductivity properties of polymorphic Ga₂O₃ structures

A.V. Almaev¹, V.I. Nikolaev^{2,3}, S.I. Stepanov^{2,3},
N.N. Yakovlev¹, A.I. Pechnikov³, E.V. Chernikov¹,
B.O. Kushnarev¹

¹ National Research Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

² Perfect Crystals LLC,
194064 St. Petersburg, Russia

³ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The effect of ambient humidity on the electrical conductivity properties of α -Ga₂O₃ and α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃ structures has been studied. Polymorphic Ga₂O₃ epitaxial layers were deposited by chloride vapor phase epitaxy on sapphire substrates. Pt and Pt/Ti were used as contacts. It was found that Pt/ α -Ga₂O₃/Pt and Pt/Ti/ α -Ga₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃/Ti/Pt structures exhibited a high sensitivity of the current-voltage characteristics to atmospheric humidity in the temperature range 25–100°C. It was found that the effect of water vapor on the current-voltage characteristics of the structures was reversible and the most significant changes in the current in the samples were observed at a relative humidity $RH \geq 60\%$. With increasing temperature the effect of atmospheric humidity on the current-voltage characteristics decreased and disappeared at $T > 100^\circ\text{C}$. The experimental results obtained are explained in terms of the Grotthus mechanism.