

Высокая чувствительность пленок оксида индия, полученных методом хлоридной газофазной эпитаксии, к аммиаку

© Д.А. Алмаев¹, А.В. Алмаев^{1,2}, В.И. Николаев^{3,4}, П.Н. Бутенко^{1,3}, М.П. Щеглов³,
А.В. Чикиряка³, А.И. Печников³

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

² ООО „Фокон“,
248009 Калуга, Россия

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

⁴ ООО „Совершенные кристаллы“,
194223 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: almaev001@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2023 г.

В окончательной редакции 13 апреля 2023 г.

Принята к публикации 13 апреля 2023 г.

Исследовано влияние H_2 , NH_3 , CO и O_2 на электропроводящие свойства пленок In_2O_3 , полученных методом хлоридной газофазной эпитаксии. В интервале температур $200–550^\circ C$ пленки In_2O_3 демонстрируют газовую чувствительность ко всем рассмотренным газам, имея относительно высокое быстродействие и повторяемость циклов. Наибольший отклик был получен при воздействии NH_3 , который при температуре $400^\circ C$ и концентрации газа 1000 млн^{-1} превысил 33 отн.ед. Предложен качественный механизм газовой чувствительности пленок In_2O_3 . Полученные газочувствительные характеристики сопоставлены с известными сенсорами NH_3 на основе различных материалов. Показано, что метод хлоридной газофазной эпитаксии позволяет получать пленки оксида индия с высокой газовой чувствительностью.

Ключевые слова: пленки In_2O_3 , хлоридная газофазная эпитаксия, газочувствительные свойства, отклик.

DOI: 10.21883/FTP.2023.03.55626.4704

1. Введение

Оксид индия — металлооксидный полупроводник n -типа проводимости, который за счет оптической прозрачности в видимой области спектра (ширина запрещенной зоны $E_g = 3.5–3.7 \text{ эВ}$ [1–5]), низкой эффективной массы электронов ($m_n = 0.16–0.25 m$ [3,6,7]), высокой каталитической активности и проводимости, вызванной наличием дважды ионизированных вакансий кислорода, получил широкое распространение и может быть использован в газовых сенсорах, солнечных элементах, сенсорных и жидкокристаллических дисплеях, тонкопленочных транзисторах, оптоэлектронных и фотоэлектрических устройствах, контактах и диодах Шоттки [1–5,8–18]. Столь обширные и разнообразные области применения чаще относят к $In_2O_3:Sn$ [1,3,5,8], в то время как свойства нелегированного In_2O_3 наиболее активно исследуют для газовой сенсорики [1,2,11–18]. In_2O_3 обладает полиморфизмом и в качестве основных полиморфных модификаций выделяют три: объемноцентрированный кубический $c-In_2O_3$; ромбоэдрический $rh-In_2O_3$ и орторомбический $o-In_2O_3$. $c-In_2O_3$ является единственным термостабильным полиморфом, что привлекает наибольший исследовательский интерес [1,3,5,8,9,11–16,19–21].

В табл. 1 представлены газочувствительные свойства структур на основе In_2O_3 , которые демонстрируют высокий отклик (S) на воздействие различных газов при

относительно низких температурах (T) и концентрациях газа (n_g). Из приведенных данных следует, что In_2O_3 привлекателен в качестве газовых сенсоров NO_2 , O_3 , этанола, NH_3 и ацетона. Структуры на основе In_2O_3 демонстрируют высокую чувствительность к NO_2 и O_3 при $n_g < 1 \text{ млн}^{-1}$ [10,12,14]. Воздействие этанола и ацетона не всегда приводит к высоким значениям S , но исследования чувствительности именно к этим газам чаще встречаются в литературе [2,13,15,16]. Отдельно стоит отметить сенсоры NH_3 на основе иерархических структур In_2O_3 , так как газочувствительные характеристики $rh-In_2O_3$ превосходят WO_3 , который является самым распространенным материалом для обнаружения NH_3 [11].

Детальное изучение газочувствительных свойств In_2O_3 ограничено из-за отсутствия качественных кристаллов этого материала. В литературе [3,4,17–19] есть информация о следующих методах роста пленок In_2O_3 : атомно-слоевое осаждение (ALD), импульсное лазерное осаждение (PLD), молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE), осаждение металлорганических соединений из газовой фазы (MOCVD), ВЧ магнетронное распыление (RFMS), электронно-лучевое испарение (EBE), химическое газофазное осаждение с участием паров воды (mist-CVD), химическое газофазное осаждение при низком давлении (LPCVD). Метод хлоридной газофазной эпитаксии (HVPE) является достаточно новым для получения In_2O_3 . На данный момент доступно не так

Таблица 1. Газочувствительные свойства структур на основе In_2O_3

Материал	Метод получения	$T, ^\circ\text{C}$	Газ/ n_g	S , отн.ед	Источник
Пленки $c\text{-In}_2\text{O}_3$	Золь-гель	300	$\text{NO}_2/100 \text{ млн}^{-1}$	31.3	[1]
Тонкие пленки $c\text{-In}_2\text{O}_3$	Распылительный пиролиз	370	$\text{H}_2/3000 \text{ млн}^{-1}$	25	[10]
		270	$\text{O}_3/1 \text{ млн}^{-1}$	2000	
Нанопроволоки $c\text{-In}_2\text{O}_3$	Химическое газофазное осаждение	300	Этанол/80 млн ⁻¹	1.46	[2]
Иерархические структуры $c\text{-In}_2\text{O}_3$	Отжиг порошка InOOH	300	$\text{NH}_3/5 \text{ млн}^{-1}$	17	[11]
Пленки $c\text{-In}_2\text{O}_3$	Золь-гель	350	$\text{CO}/1000 \text{ млн}^{-1}$	1.14	[12]
		250	$\text{NO}_2/900 \text{ млрд}^{-1}$	1.7	
Наноструктуры $c\text{-In}_2\text{O}_3$	Гидротермальный	90	$\text{O}_3/100 \text{ млрд}^{-1}$	7.5	[14]
Нанопроволоки $c\text{-In}_2\text{O}_3$	Золь-гель	400	Этанол/5 млн ⁻¹	4	[15]
Микроцветы $c\text{-In}_2\text{O}_3$	Гидротермальный	220	Ацетон/50 млн ⁻¹	4.1	[16]
Иерархические структуры $rh\text{-In}_2\text{O}_3$	Отжиг порошка InOOH	300	$\text{NH}_3/5 \text{ млн}^{-1}$	1.9	[11]
Пленки $rh\text{-In}_2\text{O}_3$	Золь-гель	350	$\text{CO}/1000 \text{ млн}^{-1}$	1.17	[12]
		250	$\text{NO}_2/900 \text{ млрд}^{-1}$	1.5	
Наноцветы $rh\text{-In}_2\text{O}_3$	Отжиг порошка InOOH	280	Этанол/50 млн ⁻¹	22	[13]
Наноструктуры $rh\text{-In}_2\text{O}_3$	Гидротермальный	90	$\text{O}_3/100 \text{ млрд}^{-1}$	12	[14]
Наноструктуры $c + rh\text{-In}_2\text{O}_3$				5.5	
Нанопроволоки $c + rh\text{-In}_2\text{O}_3$	Золь-гель	300	Этанол/5 млн ⁻¹	40	[15]
Микроцветы $c + rh\text{-In}_2\text{O}_3$	Гидротермальный	250	Ацетон/50 млн ⁻¹	12	[16]

много сведений [17–21] о росте пленок In_2O_3 методом HVPE, при этом отсутствует подробная информация о свойствах получаемых кристаллов. Известно, что HVPE является недорогим методом, позволяющим достигать очень высокие скорости роста, а в отдельных случаях он позволяет получать развитую поверхность, что особенно важно в случае газовых сенсоров [22]. Кроме этого, известно большое количество работ по получению пленок металлооксидных полупроводников (МОп/п) [3,19–28] высокого структурного качества методом HVPE.

Данная работа посвящена исследованию газочувствительных свойств пленок $c\text{-In}_2\text{O}_3$, полученных методом HVPE.

2. Методика эксперимента

Пленки In_2O_3 толщиной 0.5 мкм были выращены методом (HVPE), используя газообразные хлорид индия и кислород в качестве прекурсоров. Рост проходил на сапфировых подложках базисной ориентации (0001) толщиной 430 мкм при $T = 600^\circ\text{C}$. Специального легирования пленок не проводилось. На поверхности пленок через маску были сформированы плоскопараллельные контакты методом магнетронного распыления мишени Pt с межэлектродным расстоянием 150 мкм.

Фазовый состав образцов исследовался методом рентгенодифракционного анализа (РДА), с использованием дифрактометра АО ИЦ „Буревестник“ с источником CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в режиме $\theta - 2\theta$ сканирования. Исследования микрорельефа поверхности пленок проведены методом сканирующей электронной микроскопии с полевым эффектом (ПЭСЭМ), с использованием установки Argeo 2 при ускоряющем напряжении 2 кВ.

Перед измерением газочувствительных характеристик пленок проводился их предварительный прогрев до $T = 550^\circ\text{C}$ в потоке чистого сухого воздуха для стабилизации свойств контактов и регенерации поверхности. Исследования газовой чувствительности проводены при помощи микрозондовой установки фирмы Nextron и источника-измерителя Keithley 2636A. Процесс измерений был автоматизирован при помощи программ, разработанных в среде Lab View. Измерения проведены в темновых условиях, в потоке чистого сухого воздуха или в газовой смеси чистый сухой воздух+целевой газ. В качестве целевых газов были выбраны H_2 , NH_3 , CO и O_2 . Чтобы исключить влияние предыстории образца на результаты эксперимента, каждый образец подвергался воздействию только одного газа. Величина потока газовых смесей через измерительную камеру поддерживалась на постоянном уровне и составляла $1000 \text{ см}^3/\text{мин}$. При исследовании чувствительности пленок к кислороду

использовали смесь $N_2 + O_2$, а величина потока газовой смеси составляла $500 \text{ см}^3/\text{мин}$. Источником чистого сухого воздуха являлся генератор ГЧВ-1.2–3.5 фирмы „НПП Химэлектроника“. Поток целевого газа в смеси с воздухом задавался с точностью $\pm 0.5\%$ при помощи генератора газовых смесей Микрогаз Ф-06 фирмы „Интерра“. Газочувствительные характеристики измерены в широком интервале T от 30 до 550°C при постоянном смещении $U = 2 \text{ В}$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные свойства пленок In_2O_3

Анализ РДА спектра пленок In_2O_3 (рис. 1, *a*) в логарифмическом масштабе показал наличие пиков при $2\theta = 30.6$ и 35.5° , соответствующих отражениям от плоскостей (222) и (004) *c*- In_2O_3 . Кроме этого, на дифрактограмме присутствуют отражения с высокой интенсивностью от сапфировой подложки, соответствующие семейству плоскостей (0001). На снимке ПЭСЭМ (рис. 1, *b*) видно, что пленки In_2O_3 имеют зернистую

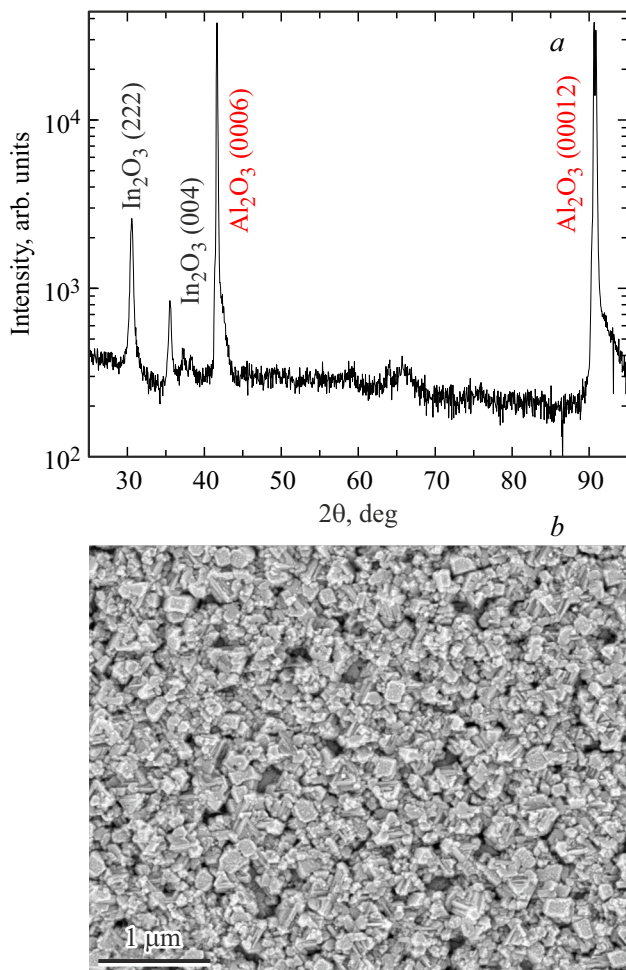


Рис. 1. РДА спектр (*a*) и снимок ПЭСЭМ (*b*) пленок In_2O_3 на сапфировой подложке.

структуру с огранкой, близкой к форме квадрата и характеристическим размером зерен $D_g = 100\text{--}200 \text{ нм}$.

3.2. Газочувствительные свойства пленок In_2O_3

Воздействие целевых газов приводило к обратимому изменению сопротивления (R), для восстановительных газов H_2 , NH_3 и CO значения R уменьшались, а для O_2 — увеличивались. В таком случае для определения значений отклика S были выбраны следующие отношения:

$$S_{r.g.} = R_{air}/R_g, \quad (1)$$

$$S_{o.g.} = R_O/R_N, \quad (2)$$

где $S_{r.g.}$ — отклик на восстановительные газы; S_O — отклик на O_2 ; R_{air} , $R_{r.g.}$, R_O и R_N — квазистационарные значения сопротивлений образцов в чистом сухом воздухе, при воздействии восстановительных газов, при воздействии O_2 и в атмосфере N_2 соответственно. Для оценки быстродействия пленок In_2O_3 проведен анализ временных зависимостей R и определены значения времени отклика (t_{res}) и восстановления (t_{rec}). В качестве t_{res} при воздействии H_2 , NH_3 и CO брали временной интервал между началом действия на пленку соответствующей газовой смеси и моментом установления ее сопротивления на уровне $1.1R_{r.g.}$, а при воздействии O_2 — временной интервал между началом действия на пленку смеси $N_2 + O_2$ и установлением ее сопротивления на уровне $0.9R_O$. В качестве t_{rec} при воздействии H_2 , NH_3 и CO был выбран временной интервал между началом продувки через камеру с образцами чистого воздуха и установления их сопротивления на уровне $0.9R_{air}$, а при воздействии O_2 — временной интервал между началом продувки N_2 через камеру и установлением сопротивления пленок In_2O_3 на уровне $1.1R_N$.

На температурных зависимостях отклика (рис. 2, *a*) показано, что пленки In_2O_3 начинают чувствовать CO только при $T \geq 200^\circ\text{C}$, для остальных газов эта температура выше на 50°C . На кривых $S(T)$ достаточно четко видны значения температуры максимального отклика (T_{max}), до достижения которых значения S растут, а после — уменьшаются. Так как наличие в газовой смеси NH_3 приводило к наибольшему отклику, воздействие NH_3 на пленки In_2O_3 будет рассмотрено более подробно. Концентрационные зависимости отклика пленок In_2O_3 были измерены при уже известных значениях T_{max} . Данные зависимости при воздействии NH_3 (рис. 2, *b*) оказались линейными, а для других газов (см. табл. 2) значения S при увеличении n_g возрастают по степенному закону. Газовая чувствительность пленок In_2O_3 к NH_3 возрастает по мере проведения измерений, при одних и тех же условиях значение S сначала не превышало 14 (рис. 2, *a*), а в конце измерений составило 33.3 (рис. 2, *b*). Значения сопротивления в отсутствие целевых газов в атмосфере воздуха при T_{max} находились в промежутке $R = 0.1\text{--}2.5 \text{ ГОм}$.

На рис. 3 представлены температурные зависимости t_{res} и t_{rec} пленок In_2O_3 при воздействии CO , H_2 , NH_3

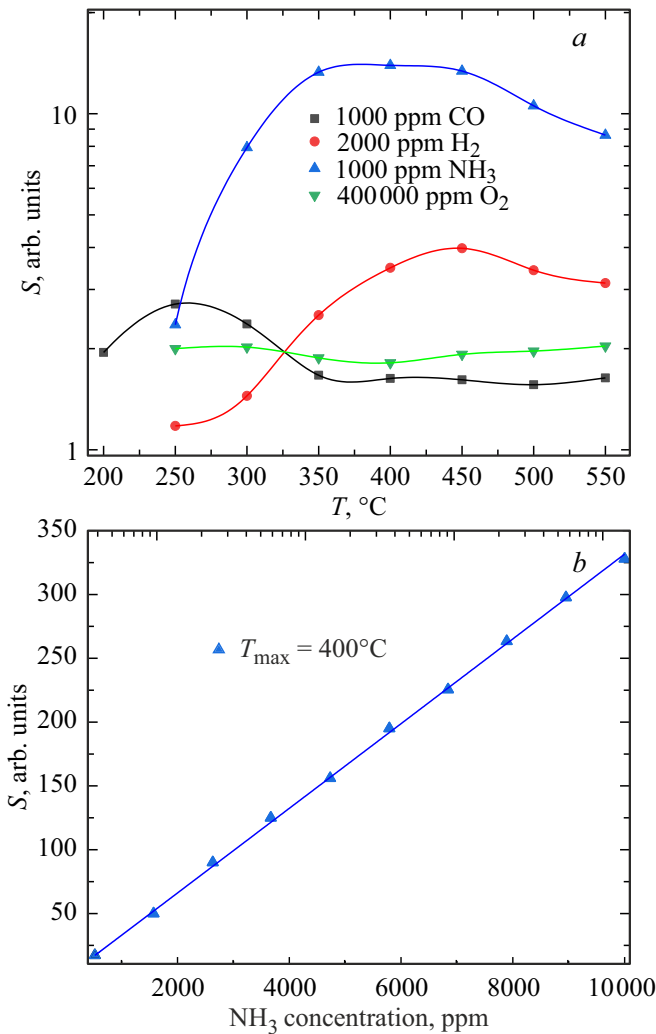


Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные (b) зависимости отклика пленок In₂O₃ при воздействии целевых газов и NH₃ соответственно.

и O₂. Полученные значения t_{res} и t_{rec} могут служить только для оценки быстродействия пленок In₂O₃ в указанных условиях эксперимента и включают в себя время, необходимое для установления стационарного состояния атмосферы в измерительной камере. Сумма t_{res} и t_{rec} при воздействии целевых газов во всем диапазоне T возрастает в следующем порядке: O₂ → NH₃ → CO → H₂, чем меньше $t_{\text{res}} + t_{\text{rec}}$, тем выше быстродействие. При

Таблица 2. Значения, полученные из анализа концентрационных зависимостей отклика пленок In₂O₃ при воздействии CO, H₂ и O₂

Газ	CO		H ₂		O ₂	
$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	300		450		550	
$n_g, \text{млн}^{-1}$	600	10 ⁴	580	10 ⁴	4 · 10 ⁴	10 ⁶
$S, \text{отн.ед.}$	1.7	3.3	4.1	9.5	1.3	4.2

повышении T наблюдалось характерное уменьшение значений t_{res} и t_{rec} по экспоненциальному закону. Исключением является H₂, при его воздействии на участке $T = 250\text{--}350^\circ\text{C}$ присутствует рост значений t_{res} и t_{rec} . При T_{\max} сумма t_{res} и t_{rec} пленок In₂O₃ при воздействии CO, H₂, NH₃ и O₂ составила 69.5, 68.1, 129.1 и 182 с соответственно.

На рис. 4, а показаны временные зависимости сопротивления пленок In₂O₃ при циклическом воздействии целевых газов. Участки спада сопротивления при воздействии NH₃, H₂, CO и нарастания сопротивления пленок In₂O₃ после воздействия этих газов аппроксимируются следующими формулами соответственно:

$$R(t) = R_{\text{rg}} + A \exp(-t/\tau_1), \tag{3}$$

$$R(t) = R_{\text{air}} - B_1 \exp(-t/\tau_2) - B_2 \exp(-t/\tau_3) - B_3 \exp(-t/\tau_4), \tag{4}$$

где t — время; A, B_1, B_2 и B_3 — константы; τ_1, τ_2, τ_3 и τ_4 — постоянные времена. Постоянная времени τ_1

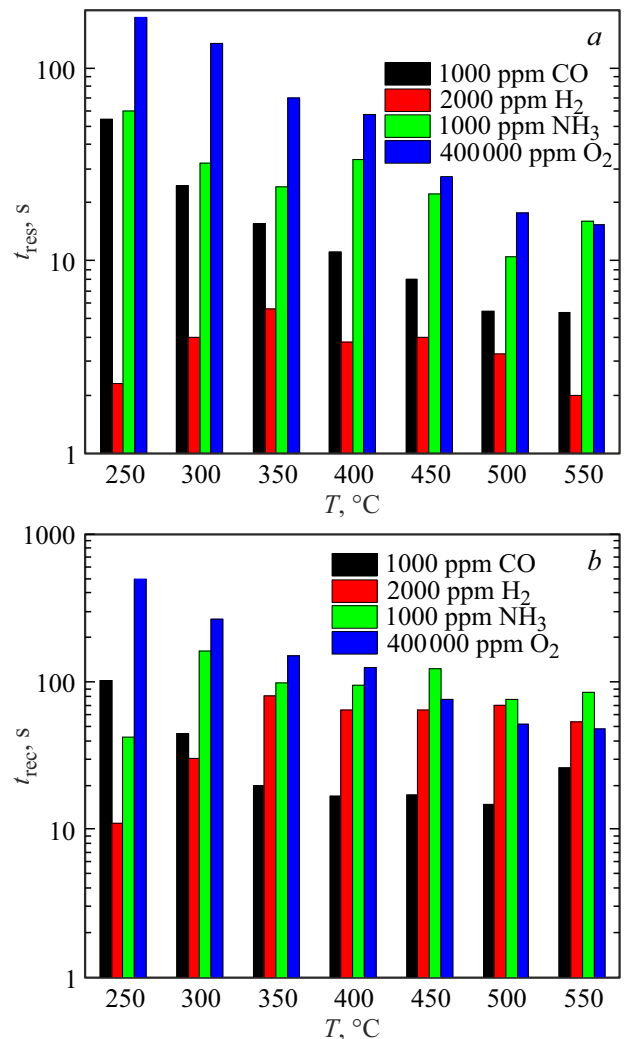


Рис. 3. Температурные зависимости времени отклика (а) и восстановления (b) пленок In₂O₃ при воздействии целевых газов.

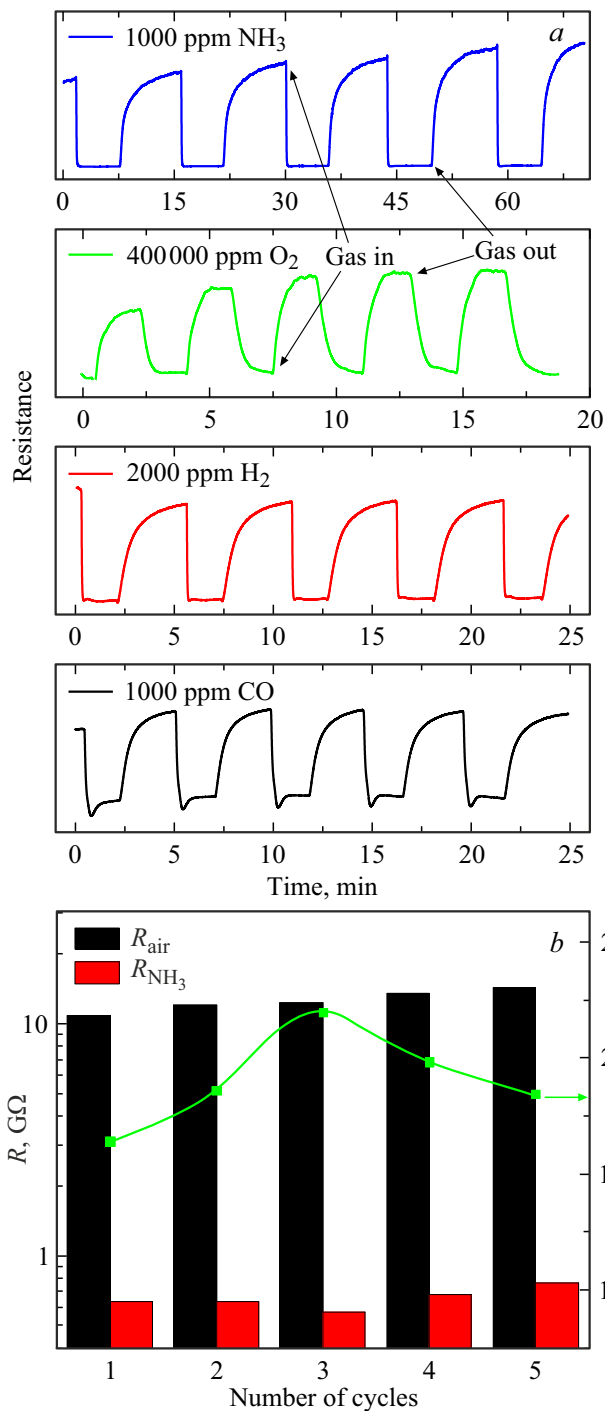


Рис. 4. Временные зависимости сопротивления при пятикратном воздействии целевых газов (а) и зависимость R_{air} , R_{NH_3} и S от i (б) для пленок In_2O_3 при $T = 400^\circ C$.

связана со временем релаксации адсорбции соответствующих газовых молекул на поверхности полупроводника, а τ_2 , τ_3 и τ_4 — со временами релаксаций десорбции этих газовых молекул на поверхности полупроводника. Для исследуемых образцов при воздействии NH_3 , CO и H_2 выполняются следующие условия: $\tau_3 = \tau_4 \ll \tau_2$ и $\tau_2 = \tau_3 \ll \tau_4$, соответственно. Участки нарастания со-

противления при воздействии O_2 и спада сопротивления пленок In_2O_3 после его воздействия аппроксимируются следующими формулами соответственно:

$$R(t) = R_O - C \exp(-t/\tau_5), \quad (5)$$

$$R(t) = R_N + D \exp(-t/\tau_6), \quad (6)$$

где C и D — константы; τ_5 и τ_6 — постоянные времени. Временные зависимости сопротивления пленок In_2O_3 могут быть использованы для определения дрейфа отклика ΔS . Количественная оценка значений ΔS проведена при помощи следующего выражения:

$$\Delta S = |(S_i/S_{av} - 1) \cdot 100|, \quad (7)$$

где S_i — значения отклика при i -м воздействии газа; S_{av} — среднее значение отклика. Относительно высокие значения ΔS наблюдались при воздействии CO , NH_3 и O_2 , которые не превышали 12%. Наибольший дрейф наблюдался при первом воздействии целевых газов, что характерно при проведении подобных измерений, а увеличению порядкового номера i соответствует нелинейный спад значений ΔS . Наибольшую

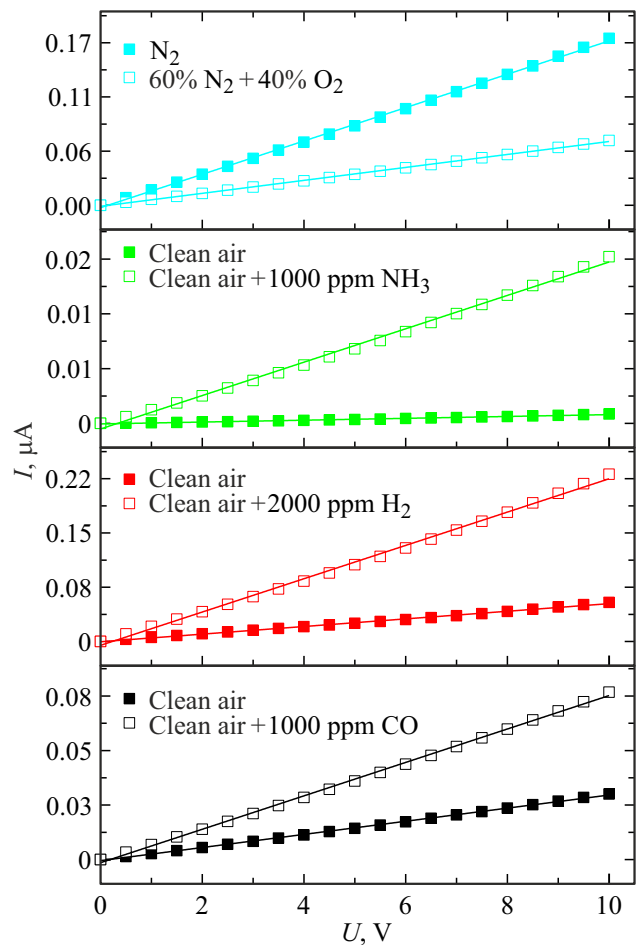


Рис. 5. ВАХ при воздействии целевых газов на пленки In_2O_3 при T_{max} .

повторяемость в условиях одного эксперимента демонстрируют пленки In_2O_3 при воздействии H_2 , среднее значение ΔS составило 0.7%. Динамика изменения отклика пленок In_2O_3 при циклическом воздействии NH_3 показана на рис. 4, *b*, где R_{NH_3} — квазистационарные значения сопротивлений образцов в смеси чистый сухой воздух + $1000 \text{ млн}^{-1} \text{ NH}_3$.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых образцов при T_{max} в воздухе, N_2 и при воздействии CO , H_2 , NH_3 и O_2 (рис. 5) являются линейными и симметричными. Воздействие газов приводило к изменению наклона ВАХ. Зависимость отклика от напряжения практически отсутствует до $U = 10 \text{ В}$. Слабый спад отклика наблюдался только при воздействии NH_3 до $U = 2 \text{ В}$, что скорее всего связано с низким током в атмосфере чистого воздуха.

3.3. Механизм газовой чувствительности пленок In_2O_3

При известном значении подвижности электронов ($\mu = 60 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [3,5–7,17,29–31]) была получена температурная зависимость концентрации электронов (n) и дебаевской длины экранирования (L_D) (рис. 6). Для расчета значений L_D использовано следующее выражение [32]:

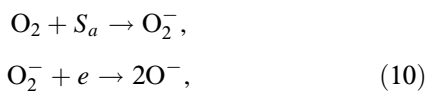
$$L_D = [\epsilon_0 \epsilon_r kT / (e^2 n)]^{0.5}, \quad (8)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ_r — статическая диэлектрическая проницаемость, которая равна 10.7 для $c\text{-In}_2\text{O}_3$ [6,7,33]; k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона. Согласно нашим оценкам $L_D \ll D_g$, что свидетельствует о надбарьерном механизме проводимости, согласно которому на границе раздела зерен существуют потенциальные барьеры для электронов высотой $e\epsilon_s$, где ϵ_s — поверхностный потенциал. В атмосфере воздуха молекулярный кислород хемосорбируется на поверхности пленок In_2O_3 , захватывая электроны из зоны проводимости, что приводит к образованию приповерхностного слоя, обедненного электронами, и увеличению изгиба энергетических зон вверх, $e\phi_s \propto N_i^2$, где N_i — поверхностная плотность хемосорбированных ионов кислорода. Сопротивление в таком случае описывается следующим выражением [32]:

$$R = R_0 \exp[e\phi_s / (kT)], \quad (9)$$

где R_0 — параметр, определяемый свойствами полупроводника, который слабо зависит от изменения состава атмосферы.

При $T > 150^\circ\text{C}$ на поверхности In_2O_3 преобладает атомарная форма хемосорбированного кислорода O^- , которая образуется следующим образом [34]:



где S_a — центр адсорбции. При воздействии O_2 с поверхностью пленок In_2O_3 увеличивается N_i и, согласно выражению (9), увеличивается R . Наличие в

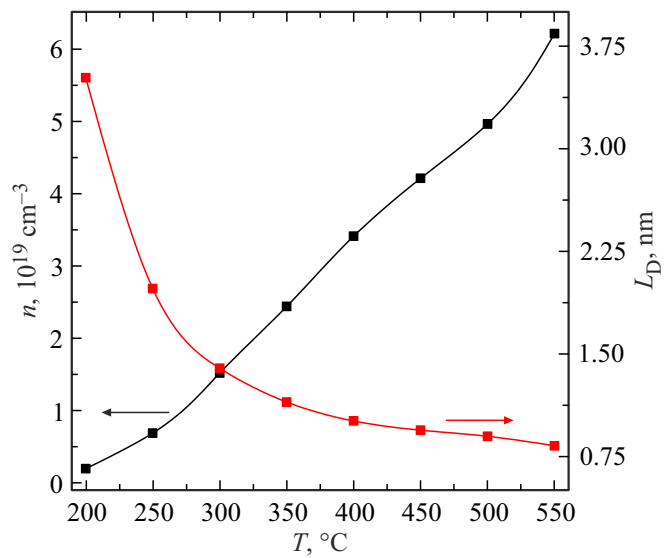
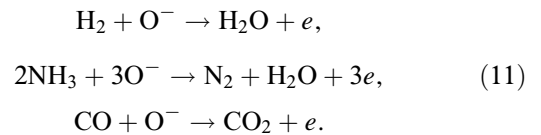


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации электронов и дебаевской длины экранирования для пленок In_2O_3 .

газовой смеси восстановительных газов приводит к уменьшению N_i в результате их взаимодействия с O^- на поверхности пленок In_2O_3 . Взаимодействие восстановительных газов с O^- на поверхности пленок In_2O_3 может быть описано следующими химическими уравнениями [21,35–37]:



В результате этих реакций уменьшаются поверхностная плотность хемосорбированных ионов кислорода N_i , величина $e\phi_s$ и ширина области пространственного заряда ОПЗ, в зону проводимости пленок In_2O_3 поступают электроны, а продукты реакций десорбируются с поверхности в виде молекул H_2O , N_2 и CO_2 .

3.4. Сравнение газовой чувствительности к NH_3 структур на основе In_2O_3 с другими МОп/п

Пленки In_2O_3 , полученные методом HVPE, демонстрируют очень высокую чувствительность к NH_3 . Значения T_{max} и соответствующие им значения максимального отклика (S_{max}) при фиксированных n_g представлены и сопоставлены с другими работами [11,38–44] в табл. 3. Наиболее интересные результаты показали сенсоры NH_3 на основе In_2O_3 [11,41,42]. Несмотря на не столь высокую чувствительность, значения S оказались относительно высокими при существенно меньших n_g и T_{max} , что вероятно связано с особенностями структур, которые приводят к высокой чувствительности, но существенно ограничивают быстродействие [35,45,46]. Пленки на основе других МОп/п отличаются значительно

Таблица 3. Сравнение газочувствительных характеристик In_2O_3 с другими материалами при воздействии NH_3

Структура	Метод роста	n_g , млн ⁻¹	T_{\max} , °C	S_{\max} , отн.ед.	Ссылка
Пленки In_2O_3	HVPE	1000	400	33.3	Данная работа
		520		17.3	
Иерархические структуры In_2O_3 Нанопроволоки In_2O_3	Отжиг порошка InOOH CVD	5	300	1.9	[11]
		200	25	12	[41]
Тонкие пленки In_2O_3 Тонкие пленки $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$	Распылительный пиролиз	71	150	1.07	[42]
			200	1.75	
Пленки Ga_2O_3	Совместное осаждение	100	500	1.9	[38]
Пленки SnO_2	PEALD	1000	400	2.8	[39]
Толстые пленки ZnO	Трафаретная печать	1000	350	7.1	[40]
Пленки MoO_3	RFMS	1000	250	10	[43]
Толстые пленки WO_3	Золь-гель	4000	450	15	[44]

меньшей чувствительностью, чем In_2O_3 при достаточно близких условиях измерения. Значения отклика, полученные при минимальной исследуемой концентрации газа, все еще остаются достаточно высокими, что вызывает интерес для проведения дальнейших исследований при меньших n_g . Результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют о перспективе использования In_2O_3 для детектирования NH_3 и возможности использования метода HVPE для создания структур с высокой газовой чувствительностью на основе этого материала.

4. Заключение

Исследованы газочувствительные характеристики пленок In_2O_3 толщиной 0.5 мкм, полученных методом HVPE, при воздействии H_2 , NH_3 , O_2 и CO в широком интервале температур. Чувствительность к газам начинает проявляться при температурах $> 200^\circ\text{C}$. Наибольшее быстрое действие и отклик характерны при воздействии H_2 , CO и NH_3 соответственно. Пленки In_2O_3 отличались высокой стабильностью при многократном воздействии газов, а наименьший дрейф наблюдался для H_2 . Наибольшая газовая чувствительность наблюдалась при воздействии NH_3 . Максимальный отклик был получен при температуре 400°C и составил 33.3 при воздействии $1000 \text{ млн}^{-1} \text{ NH}_3$, а значения времени отклика и восстановления не превышали 34 и 96 с. Полученные результаты были сопоставлены с другими работами, сравнение показало возможность использования данного материала в качестве газовых сенсоров NH_3 . Предложен качественный механизм газовой чувствительности. Показано, что взаимодействие газов с хемосорбированным кислородом на поверхности пленок In_2O_3 приводит к изменению высоты потенциального барьера на границе зерен.

Благодарности

Авторы благодарят центр коллективного пользования „Нанотех“ ИФПМ СО РАН за предоставление ПЭСЭМ-снимков.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10043).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Lu, P. Chen, J. Zou, B. Yao, H. Chen. Phys. Status Solidi A, **215** (21) 1800401 (2018).
- [2] G. Domenech-Gila, J. Samaa, P. Pellegrino, S. Barthelemy, I. Gracia, C. Canec, A. Romano-Rodriguez. Sensors Actuators B: Chem., **238**, 447 (2016).
- [3] J.A. Spencer, A.L. Mock, A.G. Jacobs, M. Schubert, Y. Zhang, M.J. Tadjer. Appl. Phys. Rev., **9** (1), 011315 (2022).
- [4] S.H. Babu, S. Kaleemulla, N.M. Rao, C. Krishnamoorthi. J. Magn. Magn. Mater., **416**, 66 (2016).
- [5] P.D.C. King, T.D. Veal, F. Fuchs, Ch.Y. Wang, D.J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G.R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R.G. Egdell, F. Bechstedt, C.F. McConville. Phys. Rev. B, **79**, 205211 (2009).
- [6] M. Stokey, R. Korlacki, S. Knight, A. Ruder, M. Hilfiker, Z. Galazka, K. Irmscher, Y. Zhang, H. Zhao, V. Darakchieva, M. Schubert. J. Appl. Phys., **129**, 225102 (2021).
- [7] K.H.L. Zhang, V.K. Lazarov, T.D. Veal, F.E. Oropeza, C.F. McConville, R.G. Egdell, A. Walsh. J. Phys.: Condens. Matter, **23**, 334211 (2011).
- [8] A. Walsh, D.O. Scanlon. Phys. Rev. B, **88**, 161201 (2013).
- [9] T. de Boer, M.F. Bekheet, A. Gurlo, R. Riedel, A. Moewes. Phys. Rev. B, **93**, 155205 (2016).
- [10] V. Golovanova, M.A. Maki-Jaskari, T.T. Rantalab, G. Korotcenkov, V. Brinzaric, A. Cornet, J. Moranted. Sensors Actuators B: Chem., **106** (2), 563 (2005).
- [11] H. Jiang, L. Zhao, L. Gai, L. Ma, Y. Maa, M. Lib. CrystEngComm., **(35)**, 7003 (2013).
- [12] A. Gurlo, R. Riedel. IEEE Sensors, **4**, 1505 (2008).
- [13] L. Gao, F. Ren, Z. Cheng, Y. Zhang, Q. Xiang, J. Xu. CrystEngComm., **(17)**, 3268 (2015).

- [14] N. Sui, S. Cao, P. Zhang, T. Zhou, T. Zhang. *J. Hazardous Mater.*, **418**, 126290 (2021).
- [15] L. Song, K. Dou, R. Wang, P. Leng, L. Luo, Y. Xi, C.C. Kaun, N. Han, F. Wang, Y. Chen. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **12** (1), 1270 (2019).
- [16] F. Chen, M. Yang, X. Wang, Y. Song, L. Guo, N. Xie, X.Kou, X. Xu, Y. Sun, G. Lu. *Sensors Actuators B: Chem.*, **290**, 459 (2019).
- [17] R. Togashi, S. Numata, M. Hayashida, T. Suga, K. Goto, A. Kuramata, S. Yamakoshi, P. Paskov, B. Monemar, Y. Kumagai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (12), 1202B3 (2016).
- [18] H. Nakahata, R. Togashi, K. Goto, B. Monemar, Y. Kumagai. *J. Cryst. Growth*, **563**, 126111 (2021).
- [19] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, A.I. Pechnikov, M.P. Scheglov, A.V. Chikiryaka, A.V. Chernykh, M.A. Odnobludov, V.D. Andreeva, A.Y. Polyakov. *Phys. Status Solidi A*, **218** (3), 2000442 (2020).
- [20] В.И. Николаев, А.В. Алмаев, Б.О. Кушнарев, А.И. Печников, С.И. Степанов, А.В. Чижирыяка, Р.Б. Тимашов, М.П. Щеглов, П.Н. Бутенко, Е.В. Черников. *Письма ЖТФ*, **48** (14), 37 (2022).
- [21] N.N. Yakovlev, A.V. Almaev, V.I. Nikolaev, B.O. Kushnarev, A.I. Pechnikov, S.I. Stepanov, A.V. Chikiryaka, R.B. Timashov, M.P. Scheglov, P.N. Butenko, D.A. Almaev, E.V. Chernikov. *Materials Today Commun.*, **34**, 105241 (2023).
- [22] X. Hou, Y. Zou, M. Ding, Y. Qin, Z. Zhang, X. Ma, P. Tan, S. Yu, X. Zhou, X. Zhao, G. Xu, H. Sun, S. Long. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54**, 043001 (2020).
- [23] S.J. Pearton, Jiancheng Yang, Patrick H. Cary, F. Ren, Ji Hyun Kim, Marko J. Tadjer, Michael A. Mastro. *Appl. Phys. Rev.*, **5** (1), 011301 (2018).
- [24] D. Kaur, M. Kumar. *Adv. Optical Mater.*, **9** (9), 2002160 (2021).
- [25] A.V. Almaev, V.I. Nikolaev, N.N. Yakovlev, P.N. Butenko, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, M.P. Scheglov, E.V. Chernikov. *Sensors Actuators B: Chem.*, **364**, 131904 (2022).
- [26] A.V. Almaev, V.I. Nikolaev, P.N. Butenko, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, N.N. Yakovlev, I.M. Sinyugin, S.V. Shapenkov, M.P. Scheglov. *Phys. Status Solidi B*, **259** (2), 2100306 (2021).
- [27] 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** (41), 414004 (2020).
- [28] N.N. Yakovlev, V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.V. Almaev, A.I. Pechnikov, E.V. Chernikov, B.O. Kushnarev. *IEEE Sensors J.*, **21** (13), 8 (2021).
- [29] Z. Galazka, R. Uecker, R. Fornari. *J. Cryst. Growth*, **388**, 61 (2014).
- [30] H. Kostlin, R. Jost, W. Lems. *Phys. Status Solidi A*, **29** (1), 87 (1975).
- [31] P. Thilakan, J. Kumar. *Thin Sol. Films*, **292** (1–2), 50 (1997).
- [32] В.И. Гаман. *Физика полупроводниковых газовых сенсоров* (Томск, Изд-во НТЛ, 2012).
- [33] A. Walsh, C.R.A. Catlow, A.A. Sokol, S.M. Woodley. *Chem. Mater.*, **21**, 4962 (2009).
- [34] K.K. Makhija, A. Ray, R.M. Patel, U.B. Trivedi, H.N. Kapse. *Bull. Mater. Sci.*, **28** (1), 9 (2005).
- [35] H. Kim, C. Jin, S. An, C. Lee. *Ceramics International*, **38** (5), 3563 (2012).
- [36] N. Yamazoe, K. Shimanoe. *J. Sensors*, **21** (2009).
- [37] V.I. Gaman. *Russian Phys. J.*, **51** (4), 425 (2008).
- [38] N. Vorobyeva, M. Romyantseva, V. Platonov, D. Filatova, A. Chizhov, A. Marikutsa, I. Bozhev, A. Gaskov. *Nanomaterials*, **11** (11), 2938 (2021).
- [39] D.H. Kim, W-S. Kim, S.B. Lee, S-H. Hong. *Sensors Actuators B: Chem.*, **147** (2), 653 (2010).
- [40] M.S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, L.A. Patil. *Sensors Actuators B: Chem.*, **115** (1), 128 (2006).
- [41] C. Li, D. Zhang, B. Lei, S. Han, X. Lie, C. Zhou. *J. Phys. Chem.*, **107** (45), 12451 (2003).
- [42] A.A. Hameed, S. Hamid, A.L. Jumaili. *Iraqi J. Sci.*, **62** (7), 2204 (2021).
- [43] W-C. Chang, X. Qi, J-C. Kuo, S.L. Lee, S-K. Ng, D. Chen. *CrystEngComm.*, (16), 5125 (2011).
- [44] V. Srivastava, K. Jain. *Sensors Actuators B: Chem.*, **133** (1), 46 (2008).
- [45] Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, Y. Li. *Sensors Actuators B: Chem.*, **129** (2), 666 (2008).
- [46] N.D. Cuong, Y.W. Park, S.G. Yoon. *Sensors Actuators B: Chem.*, **140** (1), 240 (2009).

Редактор Г.А. Оганесян

High sensitivity of halide vapor phase epitaxy grown indium oxide films to ammonia

D.A. Almaev¹, A.V. Almaev^{1,2}, V.I. Nikolaev^{3,4}, P.N. Butenko^{1,3}, M.P. Scheglov³, A.V. Chikiryaka³, A.I. Pechnikov³

¹ National Research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

² „FOKON“ LLC, 248009 Kaluga, Russia

³ Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

⁴ „Perfect Crystals“ LLC, 194223 St. Petersburg, Russia

Abstract The effect of H₂, NH₃, CO and O₂ on the electrically conductive properties of In₂O₃ films grown by halide vapor phase epitaxy has been studied. In the temperature range of 200–550°C, In₂O₃ films demonstrate gas sensitivity to all considered gases, a relatively high operation speed and repeatability of cycles. The greatest response to NH₃ was obtained, which exceeded 33 arb.units at a temperature of 400°C and a gas concentration of 1000 ppm. A qualitative mechanism of gas sensitivity of In₂O₃ films is proposed. The obtained gas-sensitive characteristics are compared with known NH₃ sensors based on various materials. It is shown that the method of halide vapor phase epitaxy makes it possible to obtain indium oxide films with high gas sensitivity.