Форма № Н-9.02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО ”

Факультет електроніки

Кафедра електронної інженерії

До захисту допущено
Завідувач кафедри
_____ В. І. Тимофєєв
“___”_____ 2024 р.

Дипломна робота

освітнього рівня «бакалавр»
за спеціальністю 153 мікро- та наносистемна техніка

на тему: Моделювання польових структур сенсорів газу на основі оксиду галію

Виконала студент 4 курсу, групи ДМ-01
Халус Майя Сергіївна_____ _____
(прізвище, ім’я, по батькові) (підпис)

Керівник: зав. каф. ЕІ, проф., д.т.н. В.І. Тимофєєв _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент: Старший викладач кафедри мікроелектроніки,
к.т.н. Лупина Б.І._____ _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.
Студент _____
(підпис)

Київ - 2024 року

Форма № Н-9.01

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Факультет електроніки

Кафедра електронної інженерії

Освітній рівень «бакалавр»

за спеціальністю 153 мікро- та наносистемна техніка

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ В. І. Тимофєєв
“___”_____ 2024 р.

З А В Д А Н Н Я

НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Халус Майя Сергіївна
(прізвище, ім’я, по батькові)

1. Тема роботи: Моделювання польових структур сенсорів газу на основі оксиду галію

керівник роботи зав. каф. ЕІ, проф., д.т.н. В.І. Тимофєєв,
(прізвище, ім’я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “23” травня 2024 року № 2076-с

2.Строк подання студентом роботи _____

3.Вихідні дані до роботи: Розробити аналітичну модель для моделювання характеристик сенсору газу на основі оксиду галію

4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити)

Принцип роботи, застосування та класифікація сенсорів газу на основі оксиду галію. Властивості та структура оксиду галію. Принцип роботи та конструкції польових транзисторів на основі оксиду галію. Розробка аналітичної моделі для сенсора газу на основі польового транзистора на оксиді галію. Побудова та аналіз вихідних характеристик польового транзистору та сенсору газу на основі оксида галію.

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов’язкових креслень, плакатів, презентацій тощо)

Презентація до захисту.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7.Дата видачі завдання__15.04.2024____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Отримання завдання	15.04.2024	
2	Пошук літературних джерел за напрямком дипломної роботи	18.04.2024	
3	Аналіз літератури за напрямком дипломної роботи	23.04.2024	
6	Математичне моделювання хімічного сенсору газу на польових транзисторах на основі оксиду галію	30.04.2024	
7	Аналіз отриманих результатів	07.05.2024	
8	Оформлення дипломної роботи	10.06.2024	

Студент _____ Халус М. С.__
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ Тимофєєв В. І._
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Дипломна робота: 62 ст., 3 розділи, 27 рис., 6 таб., та 31 джерел.

СЕНСОРИ ГАЗУ, НАПІВПРОВІДНИКОВІ СТРУКТУРИ, ОКСИД ГАЛІЮ, АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ, ПОЛЬОВІ ТРАНЗИСТОРИ

Об’єктом дослідження роботи є хімічний сенсор газу на польових транзисторах на основі оксиду галію.

Метою даної роботи є математичне моделювання характеристик хімічного сенсора газу на польових транзисторах на основі оксиду галію.

Завданням дослідження є:

- аналіз сучасних досягнень у галузі сенсорів на основі оксиду галію.
- розробка аналітичної моделі сенсору газу на польовій структурі на основі оксиду галію.
- комп'ютерне моделювання та аналіз отриманих результатів.

У першому розділі наведено огляд літератури. Розглядається принцип роботи хімічних сенсорів газу. Розглянуто властивості, структура та синтез напівпровідникового матеріалу оксид галію, класифікацію сенсорів газу на основі оксиду галію. Наведено конструкцію польових транзисторів на основі оксид галію, зокрема для MESFET.

У другому розділі наведено запропоновану аналітичну модель для моделювання характеристик сенсору газу на польовому транзисторі на основі оксиду галію. Аналітична модель побудована на основі польового транзистора (MESFET), яка враховує зміну заряду на поверхні хімічного сенсору газу на основі оксид галію.

У третьому розділі наведено результати моделювання, отримані за допомогою програми у середовищі МАТЛАБ. Проаналізовано залежності вольт-амперної характеристики транзистора на основі оксиду галію та характеристики сенсору газу від різних параметрів структури.

ABSTRACT

Diploma work: 62 p., 3 sections, 27 figures, 6 table and 31 references.

GAS SENSORS, SEMICONDUCTOR STRUCTURES, GALLIUM OXIDE, ANALYTICAL MODEL, FIELD-EFFECT TRANSISTORS

The object of research is a chemical gas sensor on field-effect transistors based on gallium oxide.

The purpose of this work is mathematical modeling of the characteristics of a chemical gas sensor on field-effect transistors based on gallium oxide.

The task of the research is:

- analysis of modern achievements in the field of sensors based on gallium oxide.
- development of an analytical model that will describe the operation of a gas sensor with a field structure based on gallium oxide.
- computer modeling and analysis of the obtained results.

In the first chapter, a literature review was conducted. The principle of operation of chemical gas sensors is considered. The properties, structure and synthesis of the semiconductor material gallium oxide, classification of gas sensors based on gallium oxide are also considered. The design of field-effect transistors based on gallium oxide, in particular for MESFETs, is presented.

In the second chapter, an analytical model was developed to simulate the characteristics of a gas sensor on a field-effect transistor based on gallium oxide. An analytical model based on MESFET was obtained, which takes into account the charge change on the surface of a chemical gas sensor based on gallium oxide.

In the third section, the simulation results obtained using a program developed in the MATLAB environment were presented. The dependences of the current-voltage characteristics of the transistor based on gallium oxide and the characteristics of the gas sensor on various parameters were analyzed.

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ 7

ВСТУП 8

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 10

1.1 Принцип роботи та застосування хімічних сенсорів газу 10

1.2 Застосування оксиду галію 12

1.3 Кристалічна структура оксид галію 13

1.4 Класифікація хімічних сенсорів газу 25

1.5 Польові транзистори 29

1.6 Механізм газочутливості 31

1.7 Висновки до розділу 1 36

2 АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ СЕНСОРУ ГАЗУ 38

2.1 Аналіз аналітичної моделі 38

2.2. Аналітична модель польового транзистору 39

2.3 Врахування чутливої поверхні сенсору газу 42

2.4 Висновки до розділу 2 44

3 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ 46

3.1 Параметри моделювання 46

3.2 Результати моделювання характеристик польового транзистора 47

3.3 Результати моделювання характеристик сенсору газу 52

3.4 Висновки до розділу 3 57

ВИСНОВКИ 58

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ 59

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

ВАХ – вольт-амперна характеристика

НШЗ – надширока заборонена зона

ОПЗ – область просторового заряду

FETs – field-effect transistors (польові транзистори)

MESFET – метал-напівпровідниковий польовий транзистор (Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor)

MOSFET – метал-оксид-напівпровідниковий польовий транзистор (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)

SBD – діоди з бар'єром Шотткі (Schottky Barrier Diodes)

SMO або MOS – semiconducting-metal-oxides або metal-oxide-semiconductors (метал-оксид напівпровідник)

ВСТУП

Хімічні сенсори газу – це пристрої, призначені для виявлення і вимірювання концентрації газів у повітрі або інших середовищах. Вони працюють на основі принципу перетворення хімічної інформації (наявність або концентрація газу) у електричний сигнал, який може бути виміряний і проаналізований.

Хімічні сенсори газу відіграють вирішальну роль у виявленні та моніторингу газоподібних речовин у різних середовищах. У даний час промислові процеси все частіше пов'язані з використанням і виробництвом дуже небезпечних речовин, особливо токсичних і горючих газів. Завжди трапляються випадкові викиди газу, які створюють потенційну небезпеку для промислового підприємства, його працівників і людей, які живуть поблизу. Отже, газові датчики, допомагаючи запобігати багатьом проблемам, відіграють важливу роль у різноманітних сучасних технологічних процесах, де необхідні контроль та аналіз газів. Ці сенсори є невід'ємною частиною багатьох галузей, включаючи охорону навколишнього середовища, промислову безпеку, контроль якості повітря, медичну діагностику та багато інших. Вони забезпечують важливі дані для запобігання шкідливим впливам на здоров'я людей та довкілля. Хімічні сенсори газу функціонують на основі різних принципів, за якими поділяються на електричні, електрохімічні та оптичні, кожен з яких має свої унікальні переваги та області застосування [1].

Історія хімічних сенсорів газу почалася у середині 20 століття, коли було вперше запропоновано використовувати напівпровідникові матеріали для детектування газів. Одним з перших матеріалів, використаних у сенсорах, був оксид олова, який продемонстрував високу чутливість до газів, таких як водень і окис вуглецю. Цей прорив став основою для подальшого розвитку газових сенсорів на основі оксидів металів. У 1960-х роках було розроблено перші комерційні газові сенсори, які використовували оксиди металів як активний матеріал. Згодом, завдяки розвитку технологій і матеріалознавства, було створено сенсори з

покращеними характеристиками, такими як вища чутливість, швидший час відгуку та відновлення, краща стабільність, вологостійкість, тощо [2].

Оксид галію (Ga_2O_3) є перспективним матеріалом для розробки хімічних сенсорів газу завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям. Цей матеріал характеризується широкою забороненою зоною, високою термічною стабільністю та винятковою чутливістю до різних газів. Широка заборонена зона Ga_2O_3 дозволяє йому ефективно працювати за високих температур, що робить його придатним для суворих умов [3].

Важливим напрямком розвитку є також інтеграція сенсорів у портативні та автономні системи моніторингу якості повітря у реальному часі. Це дозволяє створювати мобільні та зручні у використанні пристрої для широкого спектру застосувань, від домашнього використання до промислових систем безпеки [4].

Актуальність завдання моделювання польових структур сенсорів газу на основі оксиду галію обумовлена зростаючою потребою у точному та надійному моніторингу якості повітря та контролі промислових процесів. З огляду на зростання занепокоєння щодо забруднення навколишнього середовища та суворі вимоги до безпеки, існує нагальна потреба у розробці нових, більш ефективних матеріалів для сенсорів. Сенсори на основі оксиду галію мають потенціал для задоволення цих потреб завдяки високій чутливості, стабільності та здатності працювати в екстремальних умовах.

Метою даної роботи є розробка та оптимізація моделей сенсорів газу з польовим транзистором на основі оксиду галію для підвищення їх характеристик. Важливим завданням є визначення оптимальних конструкційних та матеріальних параметрів сенсорів, які забезпечать їх ефективну роботу в різних умовах експлуатації.

Об'єктом дослідження є польові структури сенсору газу на основі оксиду галію.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Принцип роботи та застосування хімічних сенсорів газу

Хімічні сенсори є пристроями, що використовуються для детектування та аналізу хімічних речовин у різних середовищах. Вони працюють на основі зміни фізико-хімічних властивостей чутливого матеріалу, такого як оксид галію, у разі взаємодії з цільовими молекулами. Ці зміни можуть бути виміряні та перетворені в електричний сигнал, який використовується для визначення концентрації аналізованої речовини. Хімічні сенсори є важливими інструментами у різних галузях, включаючи медицину, екологію, промисловість та безпеку [5].

Газові сенсори є підкласом хімічних сенсорів і спеціалізуються на детектування газоподібних речовин у навколишньому середовищі. Повітря, яким ми дихаємо, містить численні види хімічних речовин, природних і штучних, деякі з яких життєво важливі для життя, тоді як багато інших більшою чи меншою мірою шкідливі [6]. Тому газові сенсори відіграють критично важливу роль у багатьох галузях, таких як:

- хімічній та нафтохімічній промисловості;
- екологічні, наукові та інженерно-дослідні організації;
- медичні установи, у тому числі лікарні;
- виробництво їжі та напоїв;
- мікроелектроніка, включаючи виробництво напівпровідників і телекомунікації;
- сільське господарство;
- обробна промисловість, включаючи моторну, судно- та авіаційну промисловість;
- виробництво електроенергії, тощо [6].

Вони можуть виявляти широкий спектр газів, включаючи токсичні гази (наприклад, CO, NO_2), горючі гази (наприклад, метан, водень), а також інші важливі гази (наприклад, кисень, вуглекислий газ).

Газовий сенсор можна розглядати як інтеграцію рецептора та перетворювача (рис. 1.1). Перший забезпечується матеріалом або матеріальною системою, яка взаємодіє з цільовим газом і таким чином індукує зміну власних властивостей або випромінює тепло чи світло. Другий - це пристрій для перетворення такого ефекту в електричний сигнал. Тобто основний принцип роботи газових сенсорів полягає в зміні фізико-хімічних властивостей чутливого матеріалу у разі взаємодії з газовими молекулами. Через взаємодію з хімічним подразником чутливий шар зазнає зміни деяких фізичних властивостей, які перетворюються у зміну відповідного електричного параметра, що формує кінцевий сенсорний сигнал. Такі зміни можуть бути виміряні різними методами, включаючи зміну електричного опору, ємності, оптичних властивостей або електрохімічних характеристик.

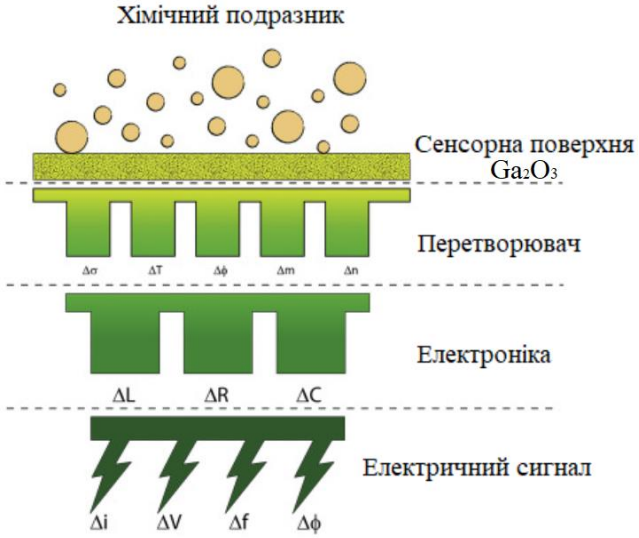

Рисунок 1.1 – Принципова схема хімічного сенсора [7]

Головними параметрами та характеристиками, за якими можна оцінювати сенсори газу вважають чутливість, швидкодію (час відгуку та час відновлення), селективність, стабільність (наприклад, вологостійкість), робочу температура та межа виявлення.

Чутливість визначає здатність сенсора реагувати на зміни концентрації газу у довкіллі. Селективність вказує на здатність сенсора розрізняти між різними типами газів. Для багатьох застосувань важливо мати сенсори, які можуть виявляти певний тип газу, не реагуючи на інші. Зазвичай матеріал газового датчика чутливий до багатьох газів, тому під час детектування будуть створюватися деякі небажані сигнали перешкод, що створює велику проблему для досягнення хорошої селективності. Проте оксид галію демонструє відмінні результати у виявленні конкретних газів. Межі виявлення для газових сенсорів визначають мінімальну концентрацію газу, яку сенсор здатний виявити.

1.2 Застосування оксиду галію

Оксид галію (Ga_2O_3) відноситься до напівпровідникових матеріалів з надширокою забороненою зоною (НШЗ). Він є одним з найбільш перспективних матеріалів у сфері напівпровідникових технологій завдяки своїм унікальним фізичним та хімічним властивостям [8]. Він привертає увагу дослідників і розробників у різних галузях науки і техніки, зокрема у виробництві електронних і оптоелектронних пристроїв, а також у створенні сенсорів для моніторингу навколишнього середовища [9]. Це пов'язано з великою забороненою зоною, стабільністю за високих температур та відмінними електричними характеристиками Ga_2O_3, що робить його ідеальним матеріалом для використання в умовах екстремальних температур і високих напруг [10].

Оксид галію був відкритий у 1875 році, але його унікальні властивості були повністю оцінені лише у середині XX століття. Перші дослідження були спрямовані на використання Ga_2O_3 у каталітичних процесах, таких як синтез аміаку. У 1970-х роках матеріал почав привертати увагу як перспективний кандидат для використання у сонячних елементах завдяки своїм оптичним властивостям [11].

Однак справжній прорив у дослідженнях оксиду галію стався в 1990-х роках, коли було виявлено його надшироку заборонену зону (4,8-4,9 еВ). Це відкриття стимулювало інтенсивні дослідження Ga_2O_3 у кількох сферах напівпровідникової промисловості, включаючи електроніку високої потужності. За останнє десятиліття Ga_2O_3 знайшов основне застосування у силовій електроніці, ультрафіолетових фотоприймачах, сенсорах pH, фотокаталітичних та фотодеградаційних сенсорах, плоских дисплеях, детекторах радіації, а також у газових сенсорах. Різноманітні електронні та оптоелектронні пристрої, такі як діоди з бар'єром Шотткі (SBD) та польові транзистори були створені завдяки прогресу у технологіях вирощування та визначення характеристик, а також унікальним властивостям Ga_2O_3. Тепер Ga_2O_3 використовується у високовольтних польових транзисторах, здатних працювати за високих напруг і температур, перевершуючи традиційні матеріали як кремній, GaN, і SiC [12].

1.3 Кристалічна структура оксид галію

Кристалічні тверді тіла містять повторювані одиниці матерії, такі як атоми, молекули або іони в 3D. Існує 7 основних кристалічних систем, заснованих на унікальних елементарних комірках. Кожна елементарна комірка визначається параметрами комірки, які описують довжини ребер і кути між ними, як показано на кресленні базової елементарної комірки на рисунку 1.2. Довжини ребер є a, b і c, тоді як кути між площинами позначені як α, β і γ.

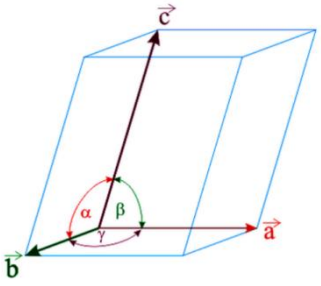

Рисунок 1.2 – Основна елементарна комірка кристалів [13]

Оксид галію (Ga_2O_3) є унікальним матеріалом, який існує у кількох поліморфних формах, кожна з яких має свої особливості та властивості. Розташування атомів в оксиді галію визначає різні структури оксиду галію, які називаються поліморфами, які наведено у таблиці 1.1. Наприклад, α-Ga_2O_3 (гексагональна або ромбоедрична), β-Ga_2O_3 (моноклінна), γ-Ga_2O_3 (дефектна шпінель), δ-Ga_2O_3 (кубічна), ε-Ga_2O_3 (орторомбічна). Варіації параметрів ґратки в коміркових структурах відповідальні за ці зміни у структурі матеріалу. Оскільки всі структури оксиду галію мають тривимірну будову, кількість параметрів ґратки збільшується. Це, у свою чергу, збільшує кількість можливих структур [14].

Таблиця 1.1 – Основні властивості поліморфів Ga_2O_3 [3]

Поліморф	Структура	Просторова група	Параметри гратки
α	гексагональна	R3c	$a = b$ = 4.98–5.04 Å, c = 13.4–13.6 Å, α = β = 90°, γ = 120°
β	моноклінна	C2/m	a = 12.12–12.34 Å, b = 3.03–3.04 Å, c = 5.80–5.87 Å, α = β = 90°, γ = 103.8°
γ	кубічна	Fd3m	$a = b = c$ = 8.24–8.30 Å, α = β = γ = 90°
δ	кубічна	Ia3	$a = b = c$ = 9.40–10.1 Å, α = β = γ = 90°
ε	гексагональна	P63mc	a = 5.06–5.12 Å, b = 8.69–8.79 Å, c = 9.3–9.4 Å, α = β = 90°, γ = 120°
κ	орторомбічна	$Pna2_1$	a = 5.05 Å, b = 8.69 Å, c = 9.27 Å, α = β = γ = 90°

α-Ga_2O_3 має гексагональну структуру (рис.1.3), яку ще називають ромбоедричною або структурою корунду, подібну до структури α-Al_2O_3 (сапфір). Ця форма є метастабільною і стабільною за температур до приблизно 600°C. Також за високих тисків α-Ga_2O_3 є найбільш стабільним. α-Ga_2O_3 має високу твердість і хімічну стійкість, високу діелектричну константу і широкий діапазон забороненої зони, який становить приблизно 5.3 еВ, що робить його перспективним матеріалом для ультрафіолетової оптоелектроніки. Крім того, цей матеріал має високу прозорість у видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах, що дозволяє використовувати його в оптичних покриттях і вікнах. Проте α-Ga_2O_3 має меншу

термічну стабільність порівняно з β-формою і може трансформуватися в β-Ga_2O_3 при підвищенні температури.

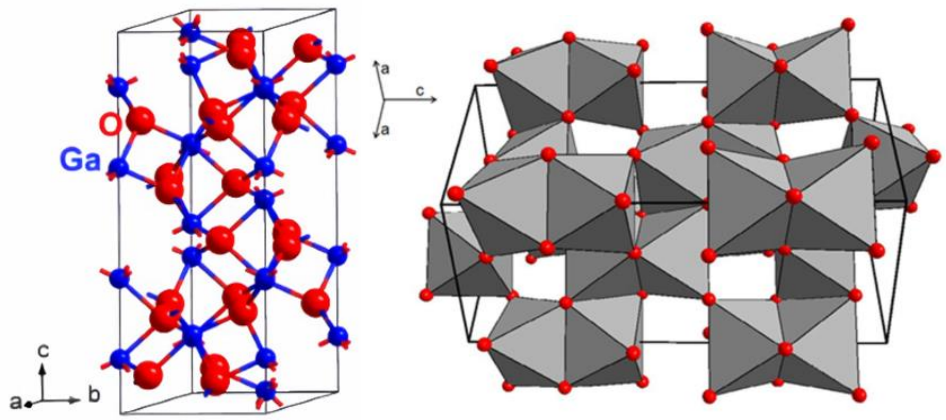

Рисунок 1.3 – Кристалічна структура α-Ga_2O_3 [15] [16]

β-Ga_2O_3 є найбільш стабільною і найбільш досліджуваною формою оксиду галію та має моноклінну кристалічну структуру. Більшість інших поліморфів оксиду галію перетворюються на β-Ga_2O_3 за температур вище 600 °C [3], що наведено на рисунку 1.4. Також існує трансформація β-Ga_2O_3 в α-фазу, яка відбувається за більш високого тиску, і ця зміна у структурі є незворотною.

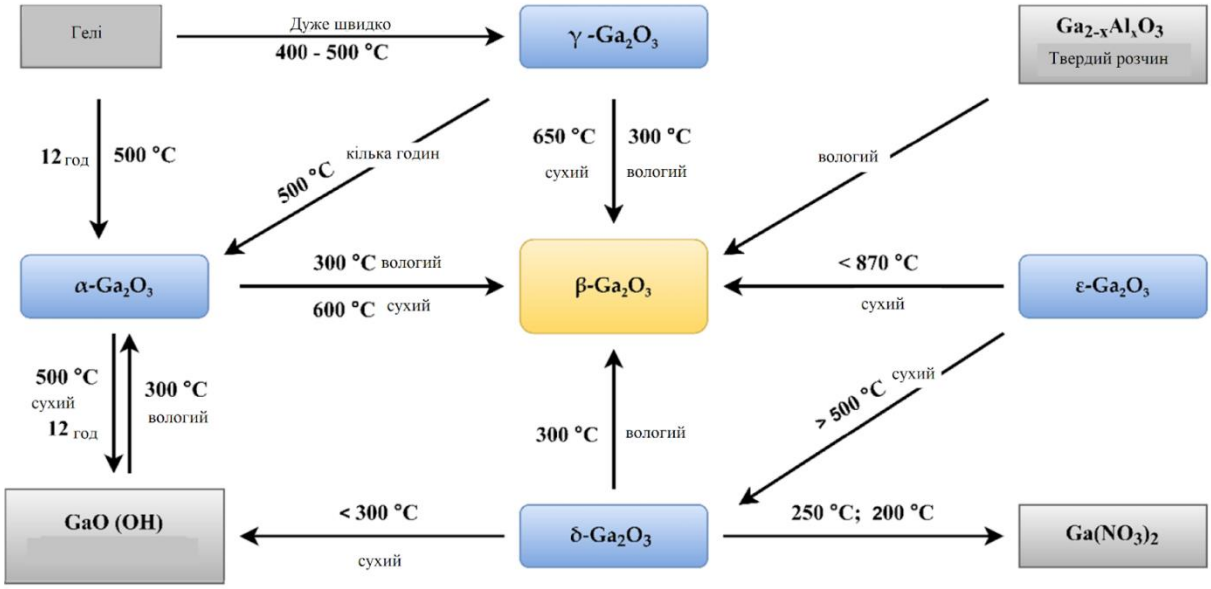

Рисунок 1.4 – Перетворення поліморфів оксиду Галію на β-Ga_2O_3 [14]

Взаємоперетворення інших поліморфів Ga_2O_3, можливо, відбувається при різних температурах і тисках. Енергії без утворення всіх фаз, окрім κ, мають

порядок $\beta < \varepsilon < \alpha < \delta < \gamma$ за низької температури. Майже всі фази демонструють анізотропію [3].

β-Ga_2O_3 форма має широкий заборонений діапазон (4,8-4,9 еВ), високу пробивну напругу та стабільність при високих температурах, що робить її ідеальною для застосування у високовольтних та високочастотних електронних пристроях. Важливою особливістю β-Ga_2O_3, на відміну від інших поліморфів, є те, що об'ємні монокристали можуть бути синтезовані методами росту з розплаву.

У кожній кристалографічній комірці є 4 формульні одиниці Ga_2O_3, але на відміну від випадку з α-Ga_2O_3, де іони Ga координуються лише в октаедричній геометрії, існує 2 види координації іонів металу в β-Ga_2O_3, тобто тетраедрична та октаедрична. Координація іонів галію у решітці має важливий вплив на фізичні та електричні параметри. На рисунку 1.5 а, б наведено розташування як тетраедричної координації Ga1, так і октаедричної координації іонів Ga2 в елементарній комірці. В кожній кристалографічній комірці є чотири формульні одиниці Ga_2O_3, з двома нееквівалентними атомами Ga і трьома нееквівалентними атомами O в одній формульній одиниці Ga_2O_3. Тетраедрично та октаедрично координованими атомами галію є Ga1 та Ga2 відповідно. Атоми кисню організовані у тісно упакованому "спотвореному кубічному" шаблоні. O1 позначає атоми кисню, які мають спільні зв'язки з двома Ga2 і одним Ga1, тоді як O3 має два зв'язки з Ga1 і один зв'язок з Ga2. O2 переважно з'єднаний з Ga2 трьома зв'язками і з'єднаний з Ga1 лише одним зв'язком. O1 і O2 координовані потрійно, тоді як O3 координований вчетверо. У результаті цього β-Ga_2O_3 має анізотропію оптичних і електричних властивостей [16]. Розташування атомів у кожній кристалічній площині β-Ga_2O_3 є різним, що призводить до різних атомних конфігурацій і щільності висячих зв'язків (рис. 1.5 в), а отже, і до нееквівалентних сенсорних властивостей вздовж різних кристалічних орієнтацій.

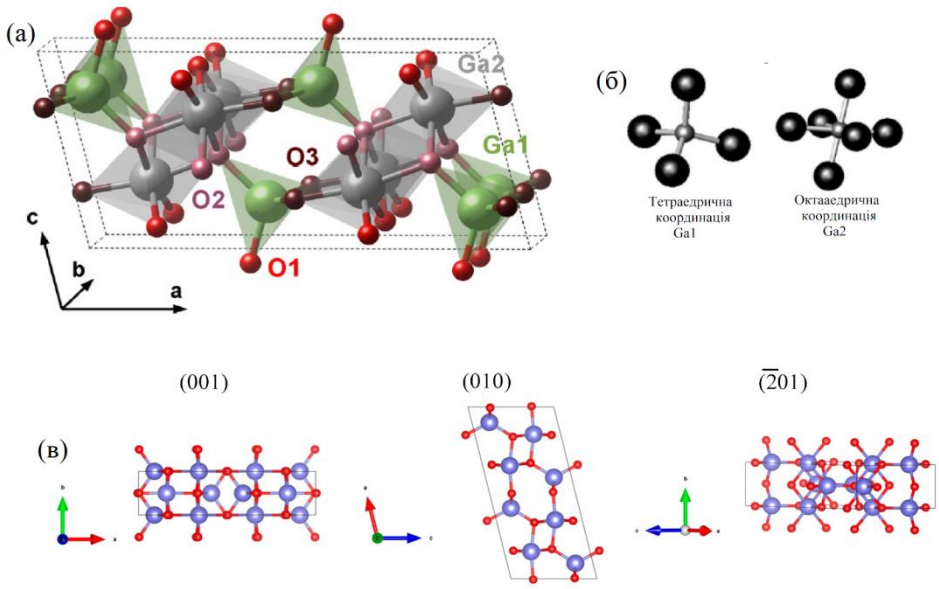

Рисунок 1.5 – (а)Кристалічна структура β-Ga_2O_3 [16], (б) типи координації для іона Ga в β-Ga_2O_3 [13], (в) структури (001), (010) та ($\bar{2}$01) площини [3]

Інші поліморфи γ-Ga_2O_3, δ-Ga_2O_3, ε-Ga_2O_3 та κ-Ga_2O_3 наведені на рисунку 1.6. Вони є менш досліджуваними та відомими порівняно з іншими формами оксиду галію. Їх рідкість і складність у синтезі обумовлюють обмежену кількість досліджень.

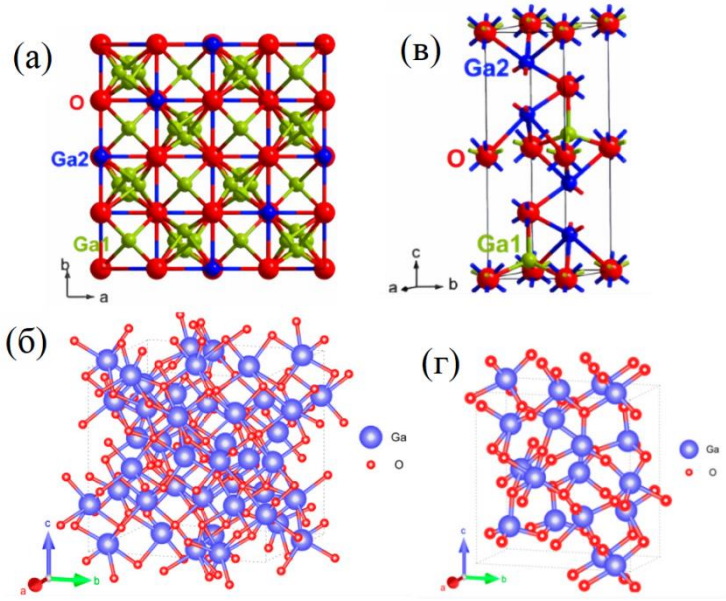

Рисунок 1.6 – Кристалічна структура (а) γ-Ga_2O_3 [16], (б) δ-Ga_2O_3 [3] (в) ε-Ga_2O_3 [15] (г) κ-Ga_2O_3 [3]

γ-Ga_2O_3 має дефектну спінельну структуру (кубічну), яка характеризується наявністю вакансій у кристалічній гратці. Атоми галію і кисню у цій структурі утворюють як октаедричні, так і тетраедричні координаційні полігони, що викликає особливий інтерес до цієї фази Ga_2O_3 як для можливого застосування в гетерогенному каталізі. γ-Ga_2O_3 використовується в основному у каталітичних процесах та як матеріал для створення тонких плівок. Ця фаза є менш симетричною порівняно з β-Ga_2O_3, що впливає на її фізичні та хімічні властивості. γ-Ga_2O_3 є метастабільною формою, яка може бути отримана шляхом термічної обробки гідроксиду галію. Ця форма має вищу щільність і більш низьку симетрію, ніж β-Ga_2O_3. γ-Ga_2O_3 має вищу діелектричну константу порівняно з іншими формами Ga_2O_3.

δ-Ga_2O_3 є метастабільною формою, яка часто перетворюється в інші форми за підвищення температури. Цей поліморф має кубічну структуру і був вперше описаний як нанокристалічна фаза. δ-Ga_2O_3 має деякі властивості, що роблять її перспективною для використання в електроніці та оптоелектроніці, однак вона менш стабільна порівняно з β-Ga_2O_3. Білий порошок δ-Ga_2O_3 можна отримати прожарюванням нітрату галію на повітрі при 200 °C протягом 18 годин. За подальшоого нагрівання білого порошку до 500 °C протягом 6 годин δ-Ga_2O_3 перетворюється на ε-Ga_2O_3 [16].

ε-Ga_2O_3 є метастабільною формою, яка має гексагональну структуру. Ця фаза є наступною за стабільністю серед усіх поліморфів Ga_2O_3 після β-Ga_2O_3. ε-Ga_2O_3 має високі ферроелектричні властивості, що робить її перспективною для використання у різних електронних пристроях, а також значні властивості у сфері застосування високих потужностей. Перехід цієї фази у β-фазу відбувається за температури вище 870 °C, що дає можливість пристроям працювати за високих температур. ε-Ga_2O_3 часто розглядається разом з κ-Ga_2O_3 через їх подібну орторомбічну структуру [14].

κ-Ga_2O_3 є однією з найменш відомих, але теж перспективних поліморфних форм оксиду галію. κ-Ga_2O_3 має орторомбічну кристалічну структуру. Вона характеризується наявністю доменів повернутих на 120° один проти одного, що

містять октаедри та тетраедри, які утворюють специфічну структуру. Ці домени часто мають двійникову структуру, що також може впливати на електричні та оптичні властивості матеріалу [17]. Така складна доменна структура ускладнює його синтез і детальне вивчення [18].

1.4 Властивості оксиду галію

Ga_2O_3 розчинний у більшості кислот і лугів, але нерозчинний і стабільний у воді. Він має п’ять головних поліморфів (α, β, γ, δ, ε) але найбільш досліджуваною з цих структур є β-Ga_2O_3, тому буде розглянуто здебільшого саме його.

Оксид галію - це широкозонний напівпровідник. Це означає, що він має мінімум зони провідності та максимум валентної зони. Це надає Ga_2O_3 деякі цікаві електронні властивості, включаючи високу швидкість рекомбінації електронів і дірок та здатність випромінювати світло.

З розвитком технологій є потреба у зменшенні розмірів транзисторів. Менші транзистори перемикаються швидше, оскільки вони споживають менший струм і мають меншу ємність, а це означає, що для ввімкнення і вимкнення контактів потрібно перемістити менше заряду, що може заощадити електроенергію. Щоб зменшити розмір транзистора потрібна більша ширина забороненої зони. Ширина забороненої зони - це кількість енергії, необхідна для переходу електрона в провідний стан. Системи, виготовлені з матеріалів з великою шириною забороненої зони, можуть бути тоншими, легшими і витримувати більшу потужність, ніж системи, виготовлені з матеріалів з меншою шириною забороненої зони. Висока ширина забороненої зони також дозволяє цим системам працювати при вищих температурах, зменшуючи потребу в громіздких системах охолодження. Як наслідок, ми повинні вибрати елемент, який одночасно є напівпровідником і має більшу ширину забороненої зони, ніж кремній (Si).

Ширина забороненої зони оксиду галію (близько 4,9 еВ) більша, ніж у карбіду кремнію (близько 3,4 еВ), нітриду галію (близько 3,3 еВ) та кремнію (1,1 еВ), що робить його ідеальним матеріалом для виготовлення сонячно-сліпих

фотоприймачів глибокого ультрафіолету. Завдяки широкій забороненій зоні чисті кристали β-Ga_2O_3 безбарвні і надзвичайно прозорі аж до ультрафіолетового діапазону світлового спектра.

Крім того, Ga_2O_3 має відносно високу рухливість електронів порівняно з іншими напівпровідниками. Рухливість електронів є мірою того, наскільки легко електрони можуть рухатися крізь матеріал, тому оксид галію є корисним для високошвидкісної електроніки. Однією з головних причин високої рухливості електронів є низька ефективна маса електронів у Ga_2O_3. Ця низька ефективна маса означає, що електрони можуть рухатися через матеріал з меншим опором [19]. Для сенсорів висока рухливість електронів забезпечує ефективне перенесення заряду через матеріал сенсора, що сприяє більшій зміні електричних властивостей (наприклад, опору) при адсорбції газових молекул. Це, в свою чергу, підвищує чутливість сенсора до виявлення навіть низьких концентрацій газу. Сенсори на основі Ga_2O_3 демонструють високу чутливість до ряду газів, таких як водень, аміак, окис вуглецю, завдяки значній зміні електричних властивостей.

Фундаментальні електричні та оптичні характеристики матеріалу визначаються його електронною зонною структурою. Серед усіх поліморфів Ga_2O_3 β-Ga_2O_3 є найбільш представницьким з поліморфів Ga_2O_3.

Повноенергетична зонна структура разом з відповідною густиною станів (DOS) β-Ga_2O_3 показана на рисунку 1.7. Можна легко бачити, що густини станів (DOS) є прямим відображенням зонної структури. Зонна структура β-Ga_2O_3 має ізотропний і дисперсійний мінімум зони провідності, що складається зі станів Ga 4*s*, та ананізотропний і досить плоский максимум валентної зони, що складається зі станів O 2*p* з внесками 3*d*- і 4*s*-орбіталей Ga [3]. Ці зонні структури забезпечують достатню електронну провідність, пов'язану з прийнятною ефективною масою електрона $\sim 0.3m_0$ (m_0 - маса вільного електрона) [4]. Максимум валентної зони (вище -7,5 еВ) визначається як нульовий енергетичний рівень. Зона провідності (вище нульового енергетичного рівня) в основному сформована орбіталями Ga 4*s* [20]. З рисунка 1.7 легко бачити, що мінімум зони провідності знаходиться в точці Г незалежно від різного поліморфу Ga_2O_3. Навпаки, валентна зона в основному

сформована орбіталями O 2*p* і є майже плоскою поблизу 0 еВ. Тому точне розташування максимуму валентної зони визначається атомними конфігураціями або поліморфами Ga_2O_3 [16].

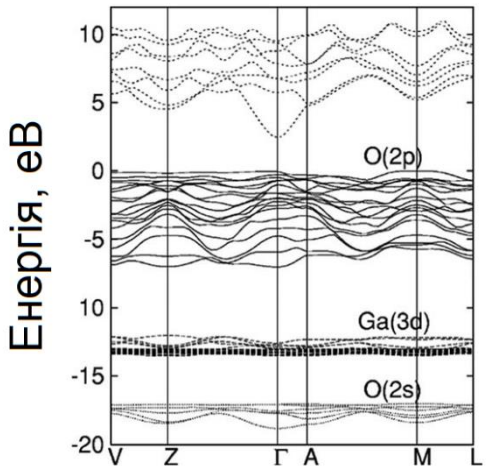

Рисунок 1.7 – Зонна структура β-Ga_2O_3. Енергія Фермі прирівняна до нуля [20]

Провідність у Ga_2O_3 за низьких і високих електричних полів має різні механізми. За низьких електричних полів швидкість дрейфу електронів у Ga_2O_3 пропорційна прикладеному полю, що характеризується рухливістю електронів. Ga_2O_3 має відносно високу рухливість електронів порівняно з іншими широкозонними напівпровідниками. За високих електричних полів швидкість електронів в Ga_2O_3 насичується, тобто вона більше не зростає лінійно з електричним полем. Ga_2O_3 має високе поле пробою, вигідне для силової електроніки. Високе поле пробою і швидкість насичення сприяють його придатності для потужних пристроїв [3].

На рисунку 1.8 представлено графік залежності дрейфової швидкості електронів електричного поля у трьох різних декартових напрямках (*x*, *y* та *z*) у кристалі β-Ga_2O_3. При низьких електричних полях швидкість дрейфу зростає лінійно з полем, що вказує на область постійної рухливості. Зі збільшенням напруженості електричного поля швидкість насичується, показуючи плато, де подальше збільшення електричного поля не призводить до значного збільшення швидкості дрейфу. Різні напрямки показують анізотропну природу транспорту

електронів у β-Ga_2O_3. Це означає, що рухливість і швидкість насичення електронів можуть суттєво відрізнятися залежно від орієнтації кристала [4].

Для визначення найвищого поля пробою потрібно звернути увагу на напрямок, де швидкість електронів насичується найпізніше, за найвищого значення електричного поля. За рисунком 1.8 найвищу швидкість насичення демонструє напрямок *y* порівняно з іншими [20].

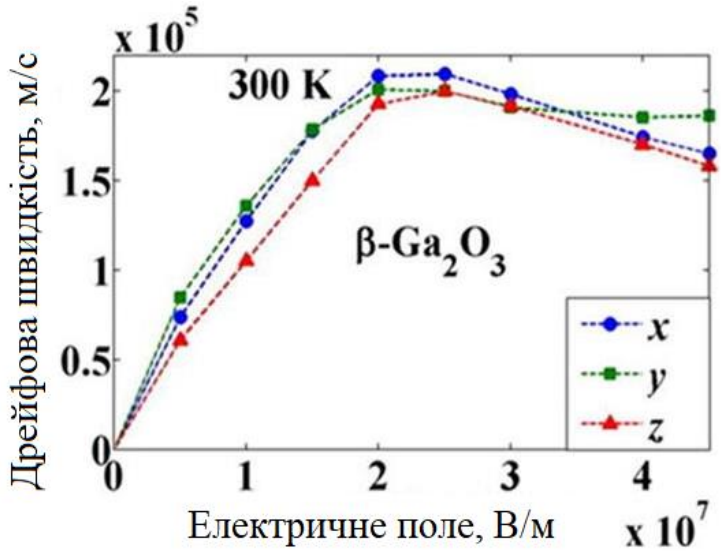

Рисунок 1.8 – Стаціонарна швидкісно-польова характеристика β-Ga_2O_3 за кімнатної температури у трьох різних напрямках [20]

Завдяки своїй широкій забороненій зоні β-Ga_2O_3 має дуже високе критичне електричне поле пробою (~ 8 МВ/см), що робить β-Ga_2O_3 перспективним матеріалом для високотемпературних і потужних застосувань. Оксид галію (β-Ga_2O_3) є перспективним матеріалом для силових напівпровідникових пристроїв завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема надширокому забороненому діапазону, високій електричній міцності або критичному електричному полю пробою (~8 МВ/см) та високій рухливості електронів (~300 $см^2/В·с$). Ці властивості забезпечують низький опір увімкнення при високих напругах пробою, що робить β-Ga_2O_3 переважним у порівнянні з іншими напівпровідниками, такими як SiC і GaN (рис. 1.9).

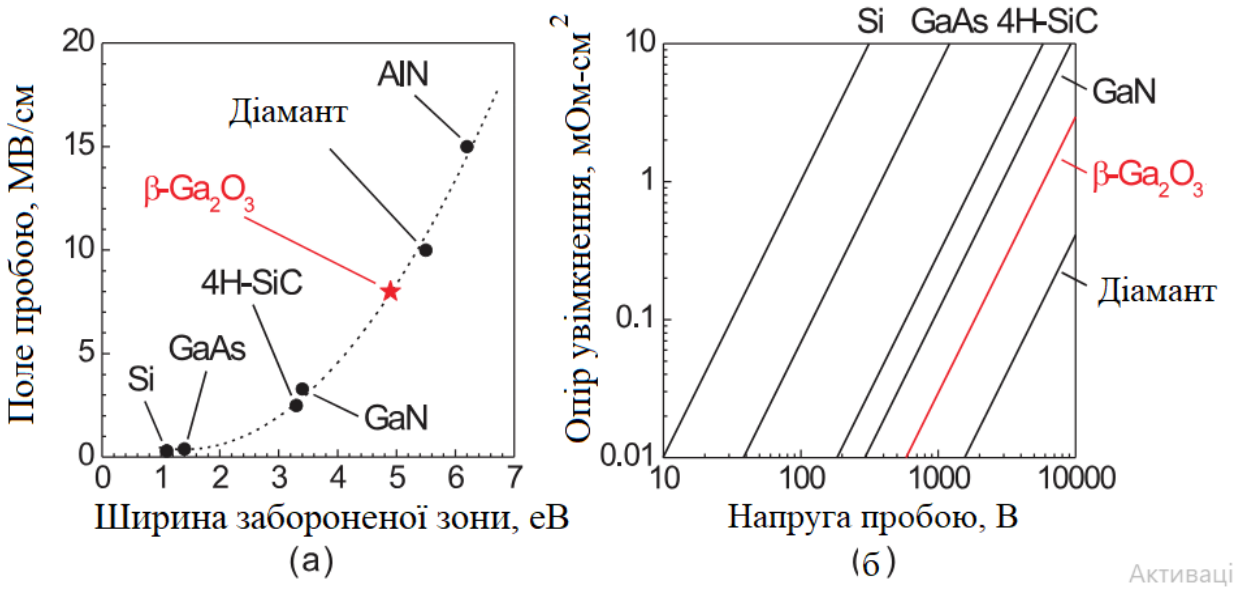

Рисунок 1.9 – (а) Залежності від забороненої зони поля пробою та (б) теоретичні межі опорів увімкнення як функції напруги пробою для основних напівпровідників та β-Ga_2O_3 [21]

У принципі, β-Ga_2O_3 за своєю природою є ізолятором. Однак, напівпровідники *n*-типу з β-Ga_2O_3 можуть бути легко отримані шляхом легування найпоширенішими донорними домішками, елементами Si та Sn, з неглибоким енергетичним рівнем та малими енергіями активації 30~80 меВ в β-Ga_2O_3. Тому концентрацію електронів, яка пропорційна концентрації легування, можна контролювати у широкому діапазоні 10^{15}~10^{19} $см^{-3}$, а питомий опір також можна регулювати у надзвичайно широкому діапазоні шляхом зміни рівня легування. Як зазначалося раніше, ефективна електронна маса β-Ga_2O_3 знаходиться у діапазоні 0,24 m_e ~ 0,34 m_e, що є відносно низькою і конкурентоспроможною з масами інших широкозонних напівпровідників.

Також слід розглянути термічні властивості β-Ga_2O_3, такі як теплопровідність та термостабільність. β-Ga_2O_3 має теплопровідність, яка значно нижча, ніж у інших звичайних напівпровідників, таких як SiC або GaN.

β-Ga_2O_3 є термостабільним матеріалом і може витримувати високі температури без значних змін своїх властивостей. Це робить його привабливим для

використання в умовах високих температур, зокрема у газових сенсорах та електронних пристроях, які працюють в екстремальних умовах.

Обмежена теплопровідність може бути критичною для високопотужних пристроїв, оскільки надмірне нагрівання може серйозно вплинути на їх продуктивність і надійність [22]. Проте це не обов'язково є негативним фактором для газових сенсорів. β-Ga_2O_3 має інші переваги, такі як висока чутливість до газів та стабільність за високих температур, що робить його перспективним матеріалом для використання у газових сенсорах. Зазвичай, вибір матеріалу для сенсора залежить від конкретних вимог до роботи пристрою, таких як робоча температура, необхідна чутливість та умови експлуатації.

Ga_2O_3 виявляє високу стійкість до корозії та хімічних впливів. Він не реагує з багатьма агресивними хімічними речовинами, що дозволяє використовувати його у середовищах з високою корозійною активністю, та не окислюється у разі контакту з газами та рідинами, забезпечуючи довговічність сенсорів [13].

Порівняно з іншими напівпровідниками оксид галію є стійкішим до радіації. Це пов'язано з його міцними зв'язками та широкою забороненою зоною, що забезпечує високу стійкість до утворення дефектів під дією радіації. Різні поліморфи Ga_2O_3, такі як альфа- і бета-фази, мають різні рівні стійкості до радіації, причому альфа-фаза виявляє вищу стійкість. Ця властивість особливо корисна для сенсорів, які використовуються в умовах підвищеної радіації, таких як космічні апарати, ядерні реактори та інші високорадіаційні середовища. У таких умовах стабільна робота сенсорів є критично важливою для забезпечення безпеки та надійності систем моніторингу.

Важливо зазначити, що властивості Ga_2O_3, наприклад селективність до певних газів, можуть бути покращені за допомогою легування, тому що введення домішок може підвищити електронну провідність Ga_2O_3. Найпоширеніші *n*-типові домішки включають олово (Sn), кремній (Si) та германій (Ge), які заміщують атоми галію у кристалічній гратці. Це досягається шляхом збільшення концентрації носіїв заряду, що покращує чутливість сенсора [20].

Для покращення сенсорних властивостей оксиду галію також можна зробити модифікацію поверхні матеріалу. Зменшення розміру частинок до наномасштабу значно збільшує питому поверхню матеріалу, що підвищує його чутливість і швидкість відгуку. Поверхневе нітрування Ga_2O_3 за допомогою аміаку (NH_3) створює шар GaN, який покращує чутливість до газів, таких як CO. Додавання каталітичних наночастинок, таких як паладій (Pd) або платина (Pt), створює нові активні центри на поверхні, що підвищує селективність до певних газів [3].

1.4 Класифікація хімічних сенсорів газу

Існують різноманітні підходи до класифікації напівпровідникових газових сенсорів, наприклад, за структурою, чутливістю до певних газів та принципом роботи.

За структурою і конструкцією можуть розрізняти товстоплівкові сенсори, тонкоплівкові сенсори, волоконно-оптичні сенсори або сенсори на основі наноматеріалів. Товстоплівкові сенсори сенсори зазвичай виготовляються шляхом нанесення товстого шару оксиду галію на підкладку. Тонкоплівкові сенсори можуть бути виготовлені шляхом нанесення на підкладку тонких плівок оксиду галію за допомогою методів напилення. Ці сенсори мають високу чутливість і швидкий час відгуку через меншу товщину чутливого шару. Волоконно-оптичні сенсори використовують як покриття на оптичних волокнах Ga_2O_3 для передачі світла і можуть мати високу селективність і чутливість. Сенсори на основі наноматеріалів використовують наночастинки, нанотрубки або наноплівки з оксид галію.

Класифікація сенсорів за чутливістю до різних газів може розглядатися для різних груп газів. Також це можуть бути сенсори для виявлення конкретних газів, наприклад, оксидів азоту (NOx), оксиду вуглецю (CO), діоксиду вуглецю (CO_2), аміаку (NH3), сірководню (H_2S), водню (H_2) та інших газів. Детальніше написано у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Цільові гази газових сенсорів на основі Ga_2O_3 [3]

Види газів	Електричні сенсори				Електрохімічний сенсор	Оптичний сенсор
	Резистивні	SBD	FET	Конденсаторні		
Гази навколишнього середовища	O_2, CO_2, O_3, NH_3, SO_2	O_2, NH_3	NH_3		NH_3	
Високотоксичні гази	CO, H_2S, NO, NO_2	CO, NO	CO, NO_2		CO	
Горючі гази	H_2, CH_4, C_4H_{10}, C_3H_8, C_4H_8, C_7H_8	H_2, CH_4, C_3H_6	H_2	C_7H_8	C_3H_6	
Леткі органічні сполуки (VOC)	C_2H_6O, C_3H_6O, C_3H_8O			C_2H_6O, C_3H_6O, C_3H_8O		C_2H_6O, C_3H_6O, C_3H_8O
Вологість	H_2O					
Інші гази	C_2H_6S			CH_3NO_2, $C_6H_{15}N$		

За принципами роботи, газові сенсори, зокрема, які розроблялися з використанням Ga_2O_3 як чутливого матеріалу, можна розділити на три категорії, які були показані у таблиці вище, а саме: електричні газові сенсори, електрохімічні газові сенсори, оптичні газові сенсори. Далі ми розглянемо деякі з них та порівняємо з сенсорами на польовій структурі.

Оптичні газові сенсори працюють на зміні адсорбції газу, що призводить до змін у спектральних характеристиках матеріалу або змін інтенсивності світла, що проходить через матеріал. Для нього підходить Ga_2O_3, оскільки має широкий заборонений діапазон, що дозволяє йому ефективно взаємодіяти з ультрафіолетовим світлом і забезпечує високу чутливість до різних газів. Також оптичні сенсори на основі Ga_2O_3 мають малий час відгуку, що дозволяє здійснювати онлайн-моніторинг газів у реальному часі [3]. Ga_2O_3, наприклад, можна застосувати у сенсорах на основі спектроскопії поглинання та сенсорах на

основі фототермічної спектроскопії. Проте у порівнянні з FET-сенсорами стають помітні деякі недоліки. Оптичні сенсори потребують джерела світла і детектора, що збільшує їхнє енергоспоживання. Через необхідність оптичних компонентів, оптичні сенсори часто займають більше місця і важче інтегруються у компактні системи. Відповідно вони дорожчі та мають складнішу конструкцію [19].

Електрохімічних сенсори використовують електрохімічні реакції, такі як адсорбція, між газовими молекулами і електролітами. Вони викликають зміни електричного струму або потенціалу, через які будуть вимірюватися концентрації газу. Тверді електроліти на основі Ga_2O_3 забезпечують високу іонну провідність, що є критичним для ефективної роботи електрохімічних сенсорів [4]. Проте реакції з електролітами можуть спричинити деградацію сенсора з часом. Також електрохімічні сенсори можуть бути чутливими до змін температури, що впливає на точність їхніх вимірювань. На відміну від них сенсори на польових транзисторах довговічніші та мають високу термостійкість завдяки напівпровідниковим матеріалів. Саме до електричних датчиків відносяться сенсори на польовій структурі, тому розглянемо їх детальніше. Електричні сенсори газу є найпоширенішими та працюють за рахунок електронної провідності, індукованої поверхневою взаємодією з газом-мішенню. Розрізняються на датчики газу резистивного і нерезистивного типу, такі як SBD-, FET- і конденсаторні датчики газу. Їх схематичне зображення наведено на рисунку 1.10.

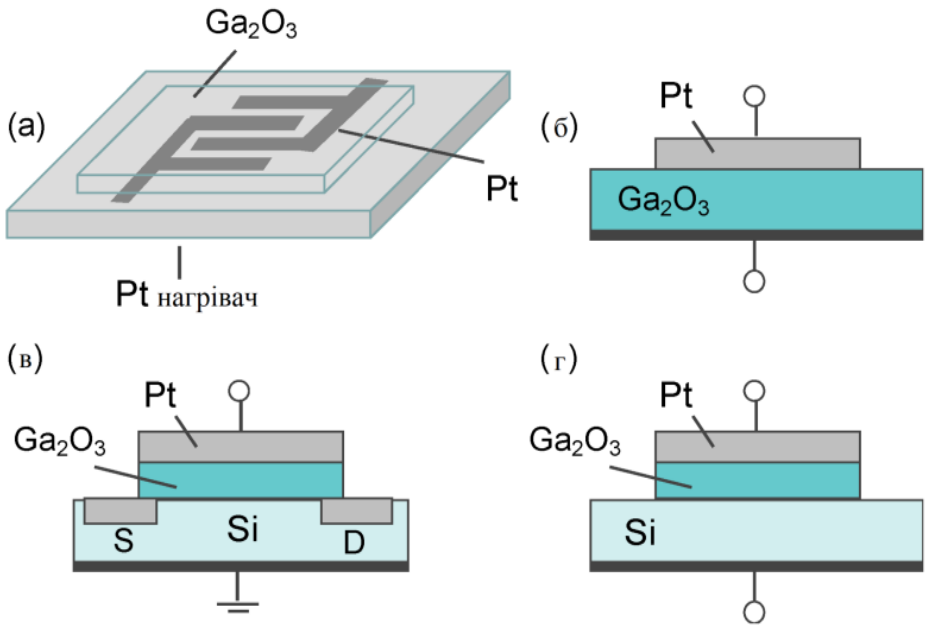

Рисунок 1.10 – Схематичні структури пристроїв для (а) резистивного типу, (б) SBD типу, (в) FET-типу та (г) конденсаторного типу газових сенсорів на основі Ga_2O_3 [3]

Резистивні газові датчики вимірюють зміну опору, спричинену взаємодією між чутливим елементом і аналізованим газом, та використовують для визначення концентрації газу. Адсорбовані молекули газу можуть впливати на електричні властивості, наприклад, значну зміну електричного опору чутливого матеріалу. Ga_2O_3 може демонструвати значну зміну електричного опору, сенсори на його основі можуть бути спеціально оптимізовані для виявлення конкретних газів, таких як CO, NO_2, NH_3 та інших [3]. Резистивні сенсори мають нижчу чутливість порівняно з FET через залежність від змін в опорі матеріалу, що часто вимагає значних концентрацій газу для виявлення.

Діоди з бар'єром Шотткі (Schottky Barrier Diodes або SBD) - це тип діодів, які використовують метал-напівпровідниковий контакт для створення потенційного бар'єра, що забезпечує швидкий перехід струму в одному напрямку. Завдяки своїм унікальним властивостям, SBD часто використовуються як сенсори у різних додатках, включаючи газові сенсори. Такі сенсори у разі використання основи з оксиду галію демонструють високу чутливість до газів завдяки змінам бар'єрної

висоти Шотткі у разі адсорбції газових молекул на поверхні металевого контакту. Використання різних металевих контактів дозволяє досягти високої селективностіви до конкретних газів, хоч у той час і обмеженої кількості газів. Наприклад, Ga_2O_3-SBD сенсори з платиновим (Pt) контактом показують високу чутливість до аміаку (NH_3), а сенсори на основі Ga_2O_3 з нікелевим (Ni) контактом демонструють високу чутливість до водню (H_2) [23]. Також, якщо порівнювати з FET сенсорами, то SBD сенсори мають обмежений динамічний діапазон концентрації газу і можуть демонструвати нелінійність у відповідях на її зміну. У FET сенсорах, зокрема MOSFET, використовується оксидний шар, який захищає металеві контактні поверхні від окислення, яке може виникнути у SBD сенсора.

1.5 Польові транзистори

Польовий транзистор (FET) - це тип уніполярного транзистора, оскільки в його процесі провідності бере участь переважно лише один тип носіїв. Ці носії можуть бути електронами (в *n*-канальних FET) або дірками (в *p*-канальних FET). У ньому контакт затвора зроблений з металу, а канал складається з напівпровідника. Канал або провідний шар є дуже тонким і легованим напівпровідниковим шаром оксиду галію. Оскільки його рухливість електронів дуже велика і більша, ніж дірок, то провідний шар складається з напівпровідника *n*-типу. Він є важливим компонентом у газових сенсорах завдяки його здатності до точного виявлення і аналізу газів через зміну електричних характеристик. Це передова сенсорна платформа, що працює на електричному сигналі і пропонує можливість швидкого зондування широкого спектру аналітів, включаючи гази, іони, органічні речовини та біомолекули.

Матеріал каналу, тобто чутлива поверхня оксиду галію є ключовим компонентом FET-сенсора [24]. Сенсори газу на польових транзисторах (FET) базуються на зчитуванні зміни робочої функції чутливого матеріалу. У цих датчиках адсорбція газу на чутливому шарі змінює поверхневий потенціал, що

впливає на провідність каналу та струм, який проходить через канал транзистора. FET-сенсори виявляють гази шляхом вимірювання змін параметрів пристрою. Використання каталізаторів і модифікації чутливої поверхні Ga_2O_3 дозволяє досягти високої вибірковості до конкретних газів.

У сенсорах газу на основі напівпровідника оксиду галію можуть бути застосовані різні польові транзистори, включаючи MESFET, MOSFET, MODFET та HEMT на основі об'ємних монокристалів, тонких плівок та наноструктурованих матеріалів Ga_2O_3 [3]. Найпопулярнішими типами FET є MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) та MESFET (Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor) (рис.1.11).

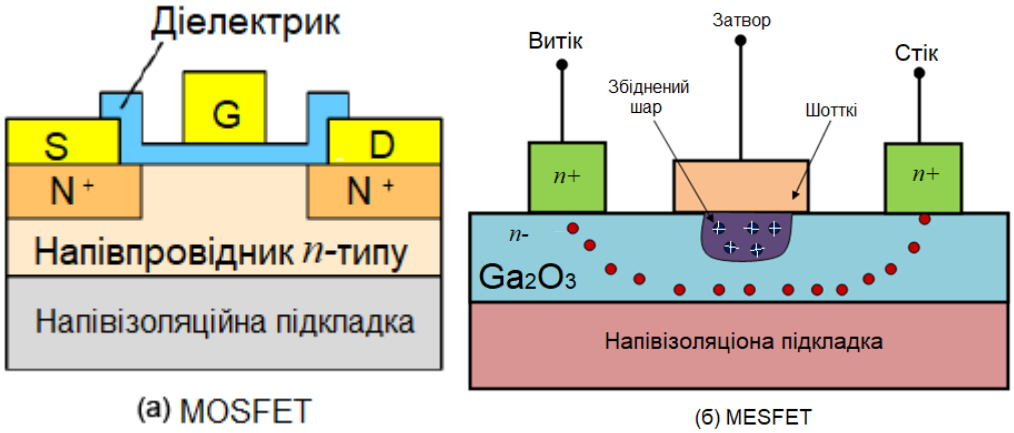

Рисунок 1.11 – Поперечний переріз (а) MOSFET [25], (б) MESFET

Основна відмінність між ними полягає у виготовленні виводів затвора. MOSFET використовує металевий оксид, такий як SiO_2, у вигляді тонкого шару діелектрика (або оксидного шару) між затвором і каналом, а вхід затвора поводиться дещо як конденсатор. Його структура потребує більш складного процесу виготовлення через наявність цього оксидного металу, що ускладнює виробництво і збільшує дефекти на межі розділу. MOSFET значною мірою залежать від якості та властивостей оксидного шару, тому у нього є значні недоліки через нього у порівнянні з MESFET. Оксидний шар створює затримки та сповільнює реакцію сенсора (час відгуку), може деградувати з часом та змінювати свої характеристики з часом.

У MESFET метал безпосередньо контактує з напівпровідниковим матеріалом оксиду галію, утворюючи метало-напівпровідниковий контакт, тобто металевий затвор Шотткі для управління потоком струму між виводом і стоком. На рисунку 1.11 б видно, що три металеві електродні контакти сформовано на тонкому напівпровідниковому активному шарі. Джерело і стік є омічними контактами, в той час як затвор є контактом Шотткі. Затвор утворює діод з бар'єром Шотткі, який створює область виснаження між витоком і стоком. Як правило, омічні контакти виготовляються на основі Au-Ge, а контакт Шотткі - Ti-Pt-Au. Область збіднення затвора і напівізолююча підкладка утворюють межу провідного каналу. Потенціал, прикладений до витоку, викликає потік електронів від джерела до стоку. Будь-який потенціал, прикладений до затвора, викликає зміну форми збідненої області і, як наслідок, зміну протікання струму.

1.6 Механізм газочутливості

Механізми газочутливості пояснюють, чому газ може викликати зміни електричних властивостей сенсора [3]. Газове зондування напівпровідникових сенсорів базується на спостереженні за зміною провідності, індукованою газом-мішенню. Для пояснення механізму цього явища газочутливості було запропоновано багато теорій, які були узагальнені, головним чином, у вигляді моделі адсорбції/десорбції та теорії поверхневого шару виснаження [4].

Модель адсорбції/десорбції є основою найсучасніших механізмів газового зондування. Основний принцип роботи базується на відкритому ефекті об'ємної провідності, який полягає у зміні електричної провідності та робочої функції (пов'язаної з поверхневим збідненим шаром) сенсорних матеріалів під впливом змін у навколишній атмосфері. Процес сенсингу газу тісно пов'язаний з поверхневими реакціями, а чутливість матеріалу, змінюється під впливом факторів, що впливають на поверхневі реакції, таких як хімічний склад, модифікація поверхні та мікроструктура сенсорних шарів, температура та вологість [12].

Коли датчик піддається впливу цільового газу, молекули газу адсорбуються/десорбуються на поверхні матеріалу, що викликає повторну реакцію з іонізацією молекул газу для передачі електронів або дірок між поверхнею датчика і цільовим газом. Це призводить до зміни концентрації носіїв заряду, що, в свою чергу, змінює провідність сенсора.

Взаємозв'язок між параметрами газового зондування та електричною провідністю сенсора **σ** може бути представлений за допомогою формули:

$$\sigma = A \cdot P_{gas}^{1/N} \cdot e^{-E_A/kT} \quad (2.1)$$

де A - константа, що визначається базовою провідністю матеріалів;

P_{gas} - парціальний тиск цільового газу;

N - емпірична константа;

E_A - енергія активації провідності, що характеризує процес іонної провідності;

k - стала Больцмана;

T - робоча температура.

Параметри E_A і N використовуються для калібрування розриву між фактичною ємністю і чистою ємністю, і визначаються газопоглинальною здатністю та ефективністю іонної провідності адсорбованого газу матеріалів. Енергія активації сильно пов'язана з чутливістю сенсора та температурою експлуатації газових сенсорів. Наприклад, зменшення енергії активації адсорбції цільового газу вказує на підвищення чутливості сенсора, а також означає зміщення піку температурно-залежного відгуку для газових сенсорів.

Іншим важливим параметром є робоча температура. Чутливість сенсору газу на основі Ga_2O_3 зростає з підвищенням робочої температури відповідно до рівняння (2.1). Висока термічна стабільність і чутливість до газу при високій температурі (більше 300°C) роблять Ga_2O_3 хорошим матеріалом для високотемпературних сенсорів газу.

Молекули кисню, присутні у повітрі, зазвичай спонтанно хемосорбуються на

поверхні газових сенсорів на основі оксиду галію до виявлення цільового газу. Цей процес включає поглинання кисневих молекул на поверхні сенсора, які потім перетворюються на іони кисню, такі як O_2^-, O^- і O^{2-}. Хемосорбція відбувається через ці реакції:

$$O_2\,(г) + e^- \rightarrow O_2\,(адс.)$$
$$O_2\,(г) + 2e^- \rightarrow 2O\,(адс.) \qquad (2.2)$$
$$O_2\,(г) + 4e^- \rightarrow 2O^2\,(адс.)$$

Ця реакція пов'язана з електронами і викликає зміну області збіднення заряду на поверхні напівпровідника, що показано на рисунку 1.12.

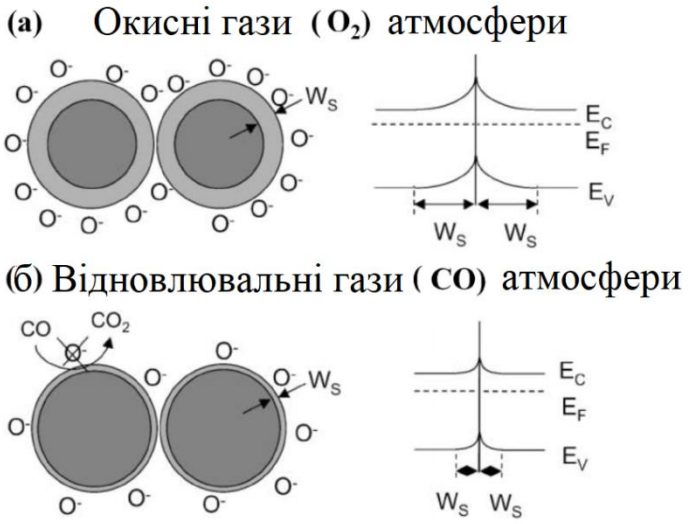

Рисунок 1.12 – Механізми газочутливості газових сенсорів *n*-типу, інтерпретовані поверхневою моделлю та зонною моделлю в атмосфері (а) окислювальних газів та (б) відновлювальних газів у атмосфері [4]

Провідність *n*-типу Ga_2O_3 визначається концентрацією носіїв і рухливістю електронів. Обидві ці величини залежать від температури. У разі детектування газу у зміні провідності Ga_2O_3 домінує зміна електронної густини у разі високої температуру, у той час як у разі низької температури вплив провідності Ga_2O_3 від рухливості електронів є більш помітним. Що стосується механізму, який описує взаємодію між газом-мішенню і чутливим оксидом металу, то для резистивних

газових сенсорів на основі Ga_2O_3 можна виділити температурно-залежні режими, як показано на рисунку 1.13.

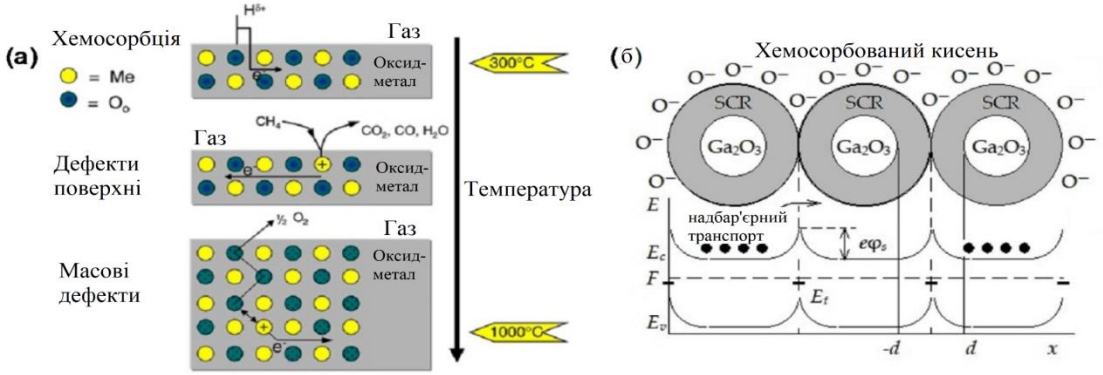

Рисунок 1.13 – (а) Модель температурно-залежних режимів газової реакції Ga_2O_3, (б) модель і енергетична діаграма контакту зерен Ga_2O_3 [3]

У діапазоні високих робочих температур понад 800 °C кисень у навколишній атмосфері і в кристалічній гратці знаходиться у динамічній рівновазі, тобто між об'ємною решіткою Ga_2O_3 і навколишнім середовищем постійно відбувається обмін киснем. Якщо частка кисню у навколишній атмосфері зменшується, то в кристалі Ga_2O_3 збільшується концентрація позитивно іонізованих дефектів кисню у кристалічній гратці [3].

$$Ga_2O_3 \leftrightarrow 2Ga_{Ga}^{x} + 2O_O^{x} + V_O^{*} + e^{-} + \frac{1}{2}O_2^{(г)} \qquad (2.3)$$

Гази-мішені зазвичай діють як окислювачі або відновники. Через таку різну природу газу-мішені, механізм газочутливості теорії поверхневого шару виснаження поділяється на механізм газочутливості окислювального газу і механізм газочутливості відновлювального газу. Газ NO_x є окислювальним газом з деякими схожими властивостями з киснем. Коли NO_x потрапляє на газовий датчик *n*-типу, він буде захоплювати електрони з датчиків або реагувати з іонами кисню на поверхні датчиків, на основі наступної реакції:

$$NO_x\,(г) + e^- \rightarrow NO_x\,(адс.)$$
$$NO_x\,(г) + O_2\,(адс.) \rightarrow NO_x\,(адс.) + O_2\,(г) \quad (2.4)$$

Втрата електронів у датчиках збільшить ширину області збідненого заряду, що призведе до збільшення його опору, вказуючи на те, що окислення цільового газу збільшить опір газових датчиків *n*-типу [4]

У проміжному діапазоні робочих температур нижче 800 °C відбувається лише обмін кисню біля поверхні Ga_2O_3 з навколишнім газом. Реакція між газом-відновником і датчиком протилежна реакції між газом-окислювачем і датчиком.

Якщо певний відновлювальний газ, такий як CH_4, наближається до поверхні, він буде окислюватися киснем з приповерхневої області, що призведе до утворення донорів кисневих вакансій на поверхні і збільшення провідності за рахунок вивільнення електронів провідності. Потім процес буде відновлюватися за відсутності відновлювального газу, оскільки втрата кисню з поверхні Ga_2O_3 компенсується киснем з навколишньої атмосфери. У цьому випадку режим зондування в основному зумовлений поверхневими дефектами кисню.

У разі ще нижчих температур рівновага кисневих дефектів зникає. У газочутливій поведінці домінує зміна рухливості електронів, що контролюється границями зерен, а не зміна густини заряджених носіїв під впливом дефектів кисню. З одного боку, подібно до інших оксидів металів, на межі зерен Ga_2O_3 утворюється потенційний бар'єр внаслідок попередньо адсорбованих іонів кисню з негативним зарядом у повітрі, що призводить до утворення області виснаження заряду між зернами. Адсорбовані іони кисню є O^{2-} нижче 200 °C, O^- в діапазоні 200-550 °C і O^{2-} вище 550 °C.

Під впливом відновника, такого як CO, молекули газу реагують з хемосорбованими іонами кисню на поверхні Ga_2O_3 і повертають захоплені електрони у зону провідності на основі хімічної реакції [4]:

$$2CO\ (г) + O_2\ (адс.) \rightarrow 2CO_2\ (г) + e^-$$
$$CO\ (г) + O^-\ (адс.) \rightarrow CO_2\ (г) + e^- \quad (2.5)$$
$$CO\ (г) + O^{2-}\ (адс.) \rightarrow CO_2\ (г) + 2e^-$$

Це призводить до зменшення ширини забороненої зони. Отже, провідність збільшується за рахунок полегшення електронного транспорту через межу зерен.

У випадку присутності окислювача, такого як NO_2, може відбуватися конкурентний процес адсорбції, що призводить до розширення зони збіднення, зменшення рухливості електронів і зниження провідності. Однак, чутливість до NO_2 може бути дуже низькою, оскільки дебаєвська довжина Ga_2O_3 становить всього декілька мкм.

З іншого боку, відновлення газу, такого як H_2, буде хемосорбуватися на поверхні за допомогою ковалентних зв'язків з утворенням адсорбованих молекул з позитивними зарядами. Для забезпечення електричної нейтральності вивільняється більше електронів провідності, що призводить до збільшення провідності Ga_2O_3 *n*-типу. Процес хемосорбції відбувається навіть за відсутності кисню в навколишньому середовищі.

Слід зазначити, що для трьох режимів газочутливості не існує верхніх і нижніх температурних меж. Модуляція провідності Ga_2O_3 цільовим газом може бути наслідком однієї або комбінації меж зерен, поглинання і реакції газу та кисневих вакансій. Існують також різні нерезистивні газові сенсори на основі Ga_2O_3, що використовують різні принципи роботи. Наприклад, індуковані газом зміни робочої функції, ємності, потенційного бар'єру Шотткі та іонної провідності можуть бути використані для зондування широкого спектру цільових газів [3].

1.7 Висновки до розділу 1

На основі матеріалів, викладених у першому розділі, можна зробити наступні висновки:

1. Оксид галію існує в кількох поліморфних формах (α, β, γ, δ, ε, κ), кожен з яких характеризується різною структурною координацією іонів галію, що впливає на їхні фізичні та електричні параметри. Найбільш стабільною та широко дослідженою є β-форма Ga_2O_3, завдяки своїй моноклінній кристалічній структурі.
2. β-Ga_2O_3 є високоефективним матеріалом для сенсорів газу завдяки своїм унікальним властивостям. Висока рухливість електронів сприяє ефективному транспортуванню заряду через матеріал сенсора, що значно змінює його електричні властивості у разі адсорбції газових молекул. Широка заборонена зона (4,8-4,9 еВ) забезпечує стабільність за високих температур і дозволяє використовувати його в агресивних середовищах.
3. Польові транзистори (FET) на основі Ga_2O_3, зокрема MESFET, мають низку переваг відносно електрохімічних, оптичних, резистивних та SBD сенсорів. Висока чутливість, низька потужність споживання, швидка відповідь та можливість роботи за високих температур робить їх перспективними для використання у хімічних сенсорах газу у різних сферах, включаючи моніторинг навколишнього середовища та промислові застосування.

2 АНАЛІТИЧНА МОДЕЛЬ СЕНСОРУ ГАЗУ

2.1 Аналіз аналітичної моделі

Моделювання сенсорів є важливим етапом у процесі їх розробки та оптимізації. Моделювання дозволяє дослідити різні аспекти роботи сенсорів, такі як механізми взаємодії з аналізованими речовинами, електричні та теплові характеристики, а також вплив зовнішніх факторів. Одним з основних підходів до моделювання сенсорів є використання аналітичних моделей, які описують фізичні та хімічні процеси в сенсорах за допомогою математичних рівнянь.

Щоб розробити аналітичну модель для цієї роботи, був обраний метал-напівпровідниковий польовий транзистор (MESFET) модифікований під сенсор газу [26]. Для математичного моделювання польового транзистору була використана аналітична модель для SiC MESFET [27] та адаптована для польового транзистору на основі оксиду галію для стаціонарного випадку.

Для здійснення моделювання на основі цієї моделі попередньо були знайдені усі необхідні параметри для напівпровідникового матеріалу. Був обраний саме β-Ga_2O_3 через його високоякісні властивості, а також через те, що він часто застосовується і є необхідна для моделювання інформація. Інформація про параметри оксид галію та топологію приладу наведена у таблицях 3.1-3.3 наступного розділу.

Модель амперометричного сенсору газу отримана шляхом додавання до аналітичної моделі транзистора на основі оксиду галію рівнянь, що враховуватимуть впливи реакцій газів на поверхню сенсора та їх взаємодію з електричним полем у каналі транзистора.

2.2. Аналітична модель польового транзистору

Розглянемо аналітичну модель для SiC MESFET [27] для стаціонарного випадку.

Залежність рухливості електронів μ від напруженості електричного поля E буде описана відповідно до емпіричної моделі Кохі–Томаса:

$$\mu(E) = \frac{\mu_0}{\left[1 + \left(\frac{\mu_0 E}{\nu_s}\right)^{\beta}\right]^{1/\beta}} \tag{2.1}$$

де μ_0 – низькопольова рухливість електронів $\left[\frac{м^2}{В \cdot с}\right]$;

ν_s – дрейфова швидкість насичення носіїв (електронів) у каналі $\left[\frac{м}{с}\right]$;

β – параметр налаштування [-].

Для опису роботи приладу, який зображений на рисунку 2.1, рухливість, що залежить від електричного поля, може бути включена у вираз струму стоку I_D , який описує струм у будь-якій точці каналу:

$$I_D = q \cdot W \cdot n(x) \cdot \mu(E) \cdot E(x) \cdot [a - h(x)] \tag{2.2}$$

де $q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ [Кл] – величина заряду електрона;

W – ширина каналу [м];

$n(x)$ – концентрація електронів;

$E(x)$ – напруженість поля вздовж каналу [В/м];

a – товщина епітаксійного шару Ga_2O_3 у каналі [м];

$h(x)$ – товщина збідненого шару під затвором на відстані x від джерела [м].

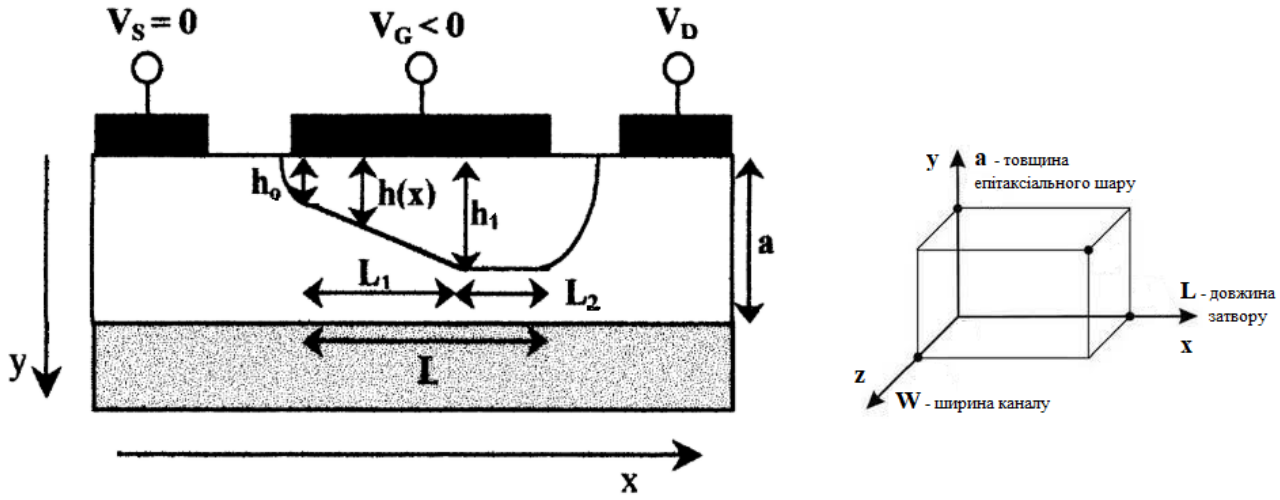

Рисунок 2.1 – Поперечний переріз приладу у режимі насичення, що показує область швидкості насичення поблизу стоку та область польово-залежної рухливості поблизу джерела [27]

Для малих зміщень стоку припускаємо, що швидкість електронів у каналі не досягає свого значення насичення і що зміщення затвора недостатнє для перекриття каналу. Тоді $n(x)$ – це просто N_D, рівень легування каналу. Пов'язавши електричне поле з потенціалом $V(x)$ у каналі та проінтегрувавши за довжиною каналу L, отримаємо таку формулу для струму стоку [27]:

$$I_D(V_G, V_D) = I_P \frac{3(u_d^2 - u_0^2) - 2(u_d^3 - u_0^3)}{1 + Z(u_d^2 - u_0^2)}, \tag{2.3}$$

де u_0 – ширина збідненого шару h_0 на кінці каналу стоку, нормована до товщини шару епішару каналу a і задана формулою:

$$u_0(V_G) = \frac{h_0}{a} = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_D}(V_G + V_{bi})}, \tag{2.4}$$

$$u_0(V_G) = \sqrt{\frac{(V_G + V_{bi})}{V_P}};$$

u_{d0} – ширина збідненого шару h_d на кінці каналу витоку, нормована до товщини шару епішару каналу a і формула якої:

$$u_d(V_D) = \frac{h_d}{a} = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_D}(V_D + V_G + V_{bi})},$$

$$u_0(V_D) = \sqrt{\frac{(V_D+V_G+V_{bi})}{V_P}}, \quad (2.5)$$

де V_G – величина від'ємного зміщення на затворі;

V_D – зміщення стоку;

ε – відносна діелектрична проникність Ga_2O_3;

$\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – діелектрична проникність вакууму;

N_D– концентрація донорної домішки [м$^{-3}$];

V_{bi} – вбудований потенціал для затвора Шотткі;

I_P – струм відсічення, цей коефіцієнт визначається як: $I_P = \frac{q^2 N_D \mu_0 W a^3}{6\varepsilon\varepsilon_0 L}$,

де L – довжина каналу (затвор) [м];

V_p – напруга відсічення, визначається як: $Vp = \frac{qN_D a^2}{2\varepsilon\varepsilon_0}$;

Z – опір, визначається як: $Z = \frac{qN_D \mu_0 a^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 L v_s}$.

Струм відсічення I_P (pinch-off current) - визначає максимальний струм, який пристрій може пропускати в області насичення. Напруга відсічення V_P (pinch-off voltage) – це напруга на затворі транзистора, за якого канал стає настільки вузьким, що струм стоку практично припиняється. Прикладаючи від'ємну напругу відповідної величини до затвору, можна зменшити товщину каналу, а в крайньому випадку - повністю закрити канал.

2.3 Врахування чутливої поверхні сенсору газу

Щоб отримати аналітичну модель для сенсору газу, необхідно врахувати молекули газу, які потраплятимуть на поверхні напівпровідника. Оксид галію взаємодіє з газами через адсорбцію на його поверхні, що змінює заряд на поверхні та впливає на його провідність. Потрібно врахувати чутливість та вплив поверхневого заряду на провідність.

На відміну від простого польового транзистора, у сенсорі газу є робочі області, які знаходяться на вільних границях. Тобто у таких зонах, як між затвором і витоком та затвором і стоком. Саме на вільних границях буде відбуватися адсорбування молекул газу. Вони будуть захоплювати молекули газу і деформувати потенціальну поверхню, що наведено на рисунку 2.2. Через це для моделюванні сенсору газу розміри структури сенсора можуть бути значно більшими у порівнянні із звичайним транзистором, щоб збільшити площу чутливої поверхні оксиду галію.

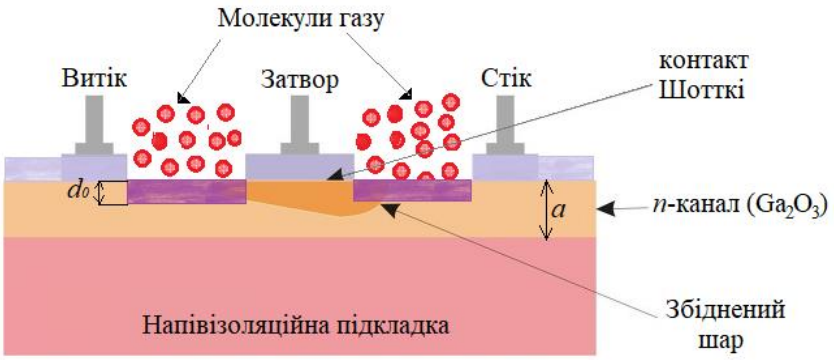

Рисунок 2.2 – Чутливі поверхні сенсору газу, деформовані поверхні після абсорбування молекул газу

Молекули газу будуть захоплені чутливою поверхнею, що призведе до виникнення збідненого шару. Це відбувається, тому що негативно заряджені молекули газу після адсорбції призведіть до зміни структури електричного поля напівпровідника оксиду галію і електрони будуть відтиснуті з приповерхневого шару. Через це на вільних границях утвориться область просторового заряду

(ОПЗ) [28]. Величина, на яку збільшується енергія електронів на границі оксиду галію та газу вираховується через висоту бар'єру, що описується таким рівнянням [29]:

$$e\varphi_s = \frac{(eN_i)^2}{2N_d\varepsilon\varepsilon_0} + kT, \tag{2.6}$$

де φ_s – поверхневий потенціал [В];

N_i – поверхнева щільність адсорбованих іонів кисню [$м^{-2}$];

N_d – концентрація іонів донорної домішки і вакансій кисню в плівці напівпровідника [$м^{-3}$];

k – стала Больцмана;

T – температура кристалічної гратки [K].

Тоді утвориться зона, яка буде заряджена позитивно і збіднена, як і зона під затвором. Відбуватиметься поверхневе викривлення зон на товщину екранування епітаксіального шару Ga_2O_3. Цю величину ще називають дебаївський радіус екранування або шар Дебая і знаходиться за формулою [3]:

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(e\varphi_s - kT)}{e^2N_d}}\ . \tag{2.7}$$

Відповідно, товщина каналу зменшиться і стане:

$$a_d = a - d_0. \tag{2.8}$$

Внаслідок зменшення епітаксіального шару струм через канал також зменшується. Різниця значень вихідного струму транзистора без адсорбованих молекул газу і з адсорбованими молекулами газу певної концентрації визначає чутливість амперометричного сенсору. Її можна знайти через залежність вихідного

струму від концентрації молекул і чутливості сенсора. Тобто чутливість може бути розрахована за формулою [30]:

$$S_{\text{газу}} = \Delta I_{ds} / \Delta N_{\text{газу}}, \tag{2.9}$$

де $S_{\text{газу}}$ – чутливість сенсора ,

ΔI_{ds} – зміна сили струму [А],

$\Delta N_{\text{газу}}$ – зміна поверхневої концентрації молекул газу [$м^{-2}$].

Площа чутливої поверхні сенсора $S_{\text{площа}}$ відіграє важливу роль у визначенні ефективності сенсора, оскільки вона впливає на кількість молекул газу, які можуть взаємодіяти з поверхнею оксиду галію. Для обчислення площі чутливої поверхні використовуємо формулу:

$$S_{\text{площа}} = W \cdot (L_{ds} - L) \tag{2.10}$$

W – ширина каналу сенсора,

L_{ds} – відстань між витоком і стоком без урахування довжини металізації затвора,

L – довжина каналу.

Для моделювання характеристик сенсора використовувалася напруга на затворі $V_G = 0$. Це означає, що транзистор «відкритий» і модуляція провідності каналу і зміна рівня вихідного струму пов’язано переважно з адсорбованими молекулами газу на чутливій поверхні.

2.4 Висновки до розділу 2

1. У даному розділі наведено запропоновану аналітична модель для моделювання вихідних характеристик польової структури MESFET сенсора газу на основі β-Ga_2O_3.

2. Математична модель дозволяє здійснювати аналіз вихідних вольт-амперних характеристик з урахуванням впливу адсорбованих молекул газу на чутливій поверхні сенсора.

3. Аналітична модель враховує особливості і параметри напівпровідника оксиду галію, зокрема, щодо рухливості носіїв заряду і дрейфової швидкості насичення.

3 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ

3.1 Параметри моделювання

У таблицях 3.1-3.3 показані параметри, які будуть використовуватися для моделюванні польового транзистора на основі оксиду галію і сенсору газу на основі оксиду галію.

Таблиця 3.1 – Характеристики оксиду галію [20]

Параметр	Одиниці вимірювання	Значення
Низькопольова рухливість електронів	$м^2/Вс$	0,03
Дрейфова швидкість насичення електронів	м/с	$2 \cdot 10^5$
Параметр налаштування апроксимації	β	12
Температура гратки	К	300
Відносна діелектрична проникність	ε	10
Концентрація донорної домішки	$м^{-3}$	$5 \cdot 10^{23}$
Поверхнева щільність адсорбованих молекул газу	$м^{-2}$	$1 \cdot 10^{16}$
Вбудований потенціал для затвора Шотткі	В	0,8

Таблиця 3.2 – Топологія польового транзистора

Параметр	Одиниці вимірювання	Значення
Ширина каналу	м	$10 \cdot 10^{-6}$
Товщина епітаксійного шару Ga2O3	м	$0{,}15 \cdot 10^{-6}$
Довжина каналу	м	$1 \cdot 10^{-6}$

Таблиця 3.3 – Топологія сенсору газу

Параметр	Одиниці вимірювання	Значення
Ширина каналу	м	$1000 \cdot 10^{-6}$
Товщина епітаксійного шару Ga_2O_3	м	$0{,}15 \cdot 10^{-6}$
Довжина каналу	м	$2 \cdot 10^{-6}$
Відстань між витоком і стоком	м	$10 \cdot 10^{-6}$
Площа чутливої поверхні	$м^2$	$8 \cdot 10^{-9}$

3.2 Результати моделювання характеристик польового транзистора

Результат після моделювання характеристик польового транзистора на основі оксиду галію у MATLAB зображений на рисунках 3.1, 3.3, 3.5-3.7.

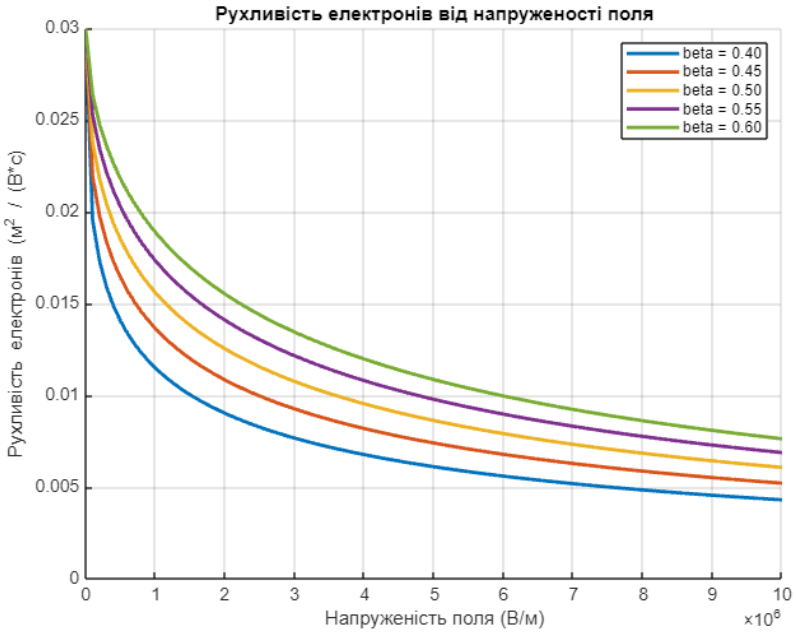

Рисунок 3.1 – Залежність рухливості електронів від напруженості електричного поля при різних значеннях β для Ga_2O_3 MESFET

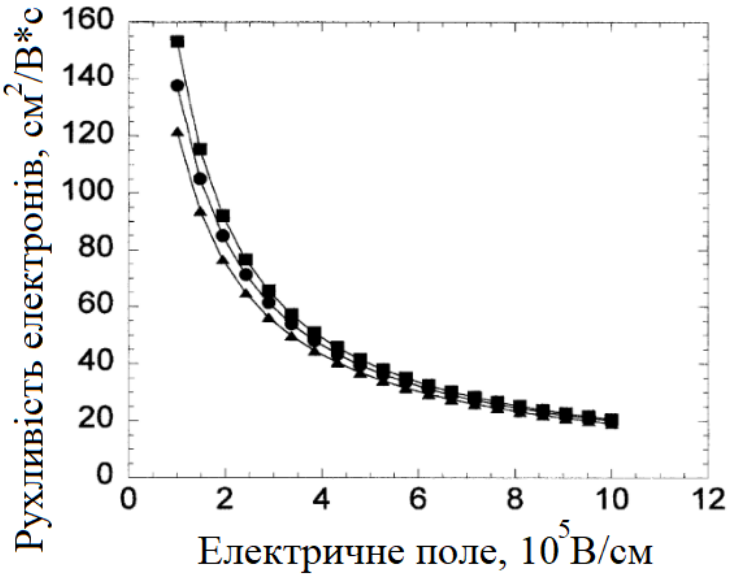

Рисунок 3.2 – Залежність рухливості електронів від електричного поля при β = 0.84 (▲),β = 1 (●) і β = 1.2 (□) для SiC MESFET [27]

Результат моделювання ВАХ транзистора у МАТЛАБ:

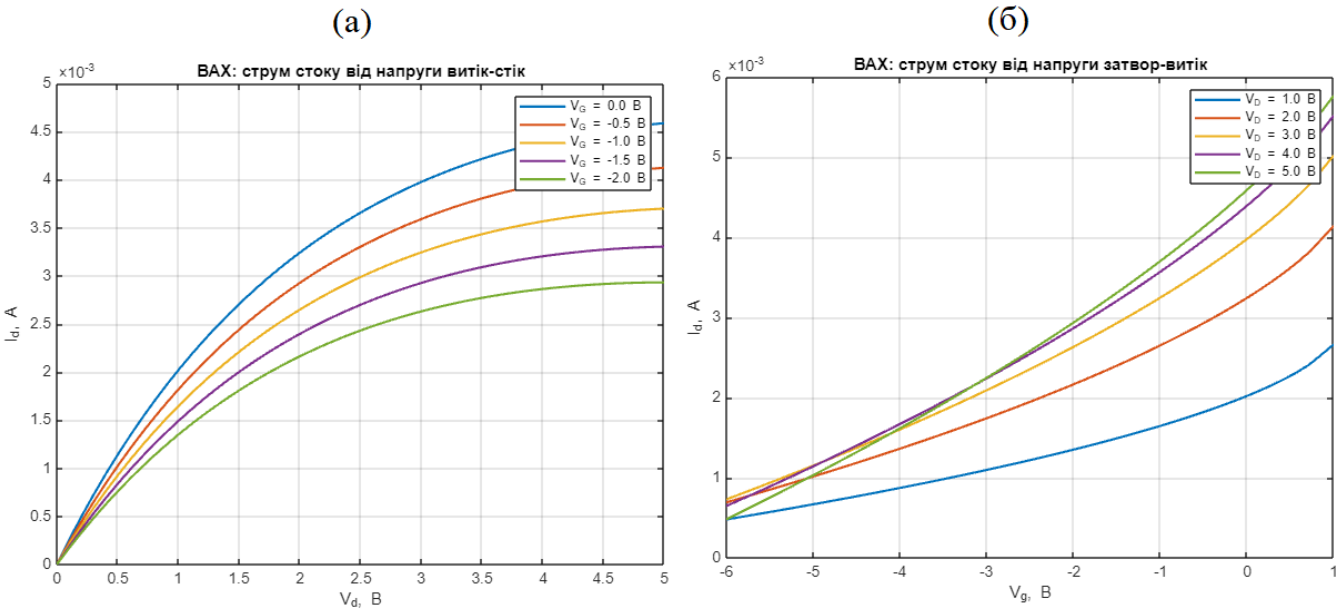

Рисунок 3.3 – ВАХ: (а) струм стоку від напруги джерела стоку (напруги між стоком і витоком U_{DS}) , (б) струм стоку від напруги зміщення затвору (напруги між затвором і витоком U_{GS}) у Ga_2O_3 MESFET

Порівняння з ВАХ транзистора:

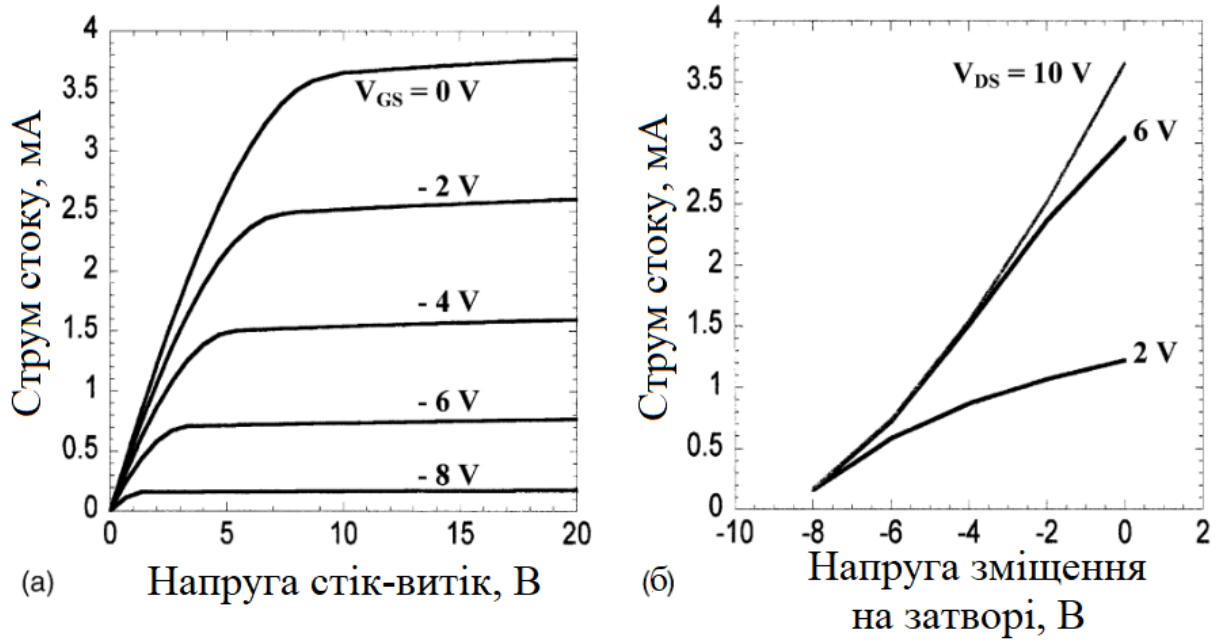

Рисунок 3.4 – ВАХ: (а) струм стоку від напруги джерела стоку (напруги між стоком і витоком U_{DS}) ; (б) струм стоку від напруги зміщення затвору (напруги між затвором і витоком U_{GS}) у SiC MESFET [27]

Напівпровідник Ga_2O_3 у структурі транзистора MESFET має певні переваги у порівнянні з іншими матеріалами, як наприклад карбід кремнію [27], і приданий для застосування у сенсорах завдяки своїй високій температурній та хімічній стабільності, через що його можна використовувати у суворих умов експлуатації [31].

Графік на рисунках 3.1 з Ga_2O_3 показує високу рухливість електронів, яка зменшується зі збільшенням напруженості електричного поля. Навіть за високих напруженостей електричного поля, Ga_2O_3 зберігає вищу рухливість електронів порівняно з SiC.

На рисунках 3.3 а видно, що струм стоку збільшується зі збільшенням напруги V_{ds}. В обох випадках, Ga_2O_3 MESFET і SiC MESFET показують здатність контролювати струм стоку через зміну напруги затвору, що важливо для налаштування роботи сенсора. Однак, Ga_2O_3 MESFET демонструє вищий рівень струму стоку за однакових умов.

Графік на рисунках 3.3 б наведено результати за напруги V_{ds} = 5 В та V_{gs} = 1 В, Ga_2O_3 MESFET показує струм стоку 4,5 мА, тоді як SiC MESFET за V_{ds} = 10 В та V_{gs} = 0 В має струм стоку лише 3,5 мА.

Можна очікувати, що сенсор на основі оксиду галію може забезпечити кращу швидкість відгуку і чутливість.

Дослідимо вплив різних параметрів на ВАХ транзистора:

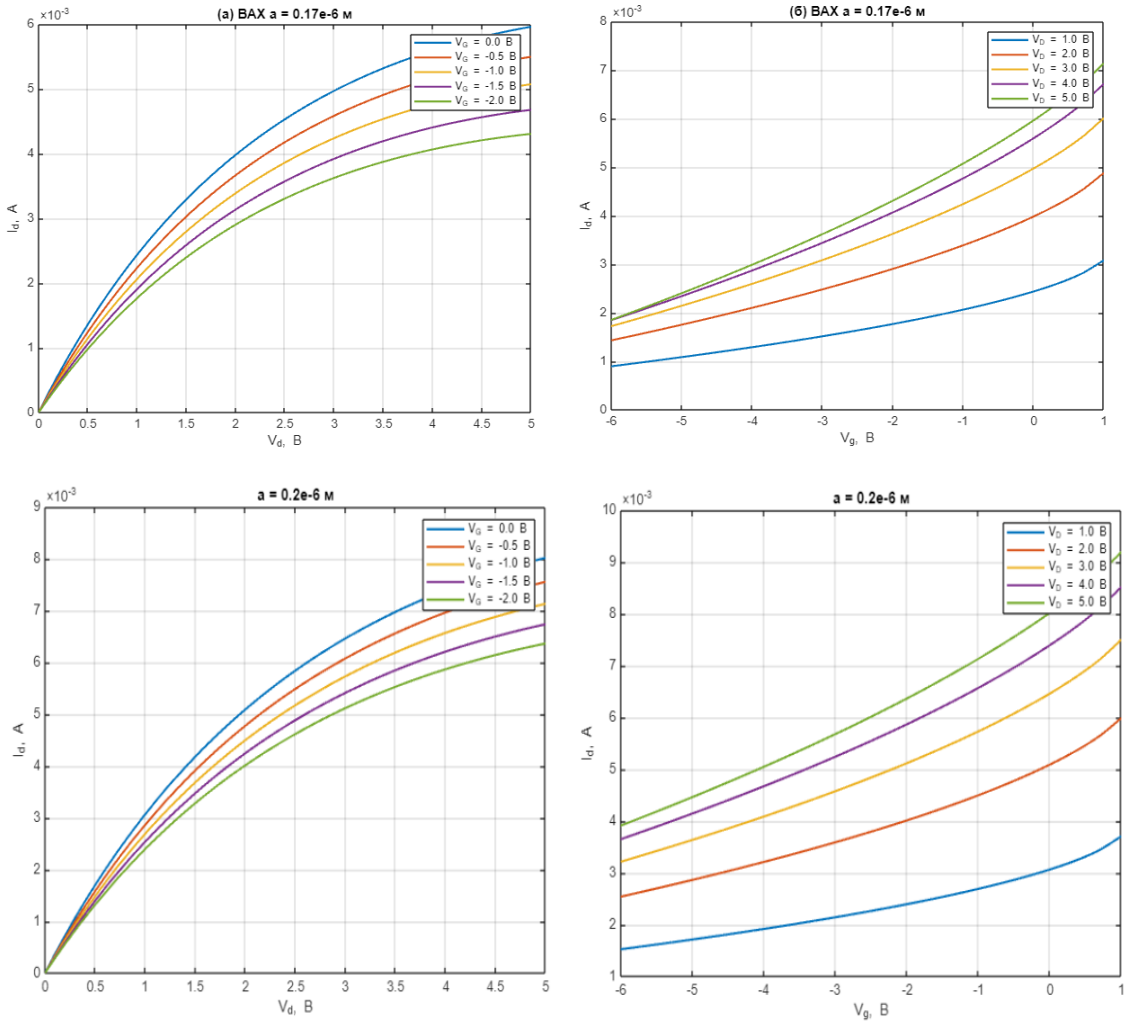

Рисунок 3.5 – Вплив зміни товщини епітаксіального шару на (а) залежність струму стоку від напруги джерела стоку, (б) залежність струму стоку від напруги зміщення затвору.

З графіків на рисунку 3.5 а, б видно, що збільшення товщини епітаксіального шару призводить до збільшення струму стоку. Це пояснюється зменшенням опору каналу.

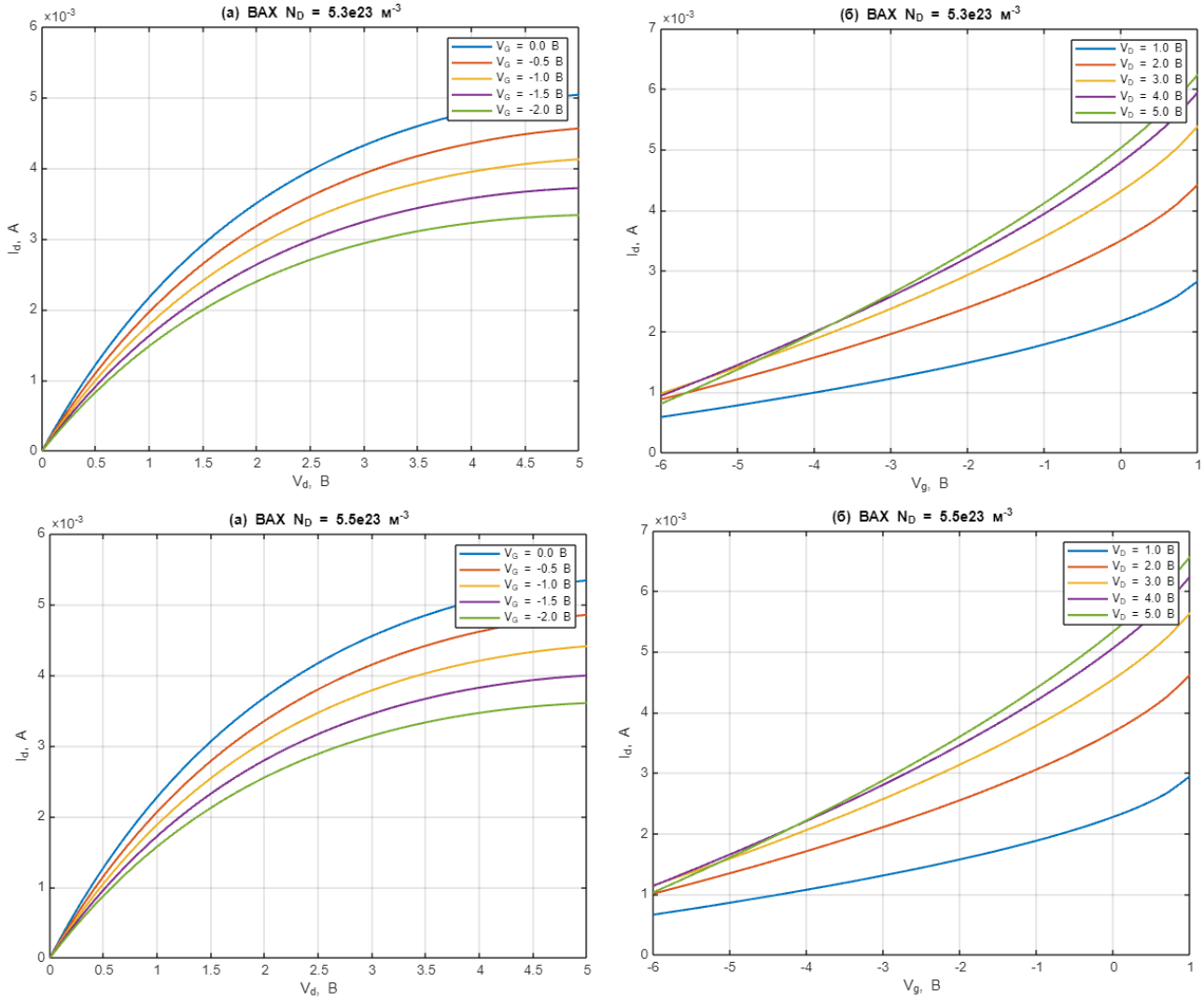

Рисунок 3.6 – Вплив зміни концентрації донорної домішки у транзисторі на (а) залежність струму стоку від напруги джерела стоку, (б) залежність струму стоку від напруги зміщення затвору.

З графіків на рисунку 3.6 а, б видно, що збільшення концентрації домішок призводить до збільшення струму стоку, що свідчить про покращення провідності каналу.

3.3 Результати моделювання характеристик сенсору газу

Результат після моделювання характеристик сенсору газу на основі оксиду галію у MATLAB:

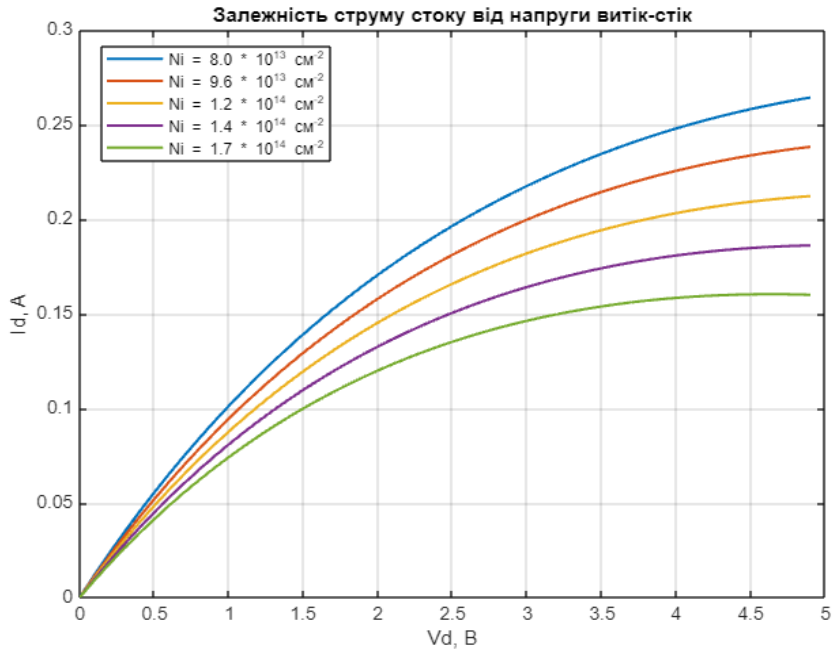

Рисунок 3.7 – Графік залежності струму стоку від напруги стік-витік при різних концентраціях адсорбованих молекул газу

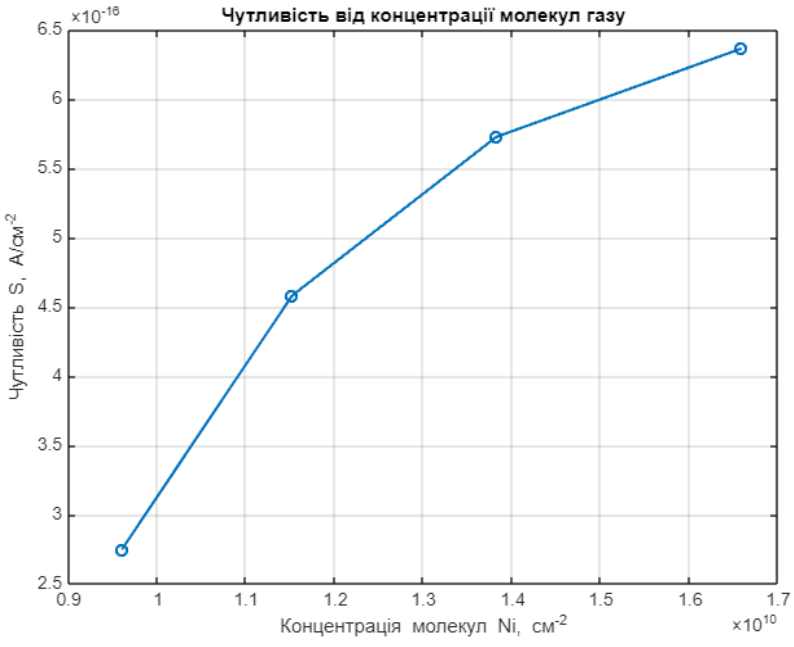

Рисунок 3.8 – Графік залежності чутливості сенсора від концентрації адсорбованих молекул газу

Графік на рисунку 3.7 показує, що зі збільшенням концентрації молекул газу, струм стоку зменшується. Це пов'язано з впливом адсорбції молекул газу на товщину збідненого шару на чутливій поверхні і внаслідок цього зменшення провідної частини каналу.

Рисунок 3.8 демонструє, що чутливість сенсора збільшується зі зростанням концентрації молекул газу. Високі концентрації газу суттєво впливають на електричні властивості сенсора.

Вплив різних параметрів на характеристики сенсору газу:

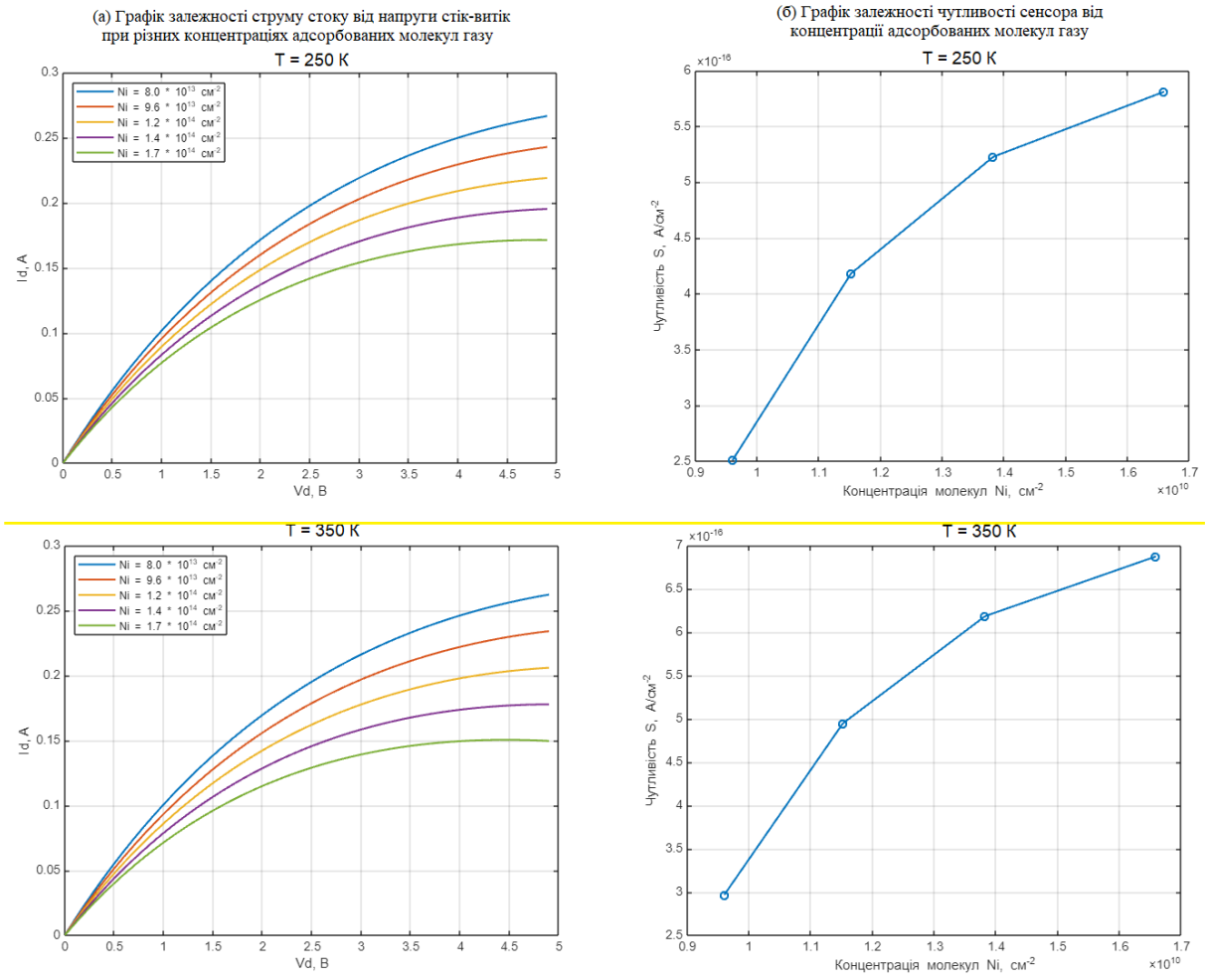

Рисунок 3.9 – Вплив температури гратки на (а) залежність струму стоку від напруги стік-витік, (б) залежність чутливості сенсора від концентрації адсорбованих молекул газу

Зі збільшенням температури гратки (рисунок 3.9) активність адсорбції молекул газу на поверхні сенсора зростає, що призводить до більш значних змін у провідності каналу та підвищення чутливості сенсора. Разом з тим незначний вплив темеператури гратки на чутливість свідчить про те, що сенсор на основі Ga_2O_3 є стабільним і ефективним у широкому діапазоні температур, забезпечуючи високий рівень чутливості.

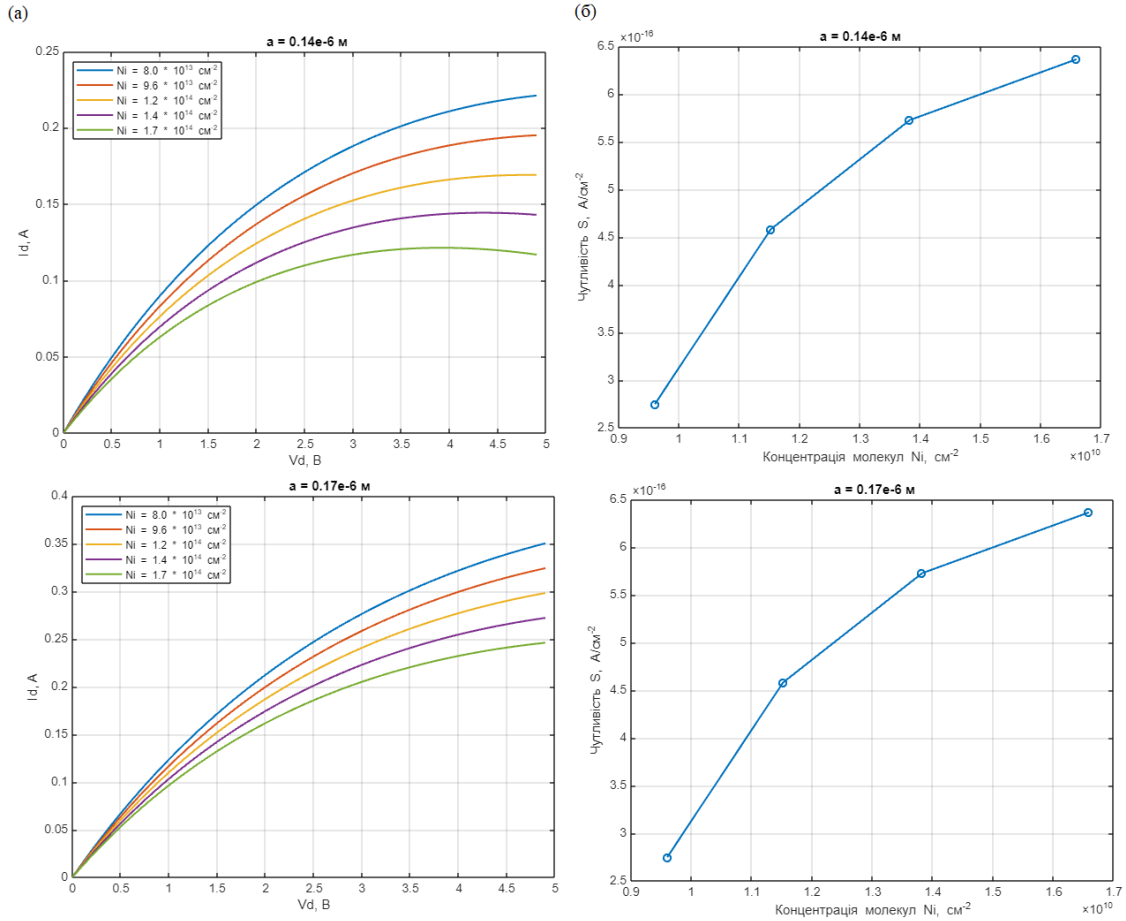

Рисунок 3.10 – Вплив товщини епітаксіального шару на (а) залежність струму стоку від напруги стік-витік, (б) залежність чутливості сенсора від концентрації адсорбованих молекул газу

Результати моделювання показують:

Рисунок 3.10 а: зі збільшенням товщини чутливого шару струм стоку збільшується.

Рисунок 3.10 б: чутливість сенсора не змінюється за зміни товщини чутливого шару, оскільки основні адсорбційні процеси відбуваються на поверхні

шару, а не в його об'ємі. Це вказує на те, що для даного сенсора товщина шару не є критичним параметром щодо чутливості.

Наведені нижче результати демонструють вплив на вихідні характеристики сенсора площі чутливої поверхні (у 1.1 рази), топологічних параметрів: ширини, довжини затвору та відстані між витоком і стоком.

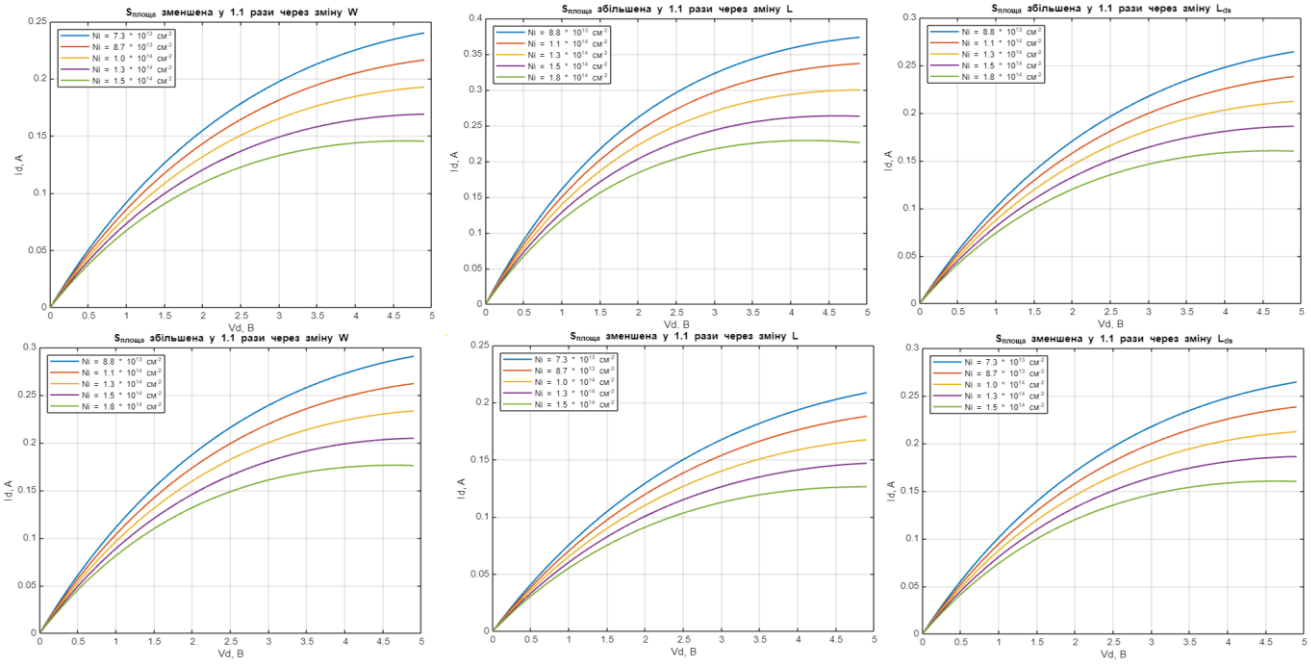

Рисунок 3.11 – Вплив зміни площі чутливої поверхні на залежність струму стоку від напруги витік-стік

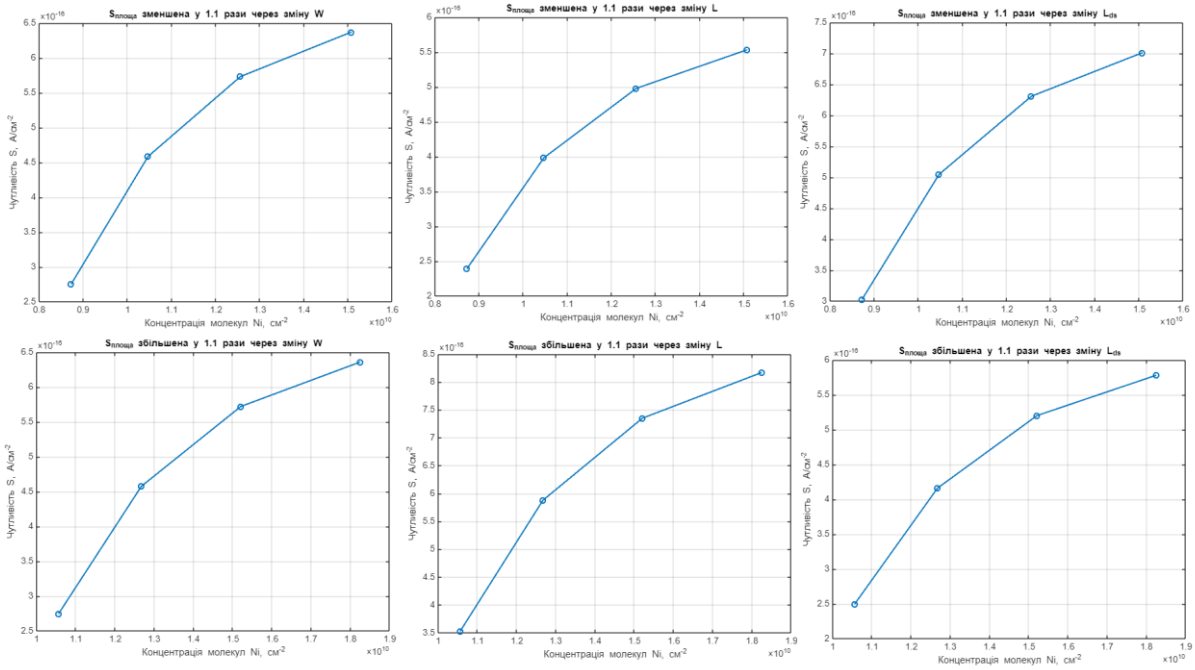

Рисунок 3.12 – Вплив зміни площі чутливої поверхні через різні параметри топології на залежність чутливості сенсору від концентрації молекул газу

Залежності, наведені на рисунках 3.11-3.12 демонструють, що площа чутливої поверхні суттєво впливає на провідність каналу та струм стоку внаслідок зміни топологічних параметрів. Збільшення площі чутливої поверхні підвищує провідність внаслідок збільшення кількості адсорбованих молекул газу, тоді як зменшення площі знижує провідність. Відповідно у разі збільшення чутливої поверхні чутливість збільшується (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Значення параметрів топології, за допомогою яких площа чутливої поверхні зміниться у 1,1 рази

Зміна площі чутливої поверхні	Площа чутливої поверхні, 10^{-9}м	Ширина каналу, 10^{-6}м	Довжина затвору, 10^{-6}м	Відстань між витоком і стоком, 10^{-6}м
Зменшиться у 1,1 рази	7,27	908,75	2,73	9,27
Збільшиться у 1,1 рази	8,8	1100	1,2	10,8

3.4 Висновки до розділу 3

1. Напівпровінник Ga_2O_3 демонструє вищий рівень струму стоку та забезпечує кращі електричні характеристики у порівнянні з карбідом кремнію (SiC), що робить його перспективним матеріалом для використання у сенсорах і електронних пристроях.
2. Розглянуто вплив топологічних параметрів транзистора на характеристики сенсора таких параметрів, як ширина каналу, довжина затвору та відстань між витоком і стоком на характеристики сенсору, що впливають на площу чутливої поверхні оксиду галію. Збільшення цієї площі підвищує провідність за рахунок збільшення кількості адсорбованих молекул газу, тоді як зменшення площі знижує провідність. Ці результати підтверджують важливість оптимізації площі чутливої поверхні для покращення характеристик сенсора, таких як чутливість.

3. Моделювання параметрів польових транзисторів на основі оксиду галію, а саме β-Ga_2O_3, показало, що ці структури мають високу чутливість до концентрації газів, що робить їх перспективними для використання у сенсорах газу. Використання β-Ga_2O_3 як чутливого матеріалу у польових транзисторах забезпечує високу термостабільність та можливість роботи при високих температурах, що розширює область застосування таких сенсорів.

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто принципи роботи та застосування хімічних сенсорів газу. Особливу увагу приділено напівпровідниковим сенсорам на основі оксиду галію. Проаналізовані структури та властивості оксиду галію. Встановлено, що оксид галію (Ga_2O_3) є перспективним матеріалом для сенсорів завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, таким як ширина забороненої зони, висока термічна стабільність та виняткова чутливість до різних газів. Особливо виділено β-Ga_2O_3 як найстабільнішу форму з найкращими сенсорними характеристиками.
2. Розроблена аналітична модель для моделювання характеристик сенсору газу на основі польового транзистора з оксидом галію. Модель враховує зміну заряду на поверхні сенсору у разі адсорбції молекул газу, що дозволяє точно розраховувати вольт-амперні характеристики та чутливість амперометричного сенсору газу.
3. Здійснено математичне моделювання характеристик польового транзистора та сенсора газу на основі оксиду галію з використанням програмного середовища МАТЛАБ. Представлені результати моделювання характеристик сенсору газу на основі розробленої аналітичної моделі. Для транзистору та сенсору були проаналізовані залежності вольт-амперної характеристики та чутливості від різних параметрів, таких як концентрація газу, температура гратки та топологія приладу.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Zhang S.-R., Zhou Y. Introduction to semiconducting metal oxides. – IOP Publishing Ltd, 2021. – 255 c.
2. Shaalan N. Gas Sensors Based on Semiconductor Metal Oxides. – Elsevier, 2019. – 475 c.
3. Zhai H., Wu Z., Fang Z. Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review [Електронний ресурс] // MDPI. – Режим доступу: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9611408/
4. Zhai H., Wu Z., Fang Z. Recent progress of Ga_2O_3-based gas sensors // MDPI. – 2022. – Т. 15, № 7. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/361166827_Recent_progress_of_Ga_2O_3-based_gas_sensors
5. Бєлих, І.А. Біологічні та хімічні сенсорні системи: навч. посіб. / І.А. Бєлих, М.Ф. Клещев. – Харків: НТУ "ХПІ", 2011. – 144 с. – Режим доступу: https://core.ac.uk/download/pdf/79662766.pdf
6. Korotcenkov, G. Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages, and Shortcomings for Applications. Volume 1: Conventional Approaches. – New York: Springer, 2013. – 442 p. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/263277751_Handbook_of_Gas_Sensor_Materials
7. Mandoj, F., Nardis, S., Di Natale, C., Paolesse, R. Porphyrinoid Thin Films for Chemical Sensing // Encyclopedia of Interfacial Chemistry. – 2018. – P. 422-443. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11677-4.
8. Samad, A., Ahmad, A., Hasan, B. A Comprehensive Review on Ga_2O_3 for Optoelectronic Applications // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, No. 20. – P. 3601. – Режим доступу: https://www.mdpi.com/2079-4991/12/20/3601.
9. Zhang, M., Li, W., Yang, L. The Role of Ga_2O_3 in Emerging Technologies // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, No. 15. – P. 2589. – Режим доступу: https://www.mdpi.com/2079-4991/12/15/2589.

10. Pearton S., Ren F., Mastro M. Gallium Oxide: Technology, Devices and Applications. – Wiley-VCH, 2019. – 390 с.
11. Wang, H., Sun, X., Xu, Y. Ga_2O_3 in Semiconductor Applications // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9, No. 9. – P. 1272. – Режим доступу: https://www.mdpi.com/2079-4991/9/9/1272.
12. Santo, B. Choosing SiC or GaN over Si Comes with Many Considerations // Power Systems Design. – 2023. – Режим доступу: https://www.powersystemsdesign.com/articles/choosing-sic-or-gan-over-si-comes-with-many-considerations/97/20500.
13. Bayraktaroglu, B., Air Force Research Laboratory, Sensors Directorate WPAFB United States. Assessment of Gallium Oxide Technology // Defense Technical Information Center. – 2017. – Режим доступу: https://archive.org/details/DTIC_AD1038137.
14. Jamwal, N. S., Kiani, A. Gallium Oxide Nanostructures: A Review of Synthesis, Properties and Applications // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, No. 12. – P. 2061. – Режим доступу: https://doi.org/10.3390/nano12122061.
15. Zhang, J., Shi, J., Qi, D.-C., Chen, L., Zhang, K. H. L. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga_2O_3 // APL Mater. – 2020. – Vol. 8, No. 020906. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.5142999.
16. Chiang, J.-L., Yadlapalli, B. K., Chen, M.-I., Wuu, D.-S. A Review on Gallium Oxide Materials from Solution Processes // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, No. 20. – P. 3601. – Режим доступу: https://doi.org/10.3390/nano12203601.
17. Cora, I., Mezzadri, F., Boschi, F., Bosi, M., Čaplovičová, M., Calestani, G., Dódony, I., Pécz, B., Fornari, R. The real structure of ε-Ga_2O_3 and its relation to κ-phase // CrystEngComm. – 2017. – Vol. 19. – P. 1509-1516. – Режим доступу: https://doi.org/10.1039/C7CE00123A.
18. Janzen, B. M., Mazzolini, P., Gillen, R., Peltason, V. F. S., Grote, L. P., Maultzsch, J., Fornari, R., Bierwagen, O., Wagner, M. R. Comprehensive Raman study of orthorhombic κ/ε-Ga_2O_3 and the impact of rotational domains // Journal of

Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9, No. 14175. – P. 14175-14189. – Режим доступу: https://doi.org/10.1039/D1TC03500B.

19. Kiggundu, S. Gallium Oxide: A Review // Crystals 9, no. 11 - 2019. - : 536. – Режим доступу: https://doi.org/10.3390/cryst9110536
20. Pearton, S. J., Yang, J. C., Cary, P. H., Ren, F., Kim, J., Tadjer, M. J., Mastro, M. A. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices // Appl. Phys. Rev. – 2018. – Vol. 5, No. 1. – P. 011301. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.5006941.
21. Higashiwaki, M., Sasaki, K., Kuramata, A., Masui, T., Yamakoshi, S. Gallium oxide (Ga_2O_3) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β-Ga_2O_3 (010) substrates // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – P. 013504. – Режим доступу: http://dx.doi.org/10.1063/1.3674287.
22. Higashiwaki, M. β-Ga_2O_3 material properties, growth technologies, and devices: a review // AAPPS Bulletin. – 2022. – Vol. 32, No. 1. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/s43673-021-00033-0.
23. Gogova, D., Wagner, G., Chernikov, A., Bickermann, M. Performance and reliability of Ga_2O_3 Schottky barrier diodes // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2021. – Vol. 39, No. 4. – P. 040402. – Режим доступу: https://doi.org/10.1116/6.0001003.
24. Chen, X., Liu, C., Mao, S. Environmental Analysis with 2D Transition-Metal Dichalcogenide-Based Field-Effect Transistors // Nano-Micro Letters. – 2020. – Vol. 12. – Article 95. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/s40820-020-00438-w.
25. Higashiwaki, M., Tamura, N., Nakashima, Y. First Demonstration of Gallium Oxide (Ga_2O_3) Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors (MOSFETs) // National Institute of Information and Communications Technology. – 2013. – Режим доступу: https://www.nict.go.jp/en/press/2013/06/19-1.html.
26. Azizi, M., Azizi, C. Effect of mobility on (I-V) characteristics of GaAs MESFET // International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE). – 2017. – Vol. 7, No. 1. – P. 169-175. – Режим доступу: DOI: 10.11591/ijece.v7i1.pp169-175.

27. Murray, S.P., Roenker, K.P. An analytical model for SiC MESFETs // Solid-State Electronics. – 2002. – Vol. 46, Issue 10. – P. 1495-1505. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/S0038-1101(02)00094-1.

28. Федоренко, Г. В. Фізико-хімічні, каталітичні та газочутливі властивості до метану Pt, Pd-вмісних сенсорних матеріалів на основі SnO2: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04 / Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – Київ, 2017.

29. Газові сенсори та застосування наноматеріалів у сенсориці : [навч. посібник] / Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко, Г.В. Федоренко ; М-во освіти і науки України, Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. – Київ : Київський університет, 2019. – 143, [1] с. : іл., табл. – Бібліогр.: с. 139 – Режим доступу: https://physchem.knu.ua/posibniki/Oleksenko_sensor%20posibnik_2019.pdf

30. Стародуб М.Ф., Канюк М.І., Шмирєва О.М. Мікроелектронні мультипараметричні біосенсори // Біотехнологія. – 2008. – Т. 1, № 1. – С. 61–73.- Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/biot_2008_1_1_8

31. Yoshizumi, T., Miyahara, Y. Field-Effect Transistors for Gas Sensing // Different Types of Field-Effect Transistors - Theory and Applications. – 2017. – Режим доступу: https://www.intechopen.com/chapters/54938.