

Действие водорода на электрофизические характеристики структурных элементов тонкопленочной системы Pt/WO_x/6H-SiC

© В.В. Зуев, Р.И. Романов, В.Ю. Фоминский[†], М.В. Демин, В.В. Григорьев, В.Н. Неволин*

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 18 ноября 2014 г. Принята к печати 25 ноября 2014 г.)

Проведена оптимизация условий формирования тонкопленочной системы Pt/WO_x/SiC на монокристалле карбида кремния (6H-SiC). Полученная система обладала стабильными характеристиками и позволяла эффективно регистрировать водород при низких концентрациях в воздушной среде при температурах ~ 350°C, а также длительное время удерживать водород в решетке WO_x при комнатной температуре. При концентрации водорода ~ 0.2% сдвиг по напряжению обратных ветвей вольт-амперных характеристик достигал 6.5 В при токе 0.4 мкА из-за большой величины последовательного сопротивления, определяемого областями объемного заряда в WO_x и SiC. Проведены структурно-фазовые исследования оксидного слоя при различных режимах воздействия водородосодержащей среды на систему Pt/WO_x/SiC. Выявлена корреляция в изменениях ее электрофизических свойств (способности к накоплению заряда и изменению величины сопротивления) и структурного состояния оксидного слоя. Предложено объяснение наблюдаемых под воздействием водорода изменений в токопрохождении через систему Pt/WO_x/SiC и ее контактные области (барьерные слои).

1. Введение

Структуры металл–оксид металла–полупроводник (МОП), в качестве подложки для которых используется карбид кремния (SiC), на сегодняшний день являются перспективными объектами исследований с точки зрения возможности их использования при повышенных температурах для мониторинга взрывоопасных и экологически вредных газов, в частности водорода. Выбор SiC обусловлен высокой подвижностью электронов, большой величиной запрещенной зоны в сочетании с высокими термомеханическими характеристиками, стойкостью к воздействию жестких излучений и химически агрессивных сред. В качестве металлооксидного слоя выбираются материалы из достаточно широкого круга оксидов (WO₃, TiO₂, In₂O₃, ZnO, CeO₂), обладающих полупроводниковыми или диэлектрическими свойствами. В качестве внешнего тонкопленочного слоя принято использовать металлы платиновой группы, обладающие повышенной каталитической активностью в отношении регистрируемых газов.

В последнее время проводятся всесторонние исследования как в области разработки технологии создания таких структур, так и в области изучения физико-химических процессов, протекающих в них в различных газовых средах [1–5]. Исследования показывают, что сенсорные свойства МОП структур существенно зависят от структурно-фазовых характеристик оксидного слоя, которые определяются способами получения, а также химической природой легирующих примесей [5]. Особый интерес привлекает оксид вольфрама (WO₃), который обладает полупроводниковыми свойствами, и

эти свойства могут во многом изменяться под влиянием водорода. В [6] представлены результаты сравнительного анализа газосенсорных свойств МОП структур на подложке SiC при регистрации водорода. Структуры на основе оксида вольфрама оказались в лидерах среди широкого спектра сенсорных структур, различающихся химическим составом оксидного слоя.

В [7,8] исследованы изменения ряда физических свойств оксида вольфрама в водородосодержащей среде. Установлено, что под влиянием водорода может происходить изменение состава, цвета и кристаллической структуры оксида вольфрама. Такие изменения связываются с проникновением водорода, диссоциировавшего на поверхности каталитического металла, в структуру WO₃ и образованием вольфрамовой бронзы H_yWO₃ [9,10]. Величина электропроводности аморфного H_yWO₃ может меняться в зависимости от соотношения [H]/[W] [7].

Для получения пленок WO₃ современные исследователи используют самые различные методы: реактивное ионно-плазменное осаждение (магнетронное распыление) [2], термическое испарение порошка WO₃ в кислороде [11], химическое осаждение [12], реактивное импульсное лазерное осаждение [13–15]. Структурные свойства при получении различными методами, могут сильно различаться. Импульсное лазерное осаждение позволяет получать пленки WO_x, которые обеспечивают достаточно хорошие газочувствительные характеристики тонкопленочных структур на их основе. Механизм функционирования таких структур остается слабо изученным.

Следует отметить, что большинство исследований газосенсорных свойств структур Pt/WO_x/SiC в присутствии H₂ затрагивают в основном измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ). Пере-

[†] E-mail: vyfominskij@mephi.ru

ходные процессы и их изменения в водородосодержащей среде практически не изучены, хотя емкостной отклик МОП структуры на наличие водорода зачастую является самым заметным. Исследование физических процессов, протекающих в материале и определяющих зависимость емкостных характеристик от концентрации водорода, представляет определенный интерес. Изучение временной эволюции параметров в переходных процессах позволяет глубже понять основные особенности транспорта носителей через многослойные системы, содержащие оксидный слой со специфическими структурно-фазовыми характеристиками, и, в частности, установить, как развиваются во времени процессы формирования стационарных ВАХ и какими структурно-фазовыми изменениями это сопровождается. При этом важно контролировать структурно-фазовые изменения тонкопленочного оксидного слоя. Также необходимо выявление и изучение пространственной области (оксидная пленка, контакт оксид–полупроводник или контакт оксид–металл), где протекают основные процессы, определяющие сенсорные свойства МОП структуры.

Цель работы заключалась в комплексном исследовании изменений структурного и химического состояния и электрофизических характеристик, включая статические и динамические характеристики, системы Pt/WO_x/SiC под влиянием водорода и развитии на базе этих исследований представлений о физических процессах, определяющих газосенсорные свойства МОП структур на подложках SiC. Для получения пленок оксида вольфрама использовалась методика импульсного лазерного осаждения. Основные свойства этих пленок (химический состав, структура, морфология, топография поверхности и др.) и их зависимость от режимов постобработки рассматривались достаточно подробно в [4]. В представленной работе эти результаты будут упомянуты в сжатой форме.

2. Методика эксперимента

Для получения пленок оксида вольфрама использовался метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) [4]. Камера для ИЛО пленок WO_x предварительно откачивалась турбомолекулярным насосом до давления ~ 10⁻⁴ Па, а затем в нее вводился молекулярный кислород до давления 10 Па. Энергия лазерного излучения, используемого для испарения вольфрамовой мишени, составляла 50 мДж, а плотность энергии в пятне фокусировки ~ 9 Дж/см². Частота следования лазерных импульсов наносекундной длительности равнялась 25 Гц. Подложка устанавливалась на расстоянии 4 см от мишени. Время осаждения составляло 25 мин.

Пленки WO_x осаждались на электронный 6H-SiC без эпитаксиального слоя при комнатной температуре. Толщина пластины SiC составляла 450 мкм. Плоскость среза с одной стороны была полированной, с другой — шлифованной. Предварительно на шлифованную (тыль-

ную) поверхность пластины методом ИЛО наносилась пленка никеля, которая затем отжигалась в вакууме при температуре ~ 900°C в течение 15 мин. После отжига на эту поверхность наносилась тонкая пленка платины. Такая обработка обеспечивала формирование электрического контакта, который обладал наилучшими омическими характеристиками, что необходимо для исследования процессов токопрохождения в тонкопленочных системах, создаваемых на полированной стороне пластины.

С помощью маски область, на которую осаждалась пленка WO_x, была разделена на две зоны. На поверхность одной из этих зон ионно-плазменным методом наносилась тонкая пленка Pt при комнатной температуре. При фиксированной толщине пленки WO_x толщина осажденной пленки Pt варьировалась в интервале 50–100 нм. Другая зона оставалась без Pt. После этого образец подвергался отжигу при температуре 500°C в течение 1 ч, а затем термоциклированию в диапазоне 20–400°C более 10 ч.

Для определения толщины, морфологии, химического состава и структурно-фазового состояния полученной тонкопленочной системы она исследовалась методами профилометрии, атомно-силовой микроскопии, спектроскопии обратного резерфордского рассеяния ионов гелия, рентгеновской дифракции скользящим пучком, спектроскопии комбинационного рассеяния света (источником возбуждающего излучения являлся твердотельный лазер LM473 с длиной волны 473 нм и выходной мощностью до 50 мВт, размер пятна фокусировки не превышал 300 нм). В ряде случаев измерения проводились до и после воздействия на систему молекулярного водорода, а также после восстановительного отжига.

Измерения резистивных и емкостных характеристик системы Pt/WO_x/SiC проводились в диапазоне температур 20–350°C на воздухе и в смеси воздуха с водородом в камере, изготовленной из нержавеющей стали. Концентрация водорода в смеси с воздухом варьировалась от 0.2 до 2%. Как и в работе [4], в качестве электрического контакта к оксиду использовались или прижимной контакт из графита в виде иглы диаметром ~ 400 мкм, или осажденная пленка Pt в виде кружка диаметром 0.2 см. В обоих случаях геометрический размер этих контактов был гораздо больше толщины пленки оксида вольфрама, которая не превышала 1 мкм. Это позволяло при анализе данных предполагать, что протекание тока происходило в основном через плоскопараллельные слои.

Для измерения ВАХ подавалось напряжение пилообразного или синусоидального вида с генератора сигналов специальной формы Г6-28 или же от источника постоянного напряжения DC Power Supply HY5003. Для измерения динамических характеристик при изменении химического состава среды и температуры сигнал с нагрузочного сопротивления, последовательно соединенного с исследуемой системой, и подаваемое напряжение регистрировались двухлучевыми цифровыми запоминающими осциллографами Актаком ADS-U02M

и Rigal DS1052E. Выбор частоты переменного сигнала и величины нагрузочного сопротивления проводился экспериментальным путем в зависимости от временных характеристик процессов и величин сопротивления исследуемых систем соответственно.

При исследовании изменений электрофизических характеристик системы Pt/WO_x/SiC под воздействием температуры и водорода проводился анализ распределения и накопления зарядов этой системой в различных условиях: 1) при комнатной температуре до применения внешних воздействий, 2) затем после нагрева до 350°C и охлаждения до комнатной температуры, 3) после помещения образца в воздушную среду с концентрацией водорода 2% при 350°C и последующего охлаждения в водородосодержащей среде до комнатной температуры. Для получения информации о характеристиках процесса накопления заряда на систему подавались П-образные импульсы с различной длительностью (1–30 мкс) в зависимости от необходимости рассмотрения тех или иных участков развития переходных процессов. Длительность фронта П-импульса была всегда меньше характерных времен исследуемых процессов. Амплитуда импульсов составляла от 50 мВ до 9 В. При этом регистрировались временные изменения напряжения $U_L(t)$ на нагрузке R_L — отклик системы. Измерения проводились при прямой (на пленку Pt подавалось положительное напряжение) и обратной (на пленку Pt подавалось отрицательное напряжение) полярности импульсов. При необходимости помимо переменного напряжения различной формы подавалось и постоянное смещение.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные изменения системы Pt/WO_x/SiC под влиянием водорода

Толщина исходной контактной пленки Pt оказывала существенное влияние на структурные изменения этой пленки после термообработки. Относительно толстые пленки могли сохранять сплошность, а тонкие коагулировали в наноразмерные островки. Химический состав оксидного слоя WO_x несколько отличался от стехиометрического (т.е. WO₃), и значение x равнялось ~ 2.7 . Морфология оксидной пленки характеризовалась плотной упаковкой кристаллитов субмикрометровых размеров. Воздействие водорода не вызывало заметных изменений этой пленки на микроуровне.

Рентгеноструктурный анализ проводился для образцов с относительно толстой пленкой Pt до и после воздействия воздушной среды, содержащей 2% водорода (рис. 1). Воздействие проводилось при температуре 350°C в течение 10 мин, затем образец охлаждался до комнатной температуры в этой среде. Легирование оксида водородом вызывало изменение окраски образца, что указывало на проникновение водорода в объем пленки оксида [8]. Анализ спектров рентгеновской дифракции показал следующее. Пленка Pt обладала текстурой:

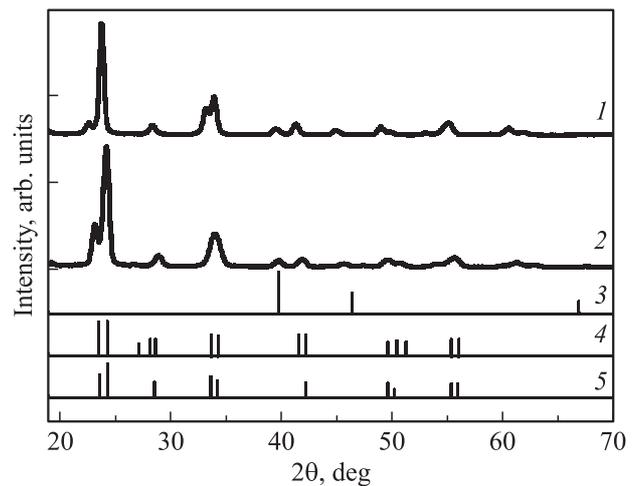


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образца Pt/WO_x/SiC до (1) и после (2) взаимодействия с водородосодержащей воздушной средой. 3 — платина, 4 — оксид вольфрама с моноклинной решеткой, 5 — оксид вольфрама с тетрагональной решеткой. Съемка осуществлялась в асимметричной геометрии (угол между падающим лучом и поверхностью образца $\alpha = 5^\circ$). Проведено вычитание сигнала от подложки SiC.

атомные плоскости Pt (111) ориентировались преимущественно параллельно поверхности образца. Обработка в водороде привела к изменению типа решетки оксида вольфрама: моноклинная решетка трансформировалась в тетрагональную. Оценка размеров кристаллов WO_x по ширине дифракционных пиков показала, что средний размер нанокристаллитов исходной пленки WO_x составлял ~ 10 нм, а после воздействия водорода размер уменьшался до ~ 7.5 нм.

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС), измеренные после взаимодействия системы Pt/WO_x/SiC с водородосодержащей воздушной средой и после отжига этой системы на воздухе. Взаимодействие с водородом и восстановительный отжиг происходили при 350°C. При получении исследованной системы использовалась относительно тонкая пленка Pt, которая трансформировалась в островковую после термообработки. Поэтому результаты измерения спектров КРС зависели от локального участка, выбранного для анализа. В тех участках, где отсутствовала пленка Pt, спектр КРС слабо изменялся после восстановительного отжига (рис. 2, а). Более выраженные изменения обнаружены при анализе участков, покрытых платиной (рис. 2, с). Однако даже на свободных участках WO_x можно было увидеть изменения спектров КРС, если вблизи располагался островок Pt (рис. 2, б).

Анализ спектров КРС от „открытых“ участков пленки WO_x показал, что в спектре присутствовали относительно узкие линии, расположенные около волновых чисел (k) равных примерно 800, 700 и 270 см⁻¹. Эти линии характерны для различных колебательных мод O–W–O,

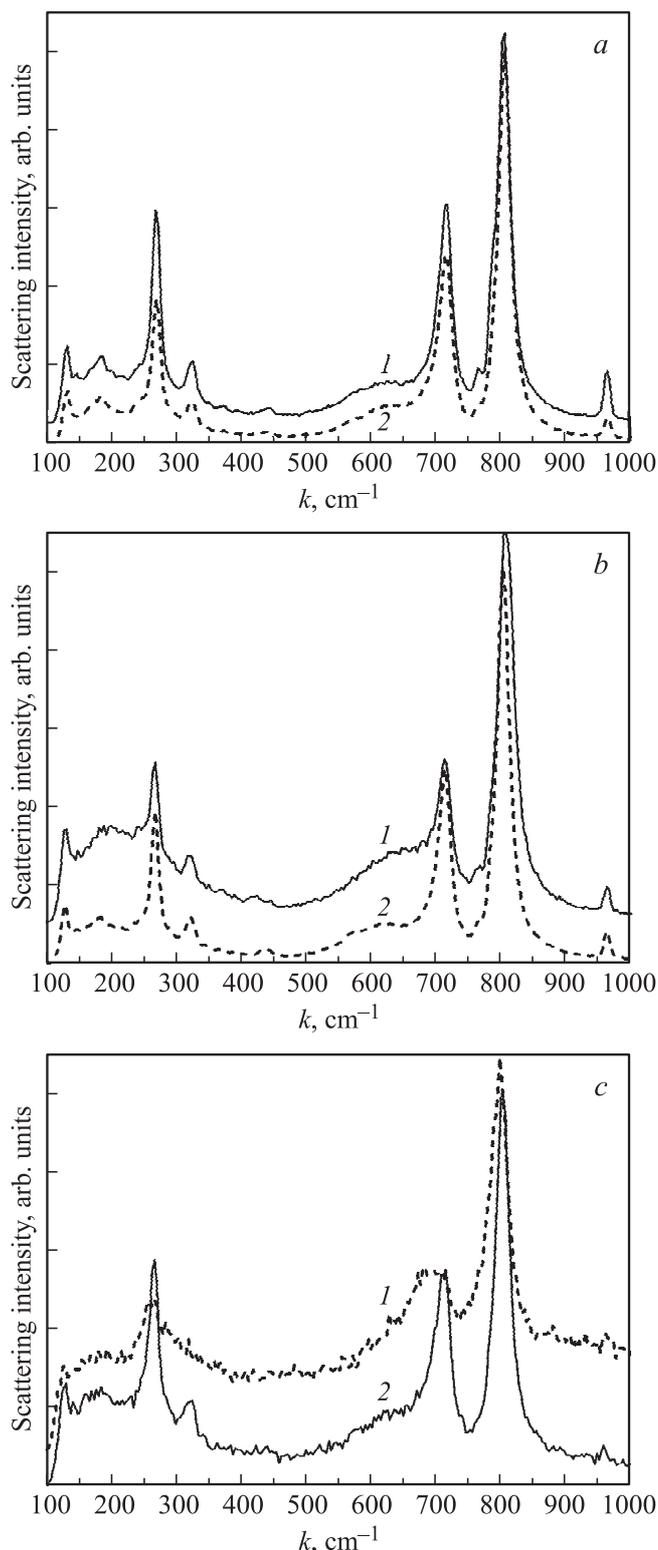


Рис. 2. Спектры КРС образца Pt/WO_x/SiC после взаимодействия с водородосодержащей воздушной средой (1) и после отжига на воздухе (2). Измерения на поверхности WO_x (а), на поверхности WO_x рядом с границей субмикрометрового островка Pt (b) и на поверхности островка Pt (с).

возникающих в моноклинной решетке WO₃. Влияние водорода на спектры КРС, измеренные от участков с платиной, проявилось в целом в уширении/смещении линий и уменьшении их количества в спектре. Сдвиг наиболее интенсивного пика от 801 до 807 см⁻¹ мог быть обусловлен укорочением связей W–O, что обусловлено уменьшением параметра решетки структуры H_yWO₃ в сравнении с WO₃ из-за увеличения отрицательного заряда, локализованного между атомами W [16]. На внедрение водорода указывало также увеличение интенсивности рассеяния в области $k \approx 190$ см⁻¹, что могло быть связано с появлением растягивающей моды $\nu(W-O-W)$ в соединении H_yWO₃ [16]. Уменьшение числа пиков в спектре КРС указывало на увеличение симметрии кристаллической ячейки водородосодержащего соединения на основе оксида вольфрама (бронзы). С учетом результатов рентгеноструктурного анализа это соединение имело тетрагональную решетку.

Сравнение спектров КРС (рис. 2, а–с) позволяло предположить, что пленка Pt играла важную роль в удержании водорода в объеме оксидного слоя. Влияние платины распространялось на области WO_x, расположенные не только непосредственно под платиной, но и на некотором удалении от границы островка Pt. Возможно, водород находился в оксидном слое (на границе Pt и WO_x) в заряженном или поляризованном состоянии, а его миграция контролировалась внутренними электрическими полями, возникающими в оксиде близ островков Pt из-за различия в значениях работ выхода.

3.2. Исследования вольт-амперных характеристик системы Pt/WO_x/SiC

Стационарные ВАХ $I(U)$ для полученной системы Pt/WO_x/SiC имели диодный характер при всех выбранных условиях измерений. В диапазоне температур 20–350°C при положительном напряжении на контакте Pt величины токов были гораздо больше, чем при отрицательном. Это указывало на наличие потенциального барьера для движения электронов в направлении к Pt-контакту. С увеличением температуры токи стационарных ВАХ возрастали. Однако асимметричный характер ВАХ оставался ярко выраженным вплоть до самых высоких используемых температур. На рис. 3, а, б представлены ВАХ, измеренные при различных концентрациях водорода и температуре образца 350°C. Как и в работе [4], величина тока при одинаковых значениях подаваемого напряжения и для прямых, и для обратных ветвей увеличивалась с увеличением концентрации водорода в среде. Обратные ветви ВАХ хорошо описывались экспоненциальной зависимостью $I = I_0 \exp(eU/\eta k_B T)$, где e — заряд электрона, k_B — постоянная Больцмана, T — температура образца при измерении, η — коэффициент идеальности. Наилучшее согласие получено для $\eta \approx 20$.

Системы, созданные в данной работе, обеспечивали более высокую чувствительность на водород, чем значе-

ния, достигнутые ранее [4] на прижимных контактах из графита, эффективная площадь которых гораздо меньше площади контакта из платины, используемого в представленных экспериментах.

При этом сохранялась хорошая воспроизводимость результатов после длительной серии испытаний. Изменение напряжения ΔU на прямой ветви, зарегистрированное при концентрации водорода 0.2% и при токе 1 мкА, составляло 0.4 В, а при токе 200 мкА увеличилось до 0.9 В. При повышении концентрации водорода до 2% значение ΔU достигало 1.7 В при 500 мкА (рис. 4). На обратной ветви ВАХ сдвиги кривых по напряжению даже в смеси с малой концентрацией водорода (0.2%) достигали 6.5 В при токе 0.4 мкА (см. рис. 3, *b*). Такая высокая чувствительность к водороду, достигаемая при малых токах, позволяет рассматривать полученную систему в качестве сенсорного устройства, способного работать в режиме ожидания поступления водорода и на очень малых мощностях. Увеличение чувствительности на водород и устойчивость системы к анализируемой газовой среде достигнуты за счет оптимизации условий ИЛО и отжига. В частности, положительную роль

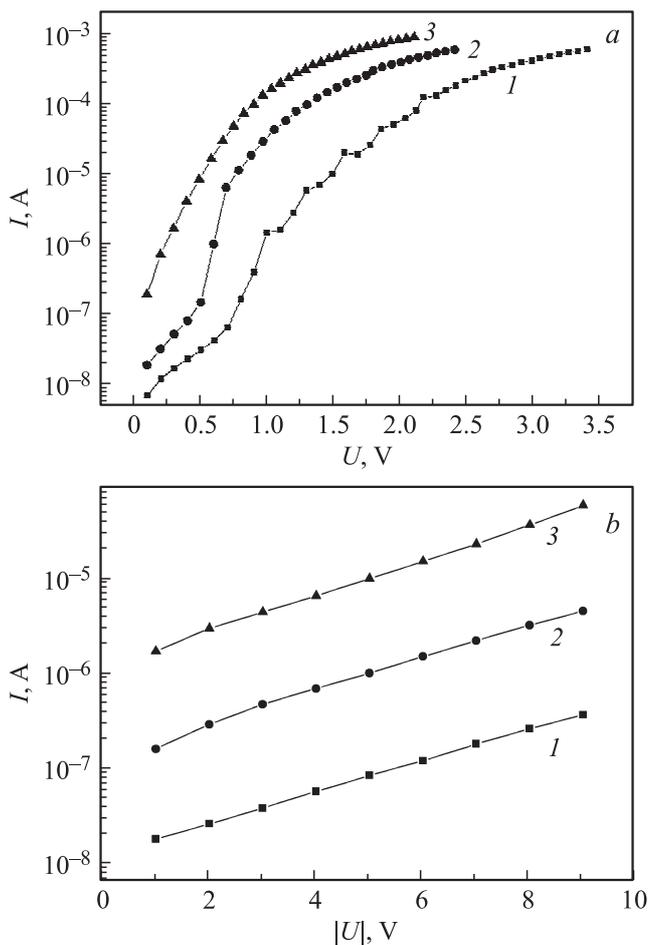


Рис. 3. Прямые (*a*) и обратные (*b*) ветви ВАХ для образца Pt/WO_x/SiC при 350°С на воздухе (1) и в воздушной смеси при концентрации водорода 0.2 (2) и 2% (3).

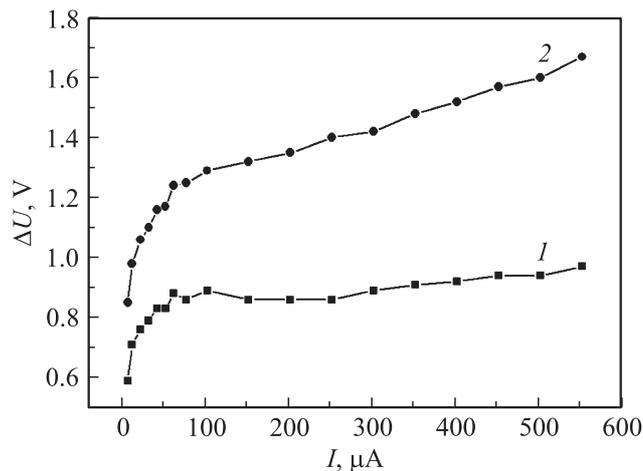


Рис. 4. Зависимости сдвига напряжения от тока на прямых ветвях ВАХ для образца Pt/WO_x/SiC при напуске воздушной смеси, содержащей 0.2 (1) и 2% H₂ (2). Измерения при 350°С.

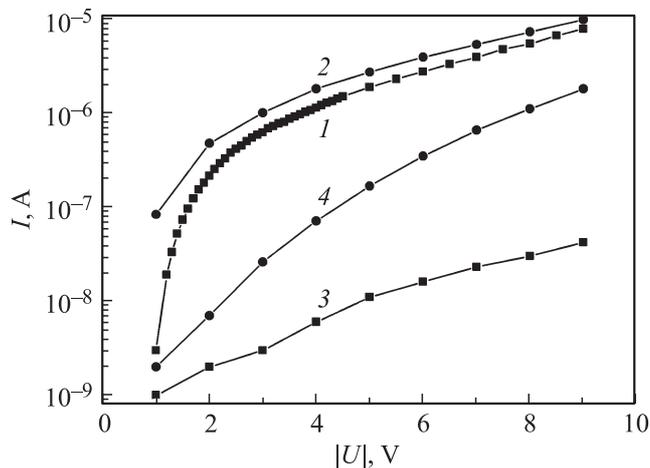


Рис. 5. Прямые (1, 2) и обратные (3, 4) ветви ВАХ образца Pt/WO_x/SiC при комнатной температуре до (1, 3) и после (2, 4) воздействия при температуре 350°С воздушной смеси (2% H₂) с последующим охлаждением.

сыграло увеличение толщины пленки оксида вольфрама до 900 нм и пленки Pt до 50 нм.

Результаты электрофизических исследований системы Pt/WO_x/SiC коррелировали со структурными изменениями в пленке WO_x, зарегистрированными методом рентгеновской дифрактометрии.

На рис. 5 представлены стационарные ВАХ, измеренные при комнатной температуре до и после воздействия водорода при температуре 350°С с последующим охлаждением. На обратной ветви ВАХ сдвиги кривых по напряжению достигали ~ 5 В при токе 40 нА. Данный факт указывает на то, что после охлаждения водород остался в системе Pt/WO_x/SiC в качестве легирующей примеси и обеспечивал изменения в токопрохождении (уменьшение общего сопротивления), достигнутые при высокой температуре.

3.3. Исследования динамических характеристик системы Pt/WO_x/SiC

Параметры и форма импульса отклика $U_L(t)$ зависели от температуры и присутствия водорода в тонкопленочной системе (рис. 6, 7). При температурах от 20 до 200°C переходные процессы имели характерный емкостной вид с выбросами тока при зарядке и разрядке. Сквозные стационарные токи были гораздо меньше переходных и непосредственно на осциллограмме не наблюдались. Для определения их величины проводили

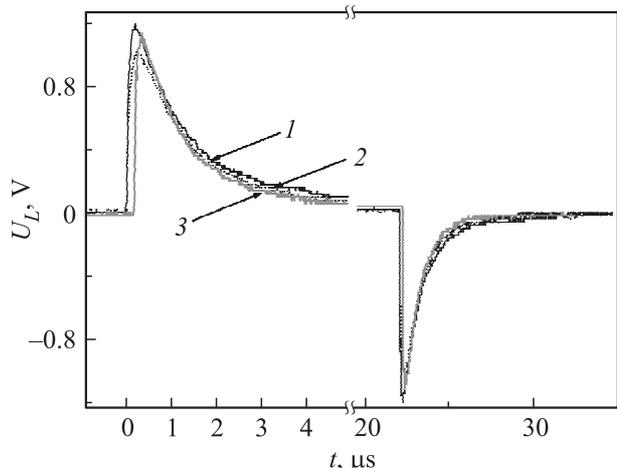


Рис. 6. Отклики системы Pt/WO_x/SiC на прямоугольный импульс при комнатной температуре: 1 — до воздействий; 2 — после нагрева до 350°C и охлаждения; 3 — после помещения в водородосодержащую воздушную среду при 350°C, последующего удаления из среды и охлаждения. Прямое направление. Амплитуда П-импульса 3 В, длительность 22 мкс.

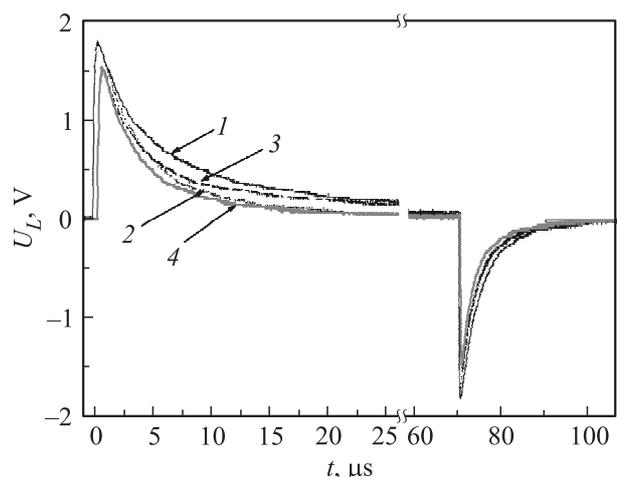


Рис. 7. Отклики системы Pt/WO_x/SiC на прямоугольный импульс при комнатной температуре: 1, 2 — после помещения в водородосодержащую воздушную среду при 350°C и последующего охлаждения в этой среде (прямое и обратное направления соответственно); 3, 4 — повторное измерение через три дня (прямое и обратное направления соответственно). Амплитуда П-импульса 3 В, длительность 70 мкс.

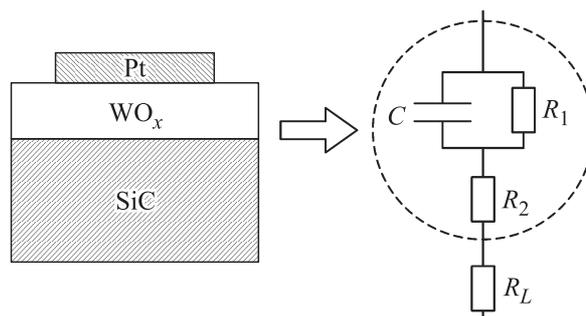


Рис. 8. Эквивалентная схема системы Pt/WO_x/SiC: C — результирующая зарядная емкость; R_1 — сопротивление барьера в области WO_x/SiC; R_2 — сопротивление, через которое подводятся электроны к зарядной емкости и сопротивлению R_1 , определяемое объемом SiC и тыльным контактом к SiC; R_L — сопротивление внешней нагрузки.

стационарные измерения при постоянном напряжении, равном по величине амплитуде напряжения в импульсе. По мере увеличения температуры до 350°C форма импульса отклика от времени t становилась немонотонной при постоянном смещении: вначале был спад тока (напряжения U_L на R_L), а затем медленное нарастание тока, переходившего в сквозной стационарный ток за времена > 30 мкс, что указывает на возможность явления инжекции зарядов в оксид [17]. После подачи в камеру водорода по мере его проникновения и продвижения за счет диффузии в пленке форма и параметры отклика изменялись. В частности, в прямом направлении исчезла немонотонность. Сначала при воздействии водорода увеличивалось напряжение $U_L(0)$ при $t = 0$, и только потом возрастало время зарядки системы и величина сквозного тока.

Исследуемую систему можно смоделировать эквивалентной схемой, представленной на рис. 8. При подаче водорода в первую очередь уменьшалось сопротивление R_2 , а затем нарастала емкость C и уменьшалась величина параллельной емкости сопротивлению R_1 . Физически параметры C , R_2 , R_1 реализовывались соответствующими элементами системы: C и R_1 — областями объемного заряда, расположенного в оксиде и частично заходящего в SiC, а R_2 — областями SiC, примыкающими к тыльному контакту.

Очевидно, удельное сопротивление ρ нейтральной части области SiC, подводящей электроны к емкости, скорее всего, не изменялось из-за физической удаленности от насыщаемой водородом области. Поэтому первостепенное уменьшение R_2 при воздействии водорода можно объяснить увеличением эффективной площади контакта Pt из-за увеличения проводимости оксида под действием водорода [18].

Емкость системы при комнатной температуре определялась двумя способами: из величины общего заряда Q , накопленного системой, и величины τ , определяемой из экспоненциального спада $U_L(t)$ при зарядке и разрядке

Таблица 1. Величина заряда (в единицах 10^9 Кл), накапливаемого системой Pt/WO_x/SiC после различных воздействий при подаче П-импульса амплитудой 5 В

Условия измерений	Прямое смещение		Обратное смещение	
	зарядка	разрядка	зарядка	разрядка
До воздействий	2.4	2.0	1.9	1.8
После нагрева до 350°C и охлаждения	2.1	1.4	1.5	1.4
После помещения в водородосодержащую среду при температуре 350°C и последующего охлаждения до 25°C	15	12	10	9.9
Через 3 дня после помещения в водородосодержащую среду при температуре 350°C и последующего охлаждения до 25°C	12	10	7.9	7.7
После удаления водорода при нагреве до 350°C и последующем охлаждении до 25°C	2.1	1.7	2.1	1.7

Таблица 2. Емкость (в пФ) системы Pt/WO_x/SiC при 25°C после различных воздействий на систему

Условия измерений	Прямое смещение		Обратное смещение	
	зарядка	разрядка	зарядка	разрядка
До воздействий, 25°C	$5.1 \cdot 10^2$	$4.9 \cdot 10^2$	$4.9 \cdot 10^2$	$4.7 \cdot 10^2$
После нагрева до 350°C и охлаждения до 25°C	$3.9 \cdot 10^2$	$3.8 \cdot 10^2$	$3.5 \cdot 10^2$	$3.7 \cdot 10^2$
После нагрева в водородосодержащей среде до 350°C и последующего охлаждения до 25°C	$3.0 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^3$
Повторное измерение через 3 дня	$2.1 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$
После отжига при 350°C и последующем охлаждении до 25°C	$4.5 \cdot 10^2$	$4.2 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^2$	$3.9 \cdot 10^2$

Таблица 3. Величина последовательного сопротивления R_2 (в кОм) системы Pt/WO_x/SiC после различных воздействий при 25°C

Условия измерений	Прямое смещение, зарядка	Обратное смещение, зарядка
До воздействий, 25°C	1.5	1.5
После нагрева до 350°C и охлаждения до 25°C	1.9	1.9
После нагрева в водородосодержащей среде до 350°C и последующего охлаждения до 25°C	$6.7 \cdot 10^{-1}$	$6.5 \cdot 10^{-1}$
Повторное измерение через 3 дня	$9.6 \cdot 10^{-1}$	$9.4 \cdot 10^{-1}$
После отжига при 350°C и последующем охлаждении до 25°C	1.7	1.7

системы. В первом случае емкость в области линейной зависимости заряда Q от напряжения на U можно получить из соотношения

$$C_U = \frac{Q}{U}.$$

Заряд, накопленной системой, определяется по экспериментальным значениям сигнала отклика по формуле

$$Q = \int_0^{\infty} \frac{U_L(t)}{R_L} dt.$$

Результаты измерений величин заряда представлены в табл. 1.

Во втором случае емкость определялась из соотношения

$$C_{\tau} = \frac{\tau}{R}.$$

Сопротивление, через которое происходит зарядка и разрядка, есть $R = R_2 + R_L$. Утечка заряда через R_1 невелика, так как $R_1 \gg R_2 + R_L$. Сопротивление R_2 определялось непосредственно из амплитуды напряжения на нагрузке $U_L(0)$ при $t = 0$ по формуле

$$R_2 = \frac{U - U_L(0)}{U_L(0)} R_L,$$

где $U_L(0)$ — максимальное напряжение на сопротивлении нагрузки R_L при $t = 0$.

Таблица 4. Величина барьерного сопротивления R_1 (в кОм) системы Pt/WO_x/SiC, измеренная до и после взаимодействия с водородосодержащем газом (2% H₂) при 25°C

Условия воздействия	Прямая ветвь ВАХ	Обратная ветвь ВАХ
До взаимодействия, 25°C	$9.2 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^6$
После взаимодействия при 350°C и охлаждения до 25°C	$4.2 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^5$

Сравнение результатов расчетов емкости по экспериментальным данным двумя различными способами во всех случаях показывали очень хорошее согласие. Полученные расчетные данные представлены в табл. 2–4. Сопротивление R_1 можно определить по данным измерения стационарных ВАХ и R_2 при значении подаваемого напряжения 2 В:

$$R_1 = \left(\frac{U}{I} \right) - (R_L + R_2).$$

В табл. 4 представлены результаты расчетов R_1 при $U = 2$ В до легирования водородом и после. Значения сопротивлений R_1 при температуре 20°C были на порядки выше значений сопротивлений R_2 . Таким образом, значения стационарных сквозных токов были на порядки меньше переходных токов, определяемых накоплением заряда в системе, что позволяло использовать отклики системы на короткие прямоугольные импульсы при комнатной температуре для непосредственного определения величин запасенных зарядов (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что после легирования водородом количество запасаемого электричества возрастало примерно в 6 раз до $15 \cdot 10^{-9}$ Кл при амплитуде П-импульса 5 В. Эта характеристика проявлялась и через трое суток. Только после удаления водорода нагревом до 350°C система возвращалась к прежней способности запасать заряд $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ Кл. Как только внешнее напряжение удалялось, заряд выходил из системы. Величина заряда при разрядке была близка к той, которая регистрировалась при зарядке. Однако, согласно данным табл. 1, она оказывается систематически ниже, что указывает на некую утечку заряда помимо ухода через R_L . Возможно, происходила рекомбинация носителей через внутреннее пространство объемного заряда. При обратном смещении действие водорода проявлялось аналогичным образом, но величина запасаемого заряда оказалась несколько меньше, что отражало увеличение ширины области объемного заряда в SiC. Разделив величину заряда Q на значение заряда электрона e и площадь контакта $S = \pi \cdot 10^{-2}$ см², получим значения концентрации введенных в систему электронов из внешнего источника (n_s). Значения этой характеристики составляли $n_s \approx 30 \cdot 10^{11}$ см⁻² при зарядке 15 нКл и $n_s \approx 5 \cdot 10^{11}$ см⁻² при зарядке 2.5 нКл (амплитуда П-импульса 5 В). Увеличение n_s отражало изменение

эффективной диэлектрической проницаемости ϵ оксида вольфрама после легирования водородом при высокой температуре.

Изменение проводимости оксида после легирования водородом отражалось в изменении параметров барьеров в системе и соответственно в увеличении стационарного сквозного тока (см. рис. 5). Зарядка и разрядка системы осуществлялись достаточно быстро — за микросекунды (рис. 6, 7), что говорит о доминирующей роли быстрых состояний на границе WO_x/SiC [19], способных к быстрой перезарядке.

Значения емкости $C = C_\tau \approx C_U$ представлены в табл. 2. Важно напомнить, что контрольные измерения проводились при комнатной температуре. Если предположить, что повышение температуры способствует увеличению концентрации свободных носителей тока в частях системы, то при охлаждении в ней восстанавливались первоначальные условия. Таким образом, повышение и понижение температуры не должно сказываться на емкостных характеристиках системы, что и подтвердили результаты измерения, проведенные после нагрева и охлаждения образца в отсутствие водорода (см. табл. 1 и 2). Можно предположить, что именно атомы водорода, проникшие в объем пленки оксида вольфрама и поверхностные слои карбида кремния при повышенной температуре так заметно изменяли емкость системы. Даже после 3 дней выдержки в атмосферном воздухе при комнатной температуре значение емкости системы оставалось в 4 раза больше, чем до воздействий водорода. Это говорит о том, что водород в достаточном количестве сохранялся в материале системы. Данный физический факт влияния водорода позволяет рассматривать систему Pt/WO_x/SiC как основу для материалов, способных не только регистрировать наличие водорода в атмосфере, но и сохранять информацию о его воздействии в течение долгого времени в величинах своих электрофизических характеристик.

В работе установлена надежная воспроизводимость характеристик системы: значение емкости системы и характерные по форме кривые отклика на импульсный сигнал полностью возвращались к первоначальным как после воздействия температуры, так и после удаления легирующего водорода отжигом при высокой температуре и охлаждении. Такая реставрация системы, проявляющаяся через восстановление электрофизических параметров, наблюдалась после длительной серии экспериментов в водородосодержащей воздушной среде. Это позволяет рассматривать систему Pt/WO_x/SiC, приготовленную по вышеописанной технологии, как перспективный материал для водородочувствительных сенсоров, эксплуатация которых возможна в течение долгого времени при повышенных температурах и концентрациях водорода.

Возрастание емкости системы Pt/WO_x/SiC под воздействием водорода при повышенной температуре могло быть связано с уменьшением толщины слоя объемного заряда на границе раздела WO_x/SiC. Атомарный водород, образовавшийся на поверхности каталитически

активной платины, наполняя оксид и достигая этой границы раздела, увеличивает концентрацию электронов в слое WO_x [20] и уменьшает начальную высоту потенциального барьера, т.е. изменяет глубину действия этого барьера в SiC. С другой стороны, увеличение емкости могло происходить из-за увеличения контактной площади в водородосодержащей среде из-за процесса металлизации (восстановления оксида) при достаточно большой концентрации водорода, вошедшего в оксид. В нашем случае емкость системы можно описать моделью плоского конденсатора, так как геометрически диаметр контакта зонда (200 мкм) заметно превышал толщину тонкопленочной системы. Тогда емкость оксида C_0 связана с эффективной площадью контакта S , эффективной диэлектрической проницаемостью оксида ϵ и толщиной пленки оксида d известной зависимостью

$$C_0 = \frac{\epsilon S}{4\pi d}.$$

Можно представить общую емкость системы C как две последовательно соединенные емкости: C_b — емкость барьера на границе оксид–полупроводник и C_0 — емкость, определяемая диэлектрическими свойствами оксидной пленки и площадью контакта [19]. Как известно, суммарная емкость такого последовательного соединения есть

$$C = \frac{C_b C_0}{C_b + C_0}.$$

В случае, когда значение одной из составляющих существенно меньше другого, результирующая емкость определяется именно этой меньшей составляющей. Малое изменение результирующей емкости (запасенного заряда), наблюдаемое при переключении направления полярного смещения с прямого на обратное, указывает на то, что главную роль в общей емкостной характеристике играет именно величина C_0 . Переключение направления при больших значениях амплитуды подаваемого напряжения должно сильно сказаться на величине барьера на границе WO_x/SiC , что значительно изменяет значение C_b , и, если бы именно барьерные свойства оказывали решающее влияние на емкость системы (т.е. значение C_b становилось бы меньше или хотя бы сравнимо со значением C_0), то переключение полярности разительно сказалось бы на форме откликов и значении результирующей емкости. Последнее же изменялось не более, чем на 15%, при $U = +1$ В.

Для подтверждения предположения об определяющей роли свойств пленки WO_x и площади контакта в изменении результирующей емкости под воздействием водорода проводился следующий эксперимент. Измерялся отклик системы, легированной водородом в водородосодержащей среде (2% H_2) при 350°C, на импульс с амплитудой 50 мВ при комнатной температуре. Далее подключалось постоянное напряжение смещения в диапазоне 1–9 В. Измерения проводились в прямом и обратном направлениях. Подача постоянного напряжения в прямом направлении, что соответствует уменьшению высоты барьера на границе

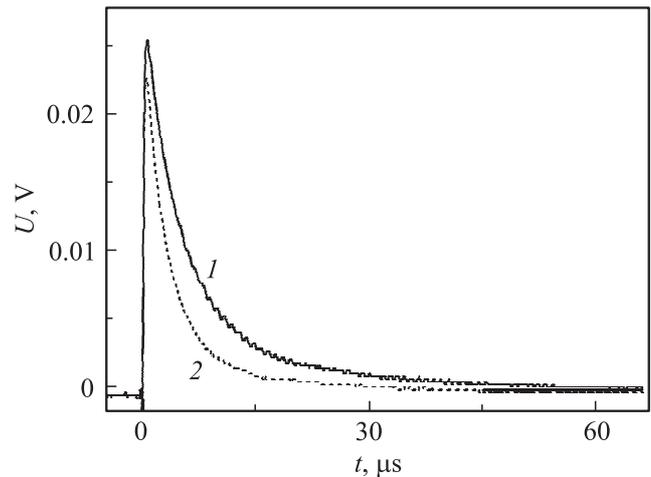


Рис. 9. Отклики легированной водородом системы Pt/ WO_x /SiC на прямоугольный импульс амплитудой 50 мВ при комнатной температуре: 1 — без постоянного напряжения смещения; 2 — с обратным смещением 9 В.

оксид–полупроводник, а следовательно, возрастанию емкости C_b , никак не отразилось на параметрах отклика системы. Это указывает на то, что и до подачи постоянного напряжения положительной полярности, а тем более после, $C_b \gg C_0$. При подаче постоянного напряжения в обратном направлении, т.е. при увеличении высоты и ширины барьера, а следовательно, уменьшении емкости C_b отклик системы изменялся (рис. 9): результирующая емкость заметно уменьшалась при больших отрицательных напряжениях (9 В). Это говорит о том, что значение C_b становилось сравнимым со значением C_0 . При меньших величинах напряжения (отрицательное смещение величиной 1–2 В) изменения формы сигнала не наблюдалось с экспериментальной точностью. Значения емкости C_b при прямом контакте Pt с SiC на порядок больше, чем полная емкость системы [19]. Так как площади контактов Pt одинаковы, то это также подтверждает предположение, что емкость системы определялась емкостью пленки оксида вольфрама толщиной ~ 1 мкм.

Таким образом, можно сделать вывод, что количество накопленного заряда в процессах зарядки и разрядки системы Pt/ WO_x /SiC в основном определялось свойствами пленки оксида вольфрама, и именно изменение этих свойств так сильно зависит от присутствия водорода в окружающей среде. Поскольку все контрольные измерения проводились при комнатной температуре, то с уверенностью можно предположить, что толщина пленки оксида d оставалась неизменной. Также можно утверждать, что не происходило изменения проводимости, связанной с простым нагревом оксида без водорода и увеличением количества свободных носителей, так как последующее охлаждение до комнатной температуры возвращало параметры (C , R_1 , R_2) к первоначальным (см. табл. 1, 2).

Таблица 5. Величина эффективной диэлектрической проницаемости ϵ системы Pt/WO_x/SiC после различных воздействий при $T = 25^\circ\text{C}$

До воздействий, 25°C	20
После нагрева до 350°C и охлаждения до 25°C	19
После нагрева в водородосодержащей среде до 350°C и последующего охлаждения до 25°C	55
Повторное измерение через 3 дня	53
После отжига при 350°C и последующем охлаждении до 25°C	19

Из значений сопротивления R_2 при взаимодействии образца с водородосодержащим газом можно сделать вывод о доле влияния изменений контактной площади и эффективной диэлектрической проницаемости системы на значение результирующей емкости. Поскольку удельное сопротивление области структуры ρ_2 , определяющее R_2 , и ее линейные размеры оставались неизменными, то изменение сопротивления R_2 обуславливалось исключительно изменением площади контакта. Из экспериментальных данных (рис. 6, 7) видно, что значения сопротивления R_2 под воздействием водорода изменялось чуть больше, чем в 2 раза, в то время как значение емкости увеличивалось в 6 раз. Поэтому естественно предполагать, что остальное увеличение емкости связано с сильным возрастанием эффективной диэлектрической проницаемости пленки WO_x при легировании водородом. Оценка значения диэлектрической проницаемости оксида после различных воздействий по модели плоского конденсатора с учетом того, что часть изменений емкости происходила по причине изменения контактной площади, представлена в табл. 5.

Полученные в работе значения ϵ близки к приведенным в работе [9], где WO₃ находился в контакте с Si. В [9] реализованы условия гетероперехода из-за большого различия величин запрещенных зон Si и SiC. В нашем случае различия этих зон меньше [4].

Обнаруженные заметное изменение эффективной диэлектрической проницаемости под воздействием водородосодержащей среды при повышенных температурах и сохранение высокого значения диэлектрической проницаемости после охлаждения в этой же атмосфере могут быть обусловлены изменением типа кристаллической решетки оксида при легировании водородом. Такое превращение было установлено в результате структурно-фазовых исследований (см. рис. 1). Повышение температуры до 350°C на воздухе также должно приводить к увеличению значения диэлектрической проницаемости пленки и, как считают авторы работы [21], к фазовому переходу в оксиде вольфрама (перестроению решетки из моноклинной в орторомбическую). Однако при медленном охлаждении происходит возвращение типа решетки к исходному, что и наблюдалось в экспе-

рименте по восстановлению величины ϵ . Легирование же водородом при высоких температурах приводит к необратимым изменениям по причине проникновения атомарного водорода в систему оксида вольфрама и фиксации водородом этих изменений кристаллической решетки при последующем охлаждении. Заметим, что структурные изменения решетки оксида наблюдались при электрохимическом насыщении образца водородом при комнатной температуре [22].

Хотелось бы отметить, что изменения типа кристаллической решетки оксида поднимают вопрос о сохранении сцепления материала оксида с подложкой SiC и пленкой Pt. В частности, это может быть дополнительной причиной образования островков платины наряду с различиями коэффициентов теплового расширения примененных материалов. По факту восстановления величин параметров системы после термоциклирования надо признать, что в приготовленных структурах каким-то образом нивелировались или компенсировались эти явления. Возможно, все дело в размере зерен микрокристаллов, реализованных при использованных технологических процессах. Заметим, что ссылка на островковое состояние пленки Pt используется в ряде работ для объяснения функционирования газовых сенсоров на основе TiO₂ [23,24].

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что при взаимодействии системы Pt/WO_x/SiC, приготовленной по предлагаемой нами технологии, с водородосодержащей газовой средой при 350°C происходит сильное изменение как ее резистивных, так и емкостных характеристик. При температуре 350°C можно даже различить временную динамику этих процессов: при подаче газа сначала уменьшается последовательное сопротивление системы, а затем происходит увеличение емкости. Система показала высокую чувствительность к водороду: изменение напряжения на прямой ветви ВАХ отмечалось при концентрациях водорода 0.2%, сдвиги кривых по напряжению на обратных ВАХ при этом достигали 6.5 В при токе 0.4 мкА. Отметим малую электрическую мощность (~ 3.6 мкВт), потребляемую системой в режиме ожидания поступления водорода. Наблюдалось эффективное удержание водорода в системе (легирование водородом) при охлаждении в атмосфере водорода от высоких температур до комнатных.

Заметное возрастание емкости системы (~ 6 раз) под действием водородосодержащей газовой среды можно объяснить двумя факторами: частично увеличением контактной площади из-за процесса „металлизации“ поверхностного слоя оксида вольфрама (способствует увеличению емкости примерно в 2 раза) и увеличением значения диэлектрической проницаемости этого оксида (приводит к увеличению емкости в 3 раза). Изменение диэлектрической проницаемости (почти в 3 раза) под

воздействием водородосодержащей среды при повышенных температурах указывает на изменение типа кристаллической решетки оксида.

Это подтверждается исследованиями системы методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света, которые указывали на образование соединения H_yWO_3 и перестройку кристаллической решетки из моноклинной в тетрагональную после легирования водородом. Пленка Pt на поверхности WO_x не только активировала процессы диссоциации молекулярного водорода, но и способствовала удержанию водорода в оксидной пленке. Результаты воздействия водорода на резистивные и емкостные характеристики системы Pt/ WO_x /SiC сохранились и после трех суток нахождения легированного водородом образца на воздухе при комнатной температуре. Восстановление выходных параметров системы можно осуществить нагревом до 350°C.

Полученные результаты позволяют рассматривать системы типа Pt/ WO_x /SiC как перспективные элементы высокочувствительных водородных сенсоров с возможностью сохранения информации о воздействии водорода в течение достаточно долгого времени. Исследование выполнено при поддержке Российским научным фондом (проект № 14-22-00098).

Список литературы

- [1] S. Kandasamy, A. Trinchi, M.K. Ghantasala, G.F. Peaslee, A. Holland, W. Wlodarski, E. Comini. *Thin Sol. Films*, **542**, 404 (2013).
- [2] S. Kandasamy, A. Trinchi, W. Wlodarski, E. Comini, G. Sberveglieri. *Sensors Actuators B*, **111–112**, 111 (2005).
- [3] A. Trinchi, S. Kandasamy, W. Wlodarski. *Sensors Actuators B*, **133**, 705 (2008).
- [4] В.Ю. Фоминский, С.Н. Григорьев, Р.И. Романов, В.В. Зуев, В.В. Григорьев. *ФТП*, **46** (3), 416 (2012).
- [5] В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, В.В. Зуев, А.Г. Гнедовец, М.И. Алымов. *Рос. нанотехнологии*, **7** (5–6), 32 (2012).
- [6] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach. *Sensors Actuators B*, **157**, 329 (2011).
- [7] R.S. Crandall, P.J. Wojtowicz, B.W. Faughnan. *Sol. St. Commun.*, **18** (11–12), 1409 (1976).
- [8] A. Inouye, S. Yamamoto, S. Nagata, M. Yoshikawa, T. Shikama. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **266** (2), 301 (2008).
- [9] Е.А. Тутов, В.И. Кукуев, Ф.А. Тума, Е.Е. Тутов, Е.Н. Борментов. *Ползуновский вестн.*, **2**, 115 (2006).
- [10] Wen-Chia Hsu, Chih-Chieh Chan, Chia-Hsiang Peng, Chung-Chieh Chang. *Thin Sol. Films*, **516** (2–4), 407 (2007).
- [11] S. Nakagomi, K. Okuda, Y. Kokubun. *Sensor Actuator B*, **96**, 364 (2003).
- [12] R.N. Ghosh, P. Tobias, B. Golden. *Mater. Res. Soc. Symp.*, **742**, K7.5.1 (2003).
- [13] G. Soto, W. De La Cruz, J.A. Díaz, R. Machorro, F.F. Castellón, M.H. Fariás. *Appl. Surf. Sci.*, **218**, 281 (2003).
- [14] S. Yamamoto, A. Inouye, M. Yoshikawa. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **266**, 802 (2008).
- [15] M. Filipescu, S. Orlando, V. Russo, A. Lamperti, A. Purice, A. Moldovan, M. Dinescu. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8258 (2007).
- [16] O. Pyper, A. Kaschner, C. Thomsen. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **71** (4), 511 (2002).
- [17] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [18] В.В. Зуев, С.Н. Григорьев, Р.И. Романов, В.Ю. Фоминский. *Письма ЖТФ*, **39** (18), 78 (2013).
- [19] Г.Е. Пикус. *Основы теории полупроводниковых приборов* (М., Наука, 1965).
- [20] R.S. Crandall, B.W. Faughnan. *Phys. Rev. Lett.*, **39** (7), 232 (1977).
- [21] Z. Pintér, Z. Sassi, S. Kornely, Ch. Pion, I.V. Perczel, K. Kovács, R. Bene, J.C. Bureau, F. Réti. *Thin Sol. Films*, **391** (2), 243 (2001).
- [22] Л.А. Алешина, Л.Я. Березин, С.В. Глазнова, В.П. Малиненко, А.Д. Фофанов. *ФТТ*, **32** (7), 2111 (1990).
- [23] N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura. *Surf. Sci.*, **92**, 400 (1980).
- [24] N. Tahmasebi Garavand, S.M. Mahdavia, A. Irajizad. *Appl. Surf. Sci.*, **273**, 261 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of hydrogen on electrical characteristics of structural elements in thin film system Pt/ WO_x /6H-SiC

V.V. Zuev, R.I. Romanov, V.Y. Fominski, M.V. Demin, V.V. Grigoriev, V.N. Nevolin*

National Research Nuclear University „MEPhI“ (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Moscow, Russia
* Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Abstract The optimization of the formation conditions for thin film system Pt/ WO_x /SiC on silicon carbide (6H-SiC) single crystal was performed. The obtained system demonstrated stable characteristics and allows to register effectively hydrogen in low concentration in air medium at the temperature $\sim 350^\circ\text{C}$, and also to confine hydrogen in the WO_x lattice at room temperature for a long time. Because of the high value of resistance, which is determined by the series connection of the space charge regions in WO_x and SiC, the voltage shift on the reverse branch of current–voltage characteristics reached 6.5 V at the current 0.4 mA for hydrogen concentration $\sim 0.2\%$. The phase-structural analysis of the oxide layer at different regimes of the hydrogen-containing atmosphere influence on Pt/ WO_x /SiC system was performed. The correlation between the changes in electro-physical characteristics (ability to charge accumulation and changing of resistance value) and the structural condition of the oxide layer was found. The explanation of the observed hydrogen-induced changes in current flowing through the system Pt/ WO_x /SiC and its contact regions (barrier layers) is proposed.