

# Ионная имплантация платины из импульсной лазерной плазмы для формирования детектора водорода на кристалле $n$ -6H-SiC

© В.Ю. Фоминский<sup>¶</sup>, Р.И. Романов, А.Г. Гнедовец, В.В. Зуев, М.В. Демин, В.В. Григорьев

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“  
115409 Москва, Россия

(Получена 14 октября 2010 г. Принята к печати 22 октября 2010 г.)

Предложена достаточно простая методика поверхностного легирования SiC-подложки из импульсной лазерной плазмы каталитическим металлом, в частности платиной. Легирование достигается за счет внедрения высокоэнергетических ионов и ионного смешивания осаждаемой из плазмы пленки с поверхностным слоем подложки. Разработанная математическая модель позволяет проводить прогнозные расчеты энергетического спектра имплантируемых ионов платины на основе экспериментальных измерений основных физических характеристик импульсной лазерной плазмы и технических параметров высоковольтной системы. В результате исследования ионно-легированных слоев на кристалле  $n$ -6H-SiC выявлены особенности структурно-фазовых изменений поверхностных слоев кристалла при различных дозах „горячей“ ионной имплантации (600°C). На основе анализа экспериментальных данных выдвинуты предположения о различных твердофазных реакциях платины с карбидом кремния в зависимости от дозы имплантации, обуславливающих потерю или приобретение каталитических свойств наносистемами при образовании силицидов или металлоподобных кластеров соответственно. Оптимизация дозы ионной имплантации платины позволила получить на кристалле  $n$ -6H-SiC структуру, изменяющую электрофизические параметры в водородосодержащей среде при повышенных температурах.

## 1. Введение

Проблема мониторинга водорода в осложненных условиях в настоящее время становится все более актуальной по причине ускоренного развития водородной энергетики. Также возрастает важность проблемы контроля водородосодержащих сред, в особенности углеводородов, широко используемых в различных отраслях промышленности и транспорта и присутствующих в отработанных газах. К настоящему времени созданы и широко используются полупроводниковые сенсорные структуры на основе барьера Шоттки, формируемого на границе каталитического металла и монокристалла кремния. Однако „ужесточение“ условий эксплуатации сенсоров (химически агрессивные среды и высокие температуры) обуславливает нарастающий интерес к полупроводниковым структурам на кристаллах карбида кремния. В большинстве исследований по проблеме SiC-сенсоров применяются тонкопленочные структуры типа металл–SiC или металл–оксид–SiC [1,2], которые заметно изменяют свои электрофизические свойства в водородосодержащей газовой среде. Применение новых материалов, в том числе наноструктурированных, позволяет существенно повысить важные характеристики сенсоров (чувствительность, время срабатывания, надежность и др.) [3]. Ионная имплантация представляет собой достаточно эффективный инструмент формирования новых наноструктурированных/нанокомпозитных материалов [4], которые могли бы представлять интерес с точки зрения возможности их использования в сенсорах на карбиде кремния. Авторы [5] предположили, что наноструктура, состоящая из металлических кластеров,

распределенных в поверхностном слое кристалла SiC, может реагировать на водородосодержащий газ. Учтывалось, что присутствие каталитического металла на границе или в объеме карбида кремния вызывает токопрохождение, характерное для диода Шоттки, а водород способен изменять пространственный заряд в области, окружающей металлические кластеры, влияя таким образом на электрофизические свойства кристалла SiC.

Структурно-фазовое состояние ионно-имплантируемого слоя в карбиде кремния зависит от ряда факторов, среди которых особую роль при формировании нанокомпозитной структуры играют термохимические свойства системы металл–SiC, доза ионной имплантации и температура подложки при ионном легировании. В настоящее время нет полной ясности в технологических условиях ионной имплантации и постобработки (отжига) карбида кремния, обеспечивающих получение наноструктуры с качественными сенсорными свойствами. Авторами [5] ставилась задача получения высоколегированного слоя на кристалле SiC. Для этого проводилась имплантация ионов каталитического металла (палладия) с дозой  $3 \cdot 10^{14} - 3.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при температуре 500°C. Энергия ионов варьировалась в диапазоне 70–130 кэВ. Полученные структуры реагировали на водород, однако достаточно строгой зависимости электрических свойств ионно-легированных слоев от дозы и энергии имплантации не было установлено.

Импульсное лазерное осаждение широко используется для получения тонких пленок для полупроводниковых структур, в том числе для детекторов водорода. Физико-химические свойства лазерного эрозионного факела обеспечивают в ряде случаев получение пленок высокого качества, превосходящих свойства пленок, полученных иными, более традиционными способами. Так,

<sup>¶</sup> E-mail: vyfominskij@mephi.ru

в работе [6] сравнительные исследования детекторов, состоящих из пленок Pt и SiO<sub>2</sub>, на кристалле SiC показали, что лазерно-осажденные пленки платины проявляли повышенную адгезионную прочность в случае использования детектора при высоких температурах по сравнению с пленками, полученными ионно-плазменным распылением. Использование интенсивных импульсных электрических полей позволяет расширить возможности метода импульсного лазерного осаждения и реализовать высокоэнергетическую ионную имплантацию [7]. Математическое моделирование импульсной лазерной плазмы во внешнем поле позволяет провести прогнозный расчет энергетического спектра имплантируемых ионов на основе исходных данных о физических свойствах лазерной плазмы и технических условий имплантации (параметров высоковольтной системы, взаимного расположения мишени и подложки, времени включения высоковольтного импульса) [8]. Представляет научный и практический интерес исследование особенностей ионной имплантации из импульсной лазерной плазмы для легирования карбида кремния каталитически активным металлом и изучение возможности применения создаваемых таким способом слоев для детектирования водорода при повышенных температурах.

## 2. Методика эксперимента

Импульсная ионная имплантация платины в кристаллы SiC проводилась по методике, подробно рассмотренной в работе [8]. Лазерный эрозионный факел (импульсная лазерная плазма) из Pt-мишени направлялся на кристалл SiC по нормали к его поверхности. Расстояние от мишени до подложки составляло 7 см. Для получения плазмы использовалось излучение лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны излучения, равной 1.06 мкм, и длительностью импульса ~ 10 нс. Лазерный флюенс составлял ~ 5 Дж/см<sup>2</sup>. Во время движения плазмы от мишени к подложке, к держателю мишени подключался высоковольтный импульс положительной полярности. Амплитуда импульса составляла 50 кВ, длительность ~ 10 мкс. Высоковольтный импульс включался через 2 мкс после лазерного импульса, что обеспечивало эффективное ускорение двухзарядных ионов из лазерной плазмы. Доза имплантации оценивалась по результатам измерения заряда, падающего на поверхность нагревателя. Коэффициент вторичной эмиссии электронов принимался равным 4. Доза ионной имплантации составляла  $10^{15} - 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Доза увеличивалась путем увеличения времени обработки.

Для имплантационной обработки использовались пластины электронного 6H-SiC без эпитаксиального слоя, предоставленные ООО „Полупроводниковые кристаллы“. Удельное сопротивление по техническому паспорту составляло  $\rho = 0.03 - 0.2$  Ом · см. Толщина пластины была 350 мкм, плоскость среза (Si face (0001)) с одной стороны была полированной, с другой — шлифованной.

Предварительно на шлифованную (тыловую) поверхность подложки SiC методом импульсного лазерного осаждения наносилась пленка Ni, которая затем отжигалась в вакууме при температуре ~ 900 °С в течение 15 мин для получения омического контакта. Имплантация платины проводилась при температуре подложки, равной 600 °С. Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) ионно-имплантированной пластины SiC использовались металлические контакты в виде иглы, прижатой к ионно-имплантированной области, и диска диаметром 0.5 см на плоскости нагревателя (с обратной стороны пластины SiC). ВАХ изучались как в динамическом режиме с использованием источника переменного напряжения пилообразного или синусоидального вида, так и при постоянном напряжении. Сигнал с нагрузочного сопротивления, последовательно соединенного с исследуемой структурой, и подаваемое переменное напряжение регистрировались цифровым запоминающим осциллографом Velleman PSC500A. Это позволяло наблюдать текущие изменения ВАХ созданной ионно-легированной структуры при изменении химического состава газовой среды и температуры. Измерения проводились в вакуумной камере, которая предварительно откачивалась до достаточно низкого давления остаточного газа. Затем камера наполнялась чистым азотом до атмосферного давления. После измерения ВАХ в чистом азоте в камеру напускали дозированную порцию водорода и регистрировали изменения ВАХ. Измерения вольт-амперных зависимостей проводились в температурном интервале 100–500 °С. Концентрация водорода в смеси с азотом составляла 8%.

Выбор частоты переменного сигнала и величины нагрузочного сопротивления проводился экспериментальным путем в зависимости от временных характеристик процессов и величин сопротивления исследуемых структур соответственно. В случае малых величин изменений сигналов при постоянных напряжениях применялись компенсационные схемы измерения с использованием дифференциального вольтметра В2-34.

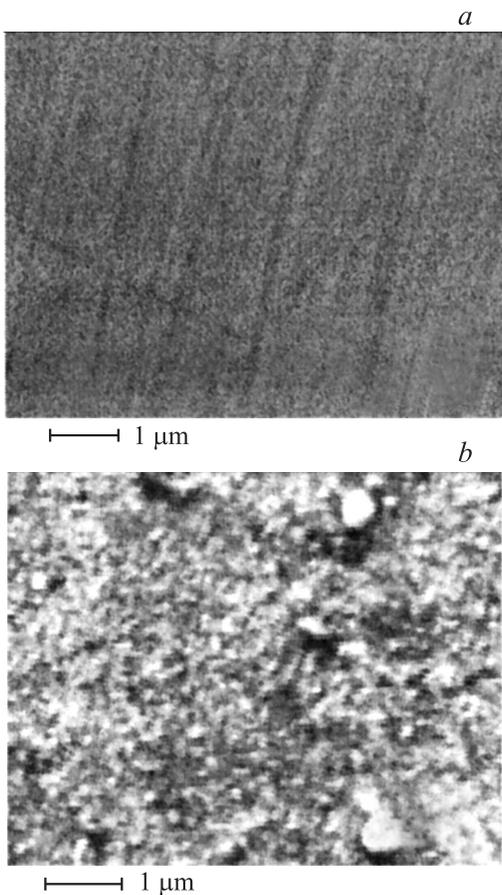
Ионно-имплантированные кристаллы исследовались методом обратного резерфордского рассеяния и каналирования ионов гелия (ОРПИ). Энергия ионов в анализирующем пучке составляла 2.3 МэВ. Полученные энергетические спектры ионов обрабатывались по специализированной программе. Поверхность образцов до и после имплантации исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии.

Для применения компьютерной программы, обеспечивающей расчет важных параметров ионного потока из импульсной лазерной плазмы под воздействием внешнего импульсного электрического поля, требовалось проведение предварительных измерений основных физических характеристик лазерной плазмы из Pt-мишени. Детектор ионов устанавливался на расстоянии 35 см от мишени и проводились измерения времяпролетных сигналов. Сигналы обрабатывались по методике, позволяющей определить основные характеристики лазер-

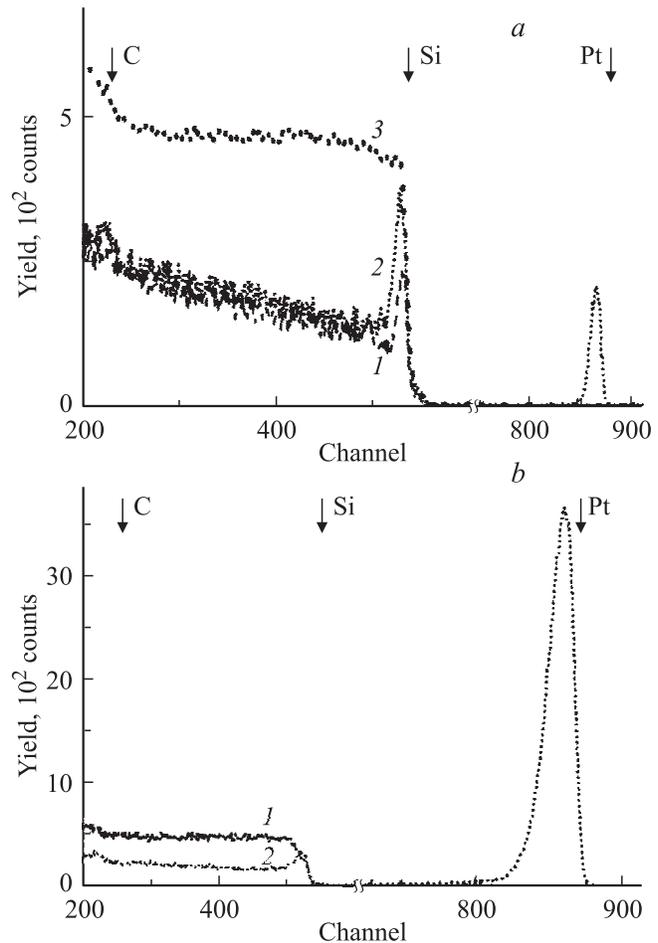
ной плазмы [9]. Было установлено, что в импульсной лазерной плазме присутствовали ионы  $Pt^{1+}$  и  $Pt^{2+}$ . Скоростные спектры ионов достаточно хорошо описывались смещенными максвелловскими функциями со следующими параметрами:  $kT_{2+} = 11$  эВ,  $u_{2+} = 10$  км/с;  $kT_{1+} = 15$  эВ,  $u_{1+} = 5$  км/с. Концентрация двухзарядных ионов в плазме достигала 20%.

### 3. Экспериментальные результаты

Электронно-микроскопические исследования показали, что низкодозовая обработка (доза ионов  $\sim 10^{15}$  см $^{-2}$ ) не вызывала заметных изменений топографии поверхности кристаллов SiC (рис. 1, *a*). После высокодозовой обработки (доза ионов  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ ) наблюдались явные изменения рельефа, проявляющиеся в формировании на поверхности подложки пленки с развитым рельефом (рис. 1, *b*). Согласно результатам ОРПИ-исследования (рис. 2), имплантация низкой дозы ионов платины вызывала заметное искажение кристаллической решетки SiC-подложки, однако полной аморфизации облученного ионами слоя не наблюдалось. После имплантации высокой дозы на ОРПИ-спектре кремния проявлялась



**Рис. 1.** Электронное изображение поверхности SiC-подложки после имплантации ионов платины с относительно низкой (*a*) и высокой дозой (*b*).



**Рис. 2.** Спектры обратного резерфордского рассеяния ионов для SiC-кристалла: *a* — до (*1* — ориентированный анализирующий пучок, *3* — неориентированный анализирующий пучок) и после низкодозовой ионной имплантации платины (*2* — ориентированный анализирующий пучок); *b* — после высокодозовой ионной имплантации платины (*1* — неориентированный анализирующий пучок, *2* — ориентированный анализирующий пучок).

„ступенька“, характерная для случая формирования на поверхности кристалла тонкого слоя химического соединения — силицида платины. В обоих случаях выход ионов гелия, рассеянных на атомах платины, не зависел от ориентации анализируемого пучка относительно кристаллической решетки SiC-пластины.

На рис. 3 представлено глубинное распределение атомов Pt в SiC-подложке, рассчитанное по ОРПИ-спектрам для случая низкодозовой имплантации. Видно, что имплантация ионов из лазерной плазмы под воздействием высоковольтных импульсов обеспечила легирование поверхностного слоя кристалла SiC на глубину до 50 нм. Максимальная концентрация атомов платины наблюдалась на поверхности подложки и превышала 1 ат.%

Исследования реакции созданных ионно-имплантированных структур на водород показали, что слои, полученные высокодозовой имплантацией, слабо изменяли

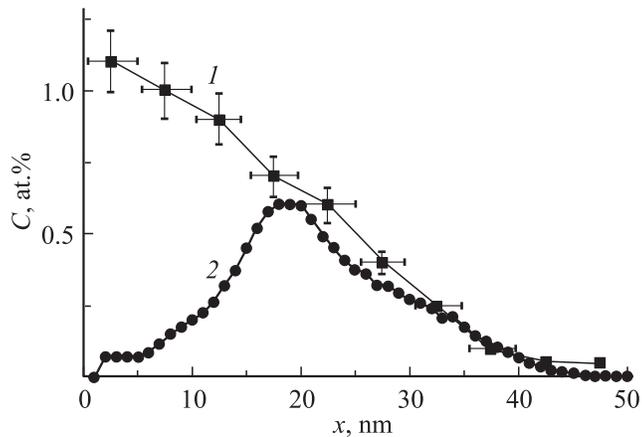


Рис. 3. Измеренный (1) и расчетный (2) концентрационные профили распределения атомов платины в карбиде кремния после ионной имплантации платины с низкой дозой.

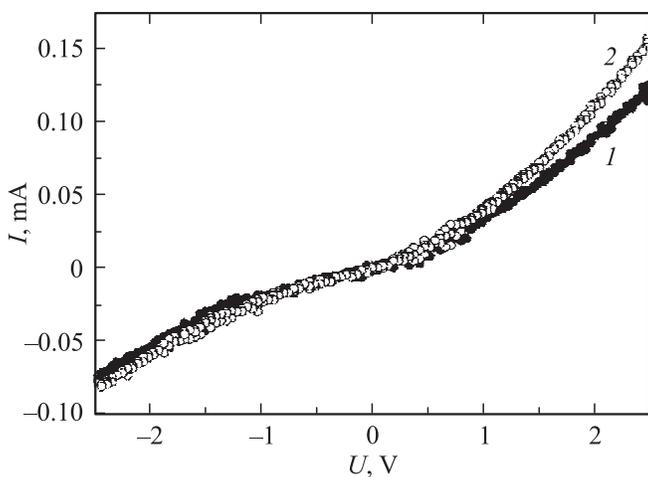


Рис. 4. ВАХ, измеренные в атмосфере чистого азота (1) и смеси азота с водородом (2) при 500°C для SiC-детектора, полученного низкодозовой имплантацией платины в кристалл *n*-6H-SiC.

свои ВАХ под влиянием водорода. В случае электрофизических исследований образцов, созданных низкодозовой имплантацией, установлено, что на прямой и обратной ветвях ВАХ наблюдалось увеличение тока в водородосодержащей среде (рис. 4). При увеличении напряжения абсолютная величина изменения тока возрастала. При напряжении более 2 В относительная величина изменения тока составляла  $\sim 20\text{--}40\%$  от начального тока, измеряемого в чистом азоте. После замены водородосодержащей газовой смеси на азот параметры ВАХ восстанавливались. При температуре ниже 300°C заметных изменений при прямых измерениях ВАХ в водородосодержащей среде не наблюдалось. В компенсационных измерениях для случая малых изменений ВАХ под влиянием водорода изменения тока были явно выражены. Ограничения возникали только из-за наличия шумов в измерительной системе, которые особенно ме-

шали измерениям при малых подаваемых напряжениях и малых концентрациях водорода. Характерные времена изменения тока при подаче водорода составляли десятки секунд. В это время включено и время равномерного распределения водорода по объему камеры, и время физических процессов, влияющих на токопрохождение.

#### 4. Моделирование ионной имплантации платины из импульсной лазерной плазмы

Теоретический анализ процессов, обуславливающих имплантацию высокоэнергетических ионов платины из импульсной лазерной плазмы под воздействием внешнего электрического поля, проводился с помощью математической модели [8]. Моделирование плазменных процессов в промежутке Pt-мишень–SiC-подложка проводилось методом „частиц в ячейках“ PIC (Particle-in-Cell). Для описания физических явлений в плазме совместно решались уравнения движения электронов и ионов и уравнения Пуассона для потенциала самоогласованного электрического поля, рассчитываемого на узлах пространственной сетки. Процесс формирования плазменного сгустка при лазерном воздействии на Pt-мишень не рассматривался. Для задания начальных условий в математической модели использовались параметры плазмы, устанавливающиеся через достаточно большой промежуток времени после окончания наносекундного лазерного облучения мишени ( $\sim 0.1$  мкс). Предполагалось, что на более поздних стадиях разлета в плазме для одно- и двухзарядных ионов устанавливаются „смещенные“ максвелловские распределения по скоростям  $\mathbf{v}$ :

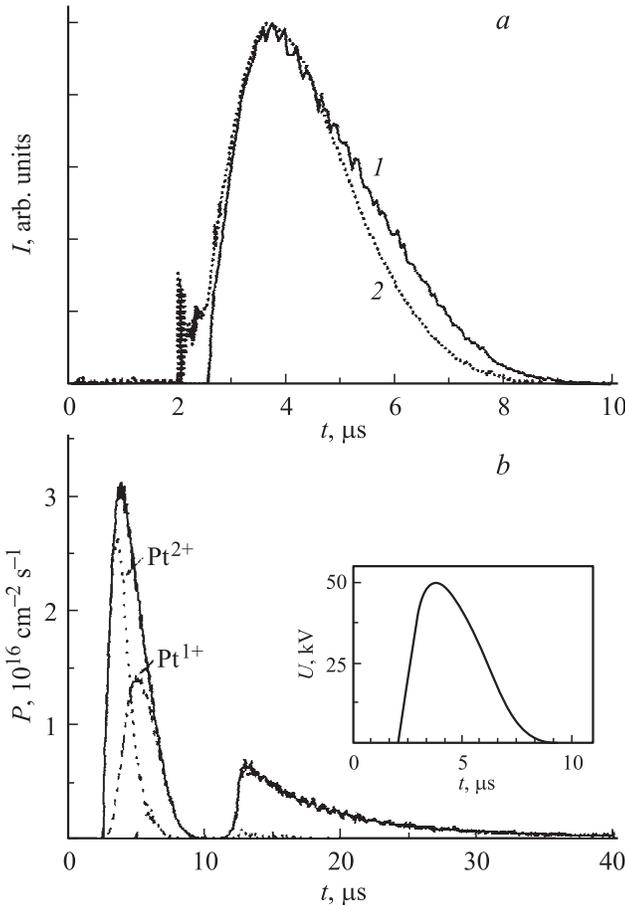
$$f_i(\mathbf{v}) = N_i \left( \frac{m_i}{2\pi k T_i} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{m_i(\mathbf{v} - \mathbf{u}_i)^2}{2k T_i} \right),$$

где  $N_i$  — плотность ионов с массой  $m_i$ , а индекс  $i$  обозначает сорт ионов с зарядностью  $Z$  (для однозарядных ионов платины  $Z = 1$ ,  $i = \text{Pt}^{1+}$ ; для двухзарядных —  $Z = 2$ ,  $i = \text{Pt}^{2+}$ ). Значения параметров  $\mathbf{u}$  (массовая скорость) и  $T$  находились экспериментально.

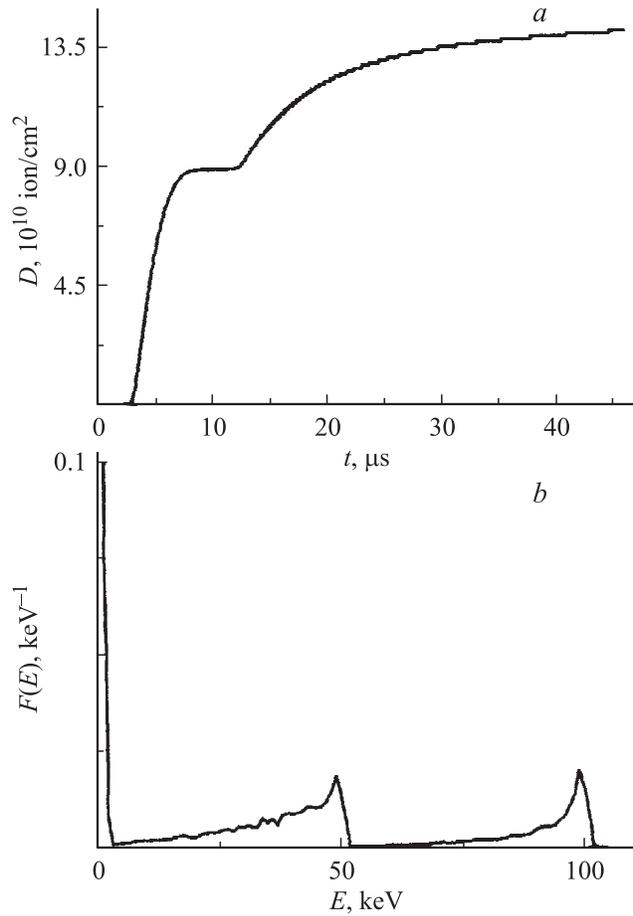
Результаты расчета важных технологических характеристик процесса ионной имплантации из импульсной лазерной плазмы представлены на рис. 5 и 6. Моделирование показало, что двухзарядные ионы эффективно ускорялись внешним электрическим полем за время действия высоковольтного импульса. Максимальный поток двухзарядных ионов формировался при максимальных значениях ускоряющего высоковольтного импульса. В результате в энергетическом спектре имплантированных ионов присутствовала интенсивная составляющая с энергией 100 кэВ. Однозарядные ионы имплантировались на спаде высоковольтного импульса и после его окончания. После окончания высоковольтного импульса ионы падали с теми энергиями, которыми они изначально обладали в лазерной плазме. Одновременно

с ионами на подложку падали электроны. В результате регистрируемый заряд был близок к нулевому значению.

Для получения теоретического глубинного профиля ионов платины в SiC-подложке при имплантации из импульсной лазерной плазмы создавалась база данных глубинных профилей, формирующихся при имплантации ионов платины с фиксированной энергией в карбид кремния. Для расчета использовалась известная программа SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [10]. Затем проводилось суммирование профилей с учетом энергетического распределения ионов в модельном ионном потоке, представленном на рис. 6, *b*. Расчетное глубинное распределение внедренных ионов в SiC-подложке показано на рис. 3 (кривая 2). В распределении не показан приповерхностный пик, возникающий в результате осаждения низкоскоростной компоненты ионного пучка, имеющей энергию ионов менее 1 кэВ. Видно, что модельный и экспериментальный глубинный профили достаточно хорошо совпадали в относительно глубоком слое подложки, но существенно различались



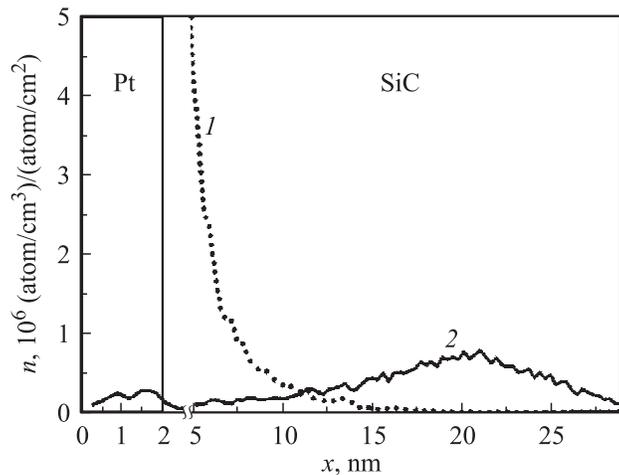
**Рис. 5.** Сравнение модельного импульса ионного тока ( $I$ ) с экспериментально измеренным импульсом (2) при имплантации ионов из импульсной лазерной плазмы ( $a$ ) и вклад одно- и двухзарядных ионов платины в модельный ионный поток, падающий на подложку ( $b$ ). На вставке — высоковольтный импульс, подключаемый к лазерной мишени.



**Рис. 6.** Расчетная динамика набора дозы ионов из импульсной лазерной плазмы под воздействием высоковольтного импульса ( $a$ ) и расчетное распределение ионов по энергии в пучке, бомбардирующем поверхность SiC-кристалла ( $b$ ).

в приповерхностном слое толщиной  $\sim 15$  нм. Этот факт можно объяснить действием дополнительного внешнего источника атомов платины. Таким источником могла быть очень тонкая пленка платины, которая образуется в результате осаждения низкоэнергетической ионизованной и нейтральной компоненты лазерного факела. Согласно данным, приведенным на рис. 6,  $a$ , до 30% ионов плазмы не подвергаются ускорению импульсом внешнего электрического поля. Также известно, что на поздних стадиях разлета лазерной плазмы концентрация ионов в лазерно-инициированном атомарном потоке составляет  $\sim 10$ –20%. Осаждаемые на поверхность SiC-подложки атомы платины частично распыляются потоком высокоэнергетических атомов, а частично захватываются ионно-иницированными каскадными процессами и внедряются в SiC-подложку.

Следует отметить, что при высоких температурах (выше  $300^\circ\text{C}$ ) ионного облучения двухслойной системы Pt/SiC на границе пленки платины с SiC-подложкой могут действовать два механизма массопереноса. Это баллистическое смешивание атомов и радиационно-



**Рис. 7.** SRIM-моделирование ионного перемешивания пленки платины толщиной 2 нм с SiC-подложкой при имплантации ионов платины с энергией 50 кэВ: 1 — глубинное распределение атомов платины, внедренных из пленки, 2 — глубинное распределение имплантированных ионов платины.

стимулированная твердофазная реакция пленки с подложкой, вызывающая образование силицидов платины [11]. В случае имплантации низкой дозы ионов платины явных признаков поверхностной твердофазной реакции не было обнаружено. Это могло быть обусловлено слабой насыщающей способностью поверхностного источника атомов платины, т.е. очень тонкой (островковой) пленкой платины, а также низкой дозой и малым временем ионной обработки. Эффективность баллистического смешивания тонкой пленки платины с подложкой SiC может быть оценена моделированием этого процесса по программе SRIM. Рис. 7 иллюстрирует внедрение атомов платины из пленки толщиной 2 нм в SiC-подложку под влиянием ионов платины с энергией 50 кэВ, бомбардирующих систему Pt(2 нм)/SiC. Глубина внедрения ионов превышает 15 нм, а концентрация внедренных атомов платины и имплантированных ионов сравниваются на глубине  $\sim 12$  нм. На меньшей глубине концентрация атомов платины, внедряющихся из пленки, превышает концентрацию имплантированных ионов.

## 5. Обсуждение результатов

В результате действия обозначенных выше механизмов массопереноса при имплантации ионов платины из импульсной лазерной плазмы в SiC-кристалле формировался высоколегированный слой, в котором максимальная концентрация атомов Pt возникла на поверхности кристалла. Это может быть важным фактором при создании сенсорных структур с каталитическим металлом. Повышение температуры подложки при имплантации обеспечило сохранение в некоторой степени кристалличности решетки SiC-кристалла и, как

следствие, соответствующий механизм токопрохождения через поверхностный слой. В случае высокой концентрации платины в SiC-подложке (выше предела равновесной растворимости) возможны различные состояния атомов Pt в решетке SiC-кристалла. Характер экспериментально измеренного глубинного распределения указывал на то, что термоактивированная диффузия не вызвала заметного (для примененного метода ОРПИ измерения концентрации платины) перераспределения атомов платины и их эффективного внедрения в глубокие слои SiC-подложки. При этом могла преобладать радиационно-ускоренная миграция атомов под влиянием термохимического фактора, которая наиболее эффективна в области возникновения радиационных дефектов. В условиях ограниченной равновесной растворимости платины в карбиде кремния миграционные процессы, вероятно, вызывали преципитацию атомов платины с образованием металлоподобных кластеров, проявляющих активные каталитические свойства по отношению к водороду. Высокая концентрация дефектов могла упростить миграцию водорода в приповерхностных слоях композита Pt/SiC и диссоциацию молекул водорода вблизи металлических Pt-кластеров, и, как следствие, изменение параметров электрических полей (потенциальных барьеров) в объеме композита Pt/SiC. Это может быть один из возможных механизмов, влияющих на токопрохождение через ионно-имплантированный слой.

Вольт-амперные кривые, представленные на рис. 4, довольно симметричны по полярности подаваемого напряжения при температуре 500°C: величина токов в прямом направлении лишь немного превышает величину токов при обратном смещении. Зависимости тока от напряжения близки к линейным. Это может говорить о слабом влиянии на токопрохождение барьера на границе металл-полупроводник. Отсутствие резкого потенциального барьера в ионно-легированном образце может быть обусловлено внедрением атомов платины в глубокие слои кристалла SiC и изменением вследствие этого токопрохождения в этих слоях. Следует заметить, что концентрация атомов платины  $\sim 10^{17}$  см $^{-3}$  на уровне концентрации электронов в зоне проводимости исходного кристалла SiC [12] может заметно изменять электрофизические свойства полупроводника, но не регистрируется методом ОРПИ. Если допустить, что платина в карбиде кремния, как и в кремнии, обладает глубокоимплантированным уровнем при локализации атома Pt в узле решетки SiC, то может формироваться протяженная высокоомная область на „хвосте“ глубинного распределения платины в подложке SiC. Эта область с пониженной концентрацией электронов определяет токопрохождение в прямом и обратном направлении приложенного напряжения, которое оказывается зависимым от концентрации атомов водорода. Возможный механизм такого влияния заключается в захвате атома водорода заряженным акцепторным атомом платины. В этом случае образуется нейтральный комплекс  $[Pt^-H^+]^0$  и свободный электрон, который переходит в зону проводимости,

увеличивая проводимость. Молекула водорода может распадаться на атомы в слое, содержащем каталитически активные металлоподобные кластеры платины. Слой с высокой атомной концентрацией платины, как отмечалось выше, расположен в приповерхностной области ионно-легированной подложки SiC.

Заметим, что имплантация ионов платины приводит к возникновению дефектов типа вакансий и межузельных атомов в достаточно большой концентрации, которые могут влиять на эффективность процессов рассеяния, уменьшая подвижность носителей. Кроме того, как внедренные атомы платины, так и дефекты могут иметь связанные электронные состояния в запрещенной зоне полупроводника, что приводит к усилению рекомбинационно-генерационных процессов (обычных и туннельных) в нарушенной области в сравнении с исходной. Поэтому, когда протекание тока определяется нарушенной областью, исследуемые структуры обладают слабо выраженной асимметрией ВАХ в отличие от случая формирования относительно резкой границы между металлом и полупроводником, реализуемого традиционным импульсным лазерным осаждением на SiC-кристалл металлической пленки [12].

В случае имплантации высокой дозы ионов платины в общей картине поверхностных процессов доминировала твердофазная реакция достаточно толстой пленки платины, осаждаемой из лазерного факела, с подложкой SiC. Согласно [13], термоактивированная реакция образования силицидов платины начинается при температуре 600°C и выше. В результате может образовываться пространственно и химически неоднородный тонкий слой, состоящий из силицидов платины различной стехиометрии и графита. На реальность такого процесса при имплантации высокой дозы платины в карбид кремния из лазерной плазмы при 600°C указывали данные электронно-микроскопических и ОРПИ-исследований созданных образцов. Такой образец ионно-легированного карбида кремния не проявлял заметной реакции на водород, вероятно вследствие выведения большей части атомов платины на границе с кристаллом SiC из металлического, каталитически активного состояния в химически связанное с атомами кремния состояние. Потеря каталитической активности платины в силициде и блокирующее действие силицида на процессы насыщения поверхности кристалла SiC водородом оказывают, естественно, негативное влияние на сенсорные свойства образца, полученного высокодозной ионной имплантацией. Даже в случае наличия водородочувствительного слоя типа карбида кремния, легированного платиной, при протекании тока через последовательно соединенные области с различными электрофизическими свойствами сопротивление слоя силицида также может оказывать доминирующее влияние на вид ВАХ. Если это сопротивление преобладает в токопрохождении, то водород может оказывать слабое влияние на этот процесс, так как химически связанная платина не обладает такими же каталитическими свойствами к водороду, как

металлическая. Если же сопротивление мало, то слой силицида может затруднять подход водорода к областям с каталитически активными кластерами платины и (или) ее атомами в акцепторном состоянии.

## 6. Заключение

Экспериментальные исследования показали, что ионная имплантация из импульсной лазерной плазмы является достаточно удобным способом модифицирования поверхностных слоев кристалла карбида кремния, обеспечивая их эффективное легирование каталитически активным металлом — платиной. Математическое моделирование лазерно-плазменных процессов во внешних импульсных электрических полях позволяет рассчитывать энергетический спектр имплантируемых ионов и прогнозировать глубинное распределение внедренных ионов в относительно глубоких слоях подложки. Сочетание высокоэнергетической ионной имплантации и осаждение нейтральной компоненты из одного лазерного факела обеспечивают формирование высоколегированной области в приповерхностном слое подложки при относительно низких дозах ионной имплантации за счет ионного перемешивания. Показана возможность применения такой методики для получения ионно-легированных слоев на кристалле *n*-6H-SiC, перспективных для создания детекторов водорода оригинального типа, отличающихся от традиционных детекторов на основе тонкопленочных структур металл-SiC, металл-оксид-SiC.

Для формирования детектора водорода оказывается важным выбор дозы и температуры ионной имплантации. При высоких дозах „горячей“ ионной имплантации платины ( $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) доминировал процесс формирования силицида платины, который подавлял каталитические свойства платины и вызывал образование тонкого слоя, препятствующего взаимодействию газовой среды с легированной областью SiC-кристалла. Такие ионно-легированные структуры обладали слабой чувствительностью к водороду. При относительно низких дозах ионной имплантации ( $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) в приповерхностной области кристалла SiC, вероятно, формировался нанокompозитный слой, содержащий преципитаты металлической платины и обладающий каталитическими свойствами по отношению к молекулярному водороду. Химические процессы в водородосодержащей среде вызвали изменение токопрохождения в этом слое SiC-кристалла и, как следствие, проявлялись на ВАХ для ионно-легированных слоев. Нельзя исключить и действие дополнительного механизма детектирования водорода в ионно-легированном слое, который заключался в захвате (с ионизацией) атомарного водорода акцепторными атомами платины, расположенными в узлах кристаллической решетки в более глубоких слоях подложки SiC. Оба этих механизма могут обуславливать наблюдаемое экспериментально усиление токопро-

хождения через ионно-легированный слой в водородосодержащей газовой среде.

Разработанная методика ионной имплантации из импульсной лазерной плазмы легко комбинируется с традиционной методикой импульсного лазерного осаждения тонких пленок [12,14] и позволяет создавать новые наноструктурированные и нанокompозитные слои на кристалле карбида кремния. Такая комплексная методика обеспечивает возможность гибкого варьирования условий формирования новых полупроводниковых структур на карбиде кремния и, как следствие, эффективную возможность поиска новой архитектуры детектора и оптимального структурно-фазового состояния его функциональных слоев. Проведенные исследования показывают перспективность направления получения полупроводниковых детекторов на базе карбида кремния методом ионной имплантации. Созданный низкой дозой имплантации детектор проявлял заметную реакцию на водород при повышенной температуре (до 500°C), обладал высокой термостабильностью по воспроизведению параметров ВАХ после многих циклов подъема и сброса температуры и изменениях газовой атмосферы. При использовании ионно-легированных структур решается важный вопрос механической прочности (сцепления, сплошности) функциональных слоев полупроводникового детектора при осложненных условиях эксплуатации. Представляет также интерес сама возможность формирования предлагаемым способом оригинальной детекторной структуры, в которой присутствуют последовательно (по глубине) расположенные области с различными условиями токопрохождения и процессами взаимодействия с водородом.

Исследования проводились в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2012 годы и при поддержке ведущей научной школы НШ-3746.2.2010.2 Советом по грантам Президента Российской Федерации.

## Список литературы

- [1] A. Trinchi, S. Kandasamy, W. Wlodarski. *Sensors Actuators B*, **133**, 705 (2008).
- [2] S. Nakagomi, K. Okuda, Y. Kokubun. *Sensors Actuators B*, **96**, 364 (2003).
- [3] K. Luongo, A. Sine, S. Bhansali. *Sensors Actuators B*, **111–112**, 125 (2005).
- [4] L. Velardi, A. Lorusso, V. Nassisi, G. Congedo. *Rad. Eff. Def. Solids*, **163**, 491 (2008).
- [5] C.I. Muntele, D. Ila, E.K. Williams, D.B. Poker, D.K. Hensley, D.J. Larkin, I. Muntele. *Mater. Sci. Forum*, **338–342**, 1443 (2000).
- [6] A. Samman, S. Gebremariam, L. Rimai, X. Zhang, J. Hangas, G.W. Auner. *Sensors Actuators B*, **63**, 91 (2000).
- [7] V.Yu. Fominski, V.N. Nevolin, I. Smurov. *J. Appl. Phys.*, **96**, 2374 (2004).
- [8] В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец, Г.А. Киселев. *ЖТФ*, **77**(11), 88 (2007).
- [9] R. Kelly, R.W. Dreyfus. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **32**, 341 (1988).
- [10] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter. <http://www.srim.org/>.
- [11] R. Nagel, K. Weyrich, D.H.H. Hofmann, A.G. Balogh. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **178**, 315 (2001).
- [12] Р.И. Романов, В.В. Зуев, В.Ю. Фоминский, М.В. Демин, В.В. Григорьев. *ФТП*, **44**(9), 1229 (2010).
- [13] I. Shalish, С.Е.М. de Oliveira, Yoram Shapira, L. Burstein, M. Eizenberg. *J. Appl. Phys.*, **88**(10), 5724 (2000).
- [14] В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, А.Г. Гнедовец, В.В. Зуев, М.В. Демин. *ФТП*, **44**(4), 556 (2010).

Редактор Т.А. Полянская

## Ion implantation of platinum from pulsed laser plasma for the formation of hydrogen detector on the *n*-6H-SiC crystal

V.Yu. Fominskii, R.I. Romanov, A.G. Gnedovets, V.V. Zuev, M.V. Demin, V.V. Grigoriev

National Research Nuclear University,  
115409 Moscow, Russia

**Abstract** A fairly simple method of surface alloying of SiC-substrate from a pulsed laser plasma by catalytic metals, particularly, platinum is proposed. Alloying is achieved through the implantation of high-energy ions and ion mixing of the plasma deposited films with a surface layer of the SiC-substrate. The developed mathematical model allows for predictive calculations of the energy spectrum of implanted platinum ions on the basis of experimental measurements of the main physical characteristics of the pulsed laser plasma and the technical parameters of high-voltage system. The study of ion-implanted *n*-6H-SiC crystal revealed features of the structural changes in the surface layers of the crystal for various doses of „hot“ ion implantation (600°C). Based on the analysis of experimental data, suggestions have been proposed about various solid-phase reactions of platinum with silicon carbide as a function of implantation dose, causing the loss or acquisition of the catalytic properties of nanosystems in the formation of platinum silicides or metal-like clusters, respectively. Optimizing the dose of ion implantation of platinum allowed fabrication of on-chip *n*-6H-SiC structure with varying electrical parameters in a hydrogen-containing environment at elevated temperatures.