

07

Высокотемпературный детектор водорода со структурой Pt/Pt⁺/n-6H—SiC

© В.В. Зуев, С.Н. Григорьев, Р.И. Романов, В.Ю. Фоминский

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва
Московский государственный технологический университет „Станкин“
E-mail: vyufominskij@merphi.ru

Поступило в Редакцию 9 апреля 2013 г.

Для формирования газочувствительных структур на монокристаллах n-6H—SiC использовался комбинированный метод имплантации Pt⁺ и последующего осаждения пленки Pt из импульсной лазерной плазмы. Высокотемпературная имплантация обеспечивала формирование слоя, улучшающего сцепление пленки с подложкой, а также изменяющего параметры токопрохождения под воздействием атомарного водорода, образующегося при взаимодействии H₂ с каталитически активной Pt. Нарушение сплошности пленки Pt в условиях повышенных температур функционирования датчика (~ 500°С) не оказывало явного негативного влияния на сенсорные свойства структуры Pt/Pt⁺/SiC. Аналогичные эффекты в традиционно используемой диодной структуре Pt/SiC обуславливали сильную деградацию ее функциональных характеристик.

Внедрение высоких технологий в различные отрасли экономики обуславливает нарастающую потребность в специальных устройствах, обеспечивающих возможность мониторинга технологических процессов в широком диапазоне температур. Следует выделить особенную потребность в полупроводниковых сенсорах, работоспособных при высоких температурах и концентрациях водородосодержащих газов. Разрушение функциональных слоев и их химическое взаимодействие при повышенных температурах сдерживают применение полупроводниковых датчиков в осложненных условиях эксплуатации. Успехи в развитии карбидокремниевой технологии позволяют использовать кристаллы SiC для создания сенсоров, работоспособных при температурах более 800°С. Важные отличительные особенности карбидокремниевых сенсоров от сенсоров на других полупроводниковых материалах подробно рассмотрены в ряде обзорных публикаций [1,2].

Наиболее широко исследуются структуры на основе диода Шоттки и металл–оксид металла–SiC (например, [1–4]). В работе [5] было показано, что ионная имплантация Pt в SiC также позволяет получить структуру, регистрирующую H₂ при температуре 500°C. Однако низкая каталитическая активность поверхности ионно-имплантированного кристалла не обеспечивала возможность регистрации невысоких концентраций водорода. Для активирования поверхностных процессов в представленной работе проводилось дополнительное осаждение тонкой пленки Pt. Структуры Pt/Pt⁺/SiC формировались комбинированным методом, позволяющим имплантировать и осаждать платину из одного плазменного факела, образующегося при лазерном облучении мишени Pt [6,7]. Характеристики монокристаллов *n*-6H–SiC и методы получения омических контактов на тыловой стороне пластин подробно описаны в [5]. Имплантация (доза 10¹⁵–10¹⁶ см⁻², максимальная энергия ионов 100 keV) проводилась при 500°C с полированной стороны пластины (Si face (0001)) через экран с отверстием диаметром 3 mm. После имплантации при комнатной температуре осаждалась пленка Pt толщиной 50 nm. Для выявления влияния ионно-имплантированного слоя при сравнительных испытаниях создавались также обычные диодные структуры Pt/SiC.

Исследование химического состояния ионно-имплантированных слоев проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в сочетании с ионным травлением. Установлено, что максимальная концентрация внедренных атомов Pt возрастала от 0.5 до 5% при повышении дозы. Несмотря на превышение предела равновесной растворимости Pt в SiC, после „горячей“ имплантации металлических кластеров Pt не обнаружено. Химическое состояние атомов Pt не зависело от концентрации и температуры имплантации и соответствовало их состоянию в силициде платины PtSi (рис. 1). Энергия связи для линии Pt4*f*_{7/2} оказалась примерно на 1.9 eV больше, чем у металлической Pt. Если учесть, что при низкотемпературной ионной имплантации, как правило, формируются пересыщенные твердые растворы, то обнаруженное состояние атомов Pt с энергией связи для Pt4*f*_{7/2}-электронов, равной 72.8 eV, следует соотносить с одиночными атомами или кластерами Pt (из нескольких атомов) в решетке SiC. Структурные исследования после „горячей“ имплантации с относительно низкой дозой указывали на высокую степень дефектности при сохранении в целом кристалличности решетки кристалла SiC [5].

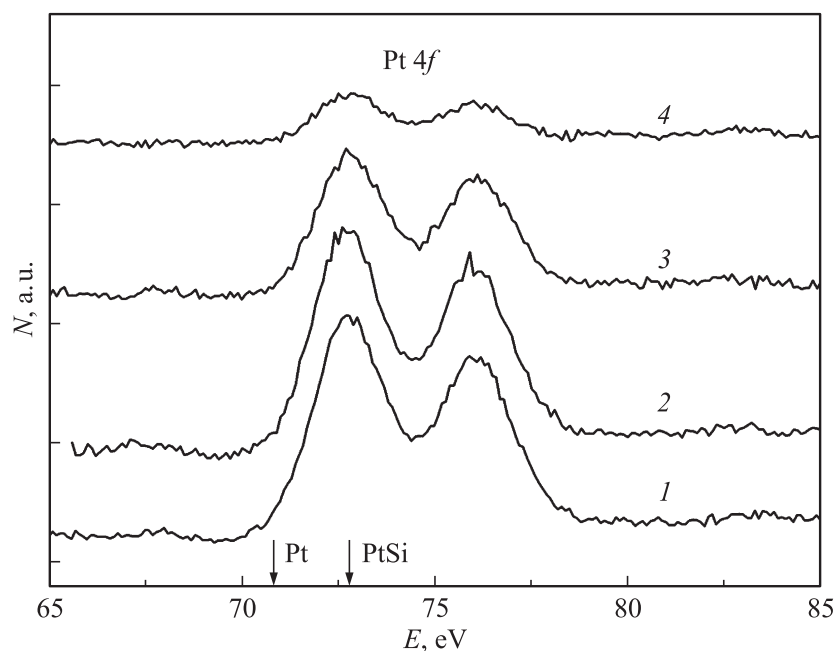


Рис. 1. РФЭС-спектры платины, измеренные для ионно-имплантированного образца $\text{Pt}^+/\text{n-6H-SiC}$ через различные временные интервалы ионного распыления поверхности: 1 — 0; 2 — 0.5; 3 — 2, 4 — 27 min.

Формирование преципитатов со структурой, характерной для силицида PtSi, представляется маловероятным.

Газосенсорные свойства исследовались в воздушной смеси с водородом (2%) при температуре 500°C . При измерении ВАХ использовался графитовый контакт в виде иглы, прижатой к пленке Pt, и диск диаметром 0.5 см (со стороны омического контакта к пластине). Измерения ВАХ для диодной структуры Pt/SiC при 500°C показали, что водород вызывал заметное увеличение тока на прямой ветви ВАХ (рис. 2, а). Однако после длительного испытания (термоциклирование в течение ~ 20 h и многократное воздействие газовой смеси) сенсорные свойства структур Pt/SiC существенно ухудшались, и нарушалась воспроизводимость результатов измерений.

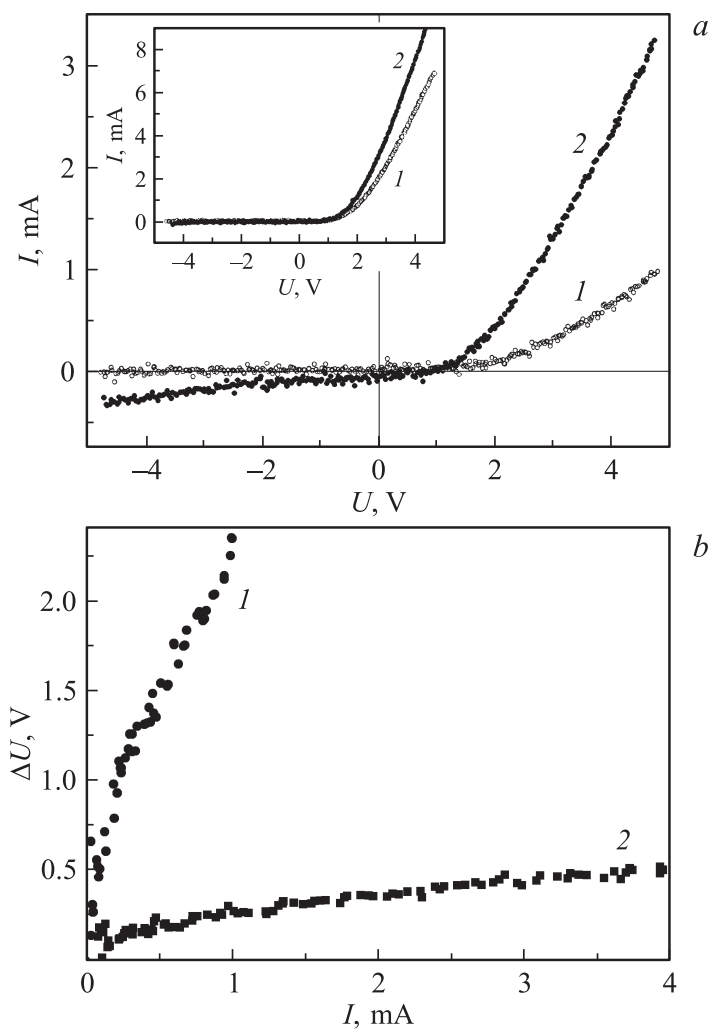


Рис. 2. *a* — ВАХ структуры Pt/Pt⁺/SiC на воздухе (1) и в смеси воздуха с водородом (2) при 500°С (для сравнения на вставке показаны ВАХ для структуры Pt/SiC); *b* — токовые зависимости изменения напряжения в структурах Pt/Pt⁺/SiC (1) и Pt/SiC (2) после подачи водорода. Доза имплантации составляла 10¹⁵ см⁻².

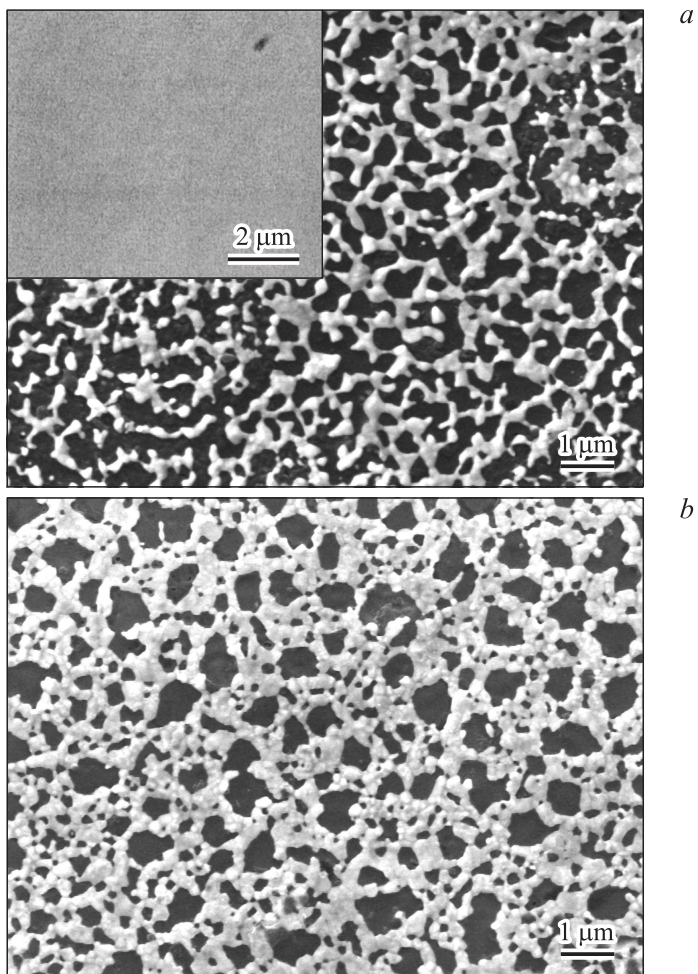


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности структур Pt/SiC (a) и Pt/Pt⁺/SiC (b) после длительных испытаний по регистрации водорода при 500°С. На вставке показана пленка Pt на SiC до испытаний.

Электронно-микроскопические исследования поверхности SiC кристалла с пленкой Pt после длительного испытания показали, что сплош-

ная пленка трансформировалась в сетку из субмикронных кластеров Pt (рис. 3, *a*). Причина данного явления могла заключаться в распаде на кластеры пленки платины из-за нарушения устойчивости системы пленка–подложка [8]. Термоциклирование в условиях воздействия окислительной среды могло вызывать нарушение сцепления пленки Pt с SiC, а также изменение термохимических свойств границы раздела. Нагрев такой системы может инициировать транспортные процессы (самоорганизацию) на поверхности SiC, способные вызывать заметные изменения морфологии пленки под влиянием термодинамического фактора. Изменение формы металлического электрода, а также, вероятно, и физико-химических свойств контактных областей, не могли не отразиться на функциональных характеристиках диодной структуры Pt/SiC.

Длительное испытание структуры Pt/Pt⁺/SiC также вызывало изменение в пленке Pt (рис. 3, *b*). Однако площадь контакта пленки Pt с ионно-имплантированным слоем сохранялась в большей степени, чем в случае с чистым SiC, что указывало на положительное влияние ионно-имплантационной обработки на сцепление пленки Pt с SiC. Следует отметить, что специфика использованного метода ионной имплантации из лазерного факела проявилась в формировании на поверхности SiC высоколегированного слоя толщиной ~ 3 nm. Этот слой образовывался в результате ионно-иницированного перемешивания нейтральных атомов Pt, осаждающихся из факела, с подложкой.

Очевидно, что нарушение сплошности пленки Pt не может изменить ее каталитических свойств, а наоборот, облегчает миграцию атомного водорода, образующегося на поверхности островков Pt к поверхности SiC. В результате при регистрации водорода структурой Pt/Pt⁺/SiC в областях, не закрытых островками платины, атомарный водород может оказывать эффективное влияние на токопрохождение в ионно-легированном слое. На наличие двойного эффекта, состоящего в изменении высоты потенциального барьера и сопротивления последовательно соединенного высокоомного слоя, указывали результаты измерения и математической обработки ВАХ (рис. 2, *b*). Согласно [9], изменение напряжения ΔU при напуске водорода зависит от тока I , изменения напряжения $\Delta \Phi$ и изменения сопротивления ΔR :

$$\Delta U = \eta \Delta \Phi + I \Delta R,$$

где η — коэффициент идеальности структуры, который определялся по результатам анализа функциональных зависимостей $I(U)$ по мето-

Коэффициенты идеальности (η_r , η_{500}) и изменения основных характеристик при прямом смещении (высоты потенциального барьера, последовательного сопротивления, тока при $U = 4$ V и напряжения при $I_0 = 1$ mA) для полученных структур при напуске 2% водорода при 500°C

| Тип структуры | η_r | η_{500} | $\Delta\Phi$, eV | ΔR , Ω | $\Delta I/I_0$ | ΔU , V |
|---|----------|--------------|-------------------|-----------------------|----------------|----------------|
| Pt/SiC | 2 | 4.4 | 0.036 | ~ 110 | 0.47 | 0.28 |
| Pt/Pt ⁺ (10^{15} cm ⁻²)/SiC | 3.9 | 4.5 | 0.167 | ~ 1500 | 2.62 | 2.35 |
| Pt/Pt ⁺ ($4 \cdot 10^{15}$ cm ⁻²)/SiC | 4.6 | 4.2 | ~ 0 | ~ 220 | 0.19 | 0.12 |
| Pt/Pt ⁺ (10^{16} cm ⁻²)/SiC | 3.8 | 4.2 | 0.014 | ~ 190 | 0.36 | 0.26 |

дике [10] при комнатной температуре и при 500°C (η_r , η_{500} соответственно). Основные значения важных электрофизических характеристик созданных структур приведены в таблице. Чем больше коэффициент идеальности, тем больше отличаются условия протекания тока в структуре от условий идеального диода с барьером Шоттки с резким переходом металл-полупроводник. Из данных η_r следует, что после имплантации это отличие больше, чем при традиционном осаждении Pt из-за образования протяженного переходного слоя. Это указывало на то, что токопрохождение определялось не только количеством дефектов, но и их электрическими характеристиками, влияющими на перенос электронов из полупроводника в металл через переходный слой.

При высокой температуре значения η_{500} выравнивались для различных структур, однако влияние водорода на $\Delta\Phi$ и ΔR сильно различалось (см. таблицу). Величина отклика на водород наиболее заметно возрастала после имплантации с дозой 10^{15} cm⁻². При этом из-за наличия линейной зависимости ΔU от I следовало, что при подаче водорода происходило изменение величины сопротивления, последовательно соединенного с областью объемного заряда, где формировался модифицированный барьер Шоттки. А так как изменение сопротивления оказалось больше на имплантированных структурах, чем на структурах без имплантации, то это свидетельствовало о возникновении высокоомных областей на „хвосте“ концентрационного распределения Pt в SiC, а также о возможном механизме действия водорода на их параметры. Согласно расчетам по программе SRIM эти области могли формироваться на глубине ~ 50 nm [11]. Сопротивление

высокоомного слоя предположительно изменялось в результате захвата (с ионизацией) атома водорода внедренными атомами Pt, т.е. в этом случае допускается, что Pt в SiC, как и в Si, формирует глубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне [5].

Для структуры, полученной имплантацией с дозой 10^{15} cm^{-2} , кроме изменения величины последовательного сопротивления структуры существенным оказалось также уменьшение потенциального барьера. Изменение проходило, вероятнее всего, по известному механизму для МДП-структур, а именно из-за образования в области объемного заряда слоев из диполей водорода на границе между металлом и SiC.

Таким образом, применение комбинированного лазерного метода позволяло формировать H_2 -чувствительные структуры Pt/Pt⁺/SiC, которые при высоких температурах ($\sim 500^\circ\text{C}$) могут превосходить по надежности и величине токовых откликов традиционные диодные структуры Pt/SiC. Ионно-имплантированный слой оказывал комплексное влияние как на механическую прочность, так и на параметры механизмов токопрохождения в структуре Pt/Pt⁺/SiC. Оптимальная доза имплантации обеспечивала эффективное проявление двух механизмов газочувствительности, связанных с изменением высоты образующегося энергетического барьера на интерфейсе структуры и резистивных свойств имплантированного слоя. Эти свойства могут изменяться в результате взаимодействия атомарного водорода с внедренными атомами Pt и радиационными дефектами. Для активирования этих процессов требуется каталитическая пленка Pt, при этом островковая морфология пленки, возникающая в результате термоинициированной кластеризации, играет важную роль в функционировании детектора со структурой Pt/Pt⁺/SiC.

Список литературы

- [1] *Soo M.T., Cheong Y.C., Noor A.F.* // Sensors and Actuators B. 2010. V. 151. P. 39–55.
- [2] *Hübert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U.* // Sensors and Actuators. B. 2011. V. 157. P. 329–352.
- [3] *Филиппов В.И., Иванов П.А., Сиянский В.Ф., Терентьев А.А., Якимов С.С.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 2. С. 54–57.
- [4] *Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Зувев В.В., Григорьев В.В.* // ФТП. 2012. Т. 46. В. 3. С. 416–424.

- [5] Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Зуев В.В., Демин М.В., Григорьев В.В. // ФТП. 2011. Т. 45. В. 5. С. 694–701.
- [6] Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Зуев В.В., Демин М.В. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 4. С. 556–563.
- [7] Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 14. С. 86–94.
- [8] Громов Д.Г., Пятилова О.В., Булярский С.В., Белов А.Н., Раскин А.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 3. С. 562–566.
- [9] Nakagomi S., Okuda K., Kokubun Y. // Sensors and Actuators. В. 2003. V. 96. P. 364–371.
- [10] Романов Р.И., Зуев В.В., Фоминский В.Ю., Демин М.В., Григорьев В.В. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 9. С. 1229–1235.
- [11] Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // SRIM — The Stopping and Range of Ions in Matter. <http://www.srim.org/>