

Об особенностях детектирования водорода полупроводниковой структурой, полученной на подложке 6H-SiC комбинированным методом ионной имплантации и осаждения платины

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

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

* Московский государственный технологический университет „Станкин“,
127994 Москва, Россия

(Получена 23 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Приведены результаты сравнительного исследования электрофизических свойств газосенсорных полупроводниковых структур, полученных импульсным лазерным осаждением платины, ионной имплантацией платины, а также комбинированным методом имплантации и осаждения платины на подложку *n*-6H-SiC. Двухслойные структуры показали более сильный отклик на газообразный водород при более выраженном диодном характере вольт-амперных характеристик для высоких температур $\sim 500^\circ\text{C}$, чем однослойные ионно-имплантированные структуры. Кроме того, двухслойные структуры обладали большей воспроизводимостью параметров вольт-амперных характеристик при термоциклировании в водородосодержащей среде, чем обычные тонкопленочные структуры на подложке SiC. Исследованы химическое состояние ионно-имплантированной платины и структура тонкопленочных слоев после длительных испытаний в осложненных условиях. Рассмотрены возможные механизмы влияния платины на токопрохождение в ионно-имплантированном слое и его зависимость от состава окружающей газовой среды.

1. Введение

Карбид кремния, как широкозонный полупроводник, является одним из наиболее перспективных материалов для создания твердотельных газовых датчиков для осложненных условий эксплуатации. Высокая теплопроводность, коррозионная и радиационная стойкость этого материала обеспечивают потенциальную возможность изготовления интегрированной газосенсорной и высокотемпературной электронной структуры на одном чипе, который может использоваться для мониторинга и управления технологическими процессами в аэрокосмической, автомобильной и химической промышленности, атомной и водородной энергетике и других отраслях экономики. Особенности газосенсорных структур на карбиде кремния, их преимущества над структурами на основе нитридов III группы (AlN, GaN и AlGaN) и алмаза рассмотрены в ряде обзорных статей [1–3]. Для создания сенсорных структур на карбиде кремния, в особенности для регистрации водорода, используется в основном традиционная платформа металл–оксид металла–SiC, в которой полевой эффект регулируется воздействием внешней среды (например, водорода), активируемым химическими процессами на каталитически активном металлическом электроде. Несмотря на достигнутые успехи в создании карбидокремниевых сенсоров на полевом эффекте, расширение области возможного применения этих детекторов выявляет ряд серьезных ограничений и недостатков многослойных структур. Повышенные температуры детектируемого газа и его концентрации могут вызывать нарушение качества межфазных границ (интерфейса) между функциональными слоями и под-

ложкой SiC, а также изменять структурное состояние этих слоев, что в конечном итоге ведет к деградации работоспособности детектора.

Оптимизация методов нанесения функциональных слоев или применение более эффективных технологий нанесения (например, импульсного лазерного осаждения) позволяет в ряде случаев повысить стабильность тонкопленочной сенсорной структуры при длительной работе в осложненных условиях [4]. Однако проблема поиска новых оригинальных структур, обеспечивающих длительную работу сенсора на подложке SiC, остается вполне актуальной. Очевидно, что функциональный слой, создаваемый ионно-имплантационной обработкой подложки SiC, не обладает явно выраженной межфазной границей, которая может подвергаться разрушению при длительной эксплуатации датчика. Однако даже в случае высоких доз имплантации ионов платины такая структура характеризуется низкой каталитической активностью поверхности, что может негативно влиять на чувствительность и быстроту реакции на водород [5]. Для активирования поверхностных процессов в представленной работе проводилось дополнительное осаждение тонкой пленки Pt на ионно-имплантированную подложку SiC и проводилось сравнительное исследование электрофизических свойств и структуры ионно-имплантированных и тонкопленочных структур в водородосодержащей газовой среде. Исследования созданных образцов проводились как сразу после формирования газосенсорной структуры, так и после достаточно длительного испытания этих структур в осложненных условиях. Изучены механизмы, определяющие газосенсорные свойства ионно-легированных слоев.

[†] E-mail: vyfominskij@mephi.ru

2. Методика эксперимента

Для создания структур Pt/SiC (пленка Pt на подложке SiC), Pt⁺/SiC (SiC подложка с ионно-имплантированным слоем), а также Pt/Pt⁺/SiC (пленка Pt на ионно-имплантированном слое) использовались пластины электронного 6H-SiC без эпитаксиального слоя (производство ООО „Полупроводниковые кристаллы“). Значение удельного сопротивления исходных кристаллов по паспортным данным лежало в интервале $\rho = 0.03\text{--}0.2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Толщина пластин была в интервале 350–450 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 $\sim 900^\circ\text{C}$ в течение 15 мин для получения омического контакта. Для защиты от окисления на этот контакт наносилась пленка платины.

Газосенсорные структуры формировались комбинированным методом, позволяющим имплантировать и осаждать платину из одного плазменного факела, образующегося при лазерном облучении мишени Pt [5–7]. Имплантация ионов платины проводилась при комнатной температуре („холодная“ имплантация) и при 500°C („горячая“ имплантация) с полированной стороны пластины через экран с отверстием диаметром 3 мм. Пленка Pt толщиной 50 нм осаждалась при комнатной температуре подложки.

Для формирования ионного пучка импульсная лазерная плазма из мишени Pt направлялась на подложку 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 $\sim 10 \text{ нс}$. Во время движения плазмы от мишени к подложке к держателю мишени подключался высоковольтный импульс положительной полярности. Амплитуда импульса составляла 50 кВ, длительность $\sim 10 \text{ мкс}$. Высоковольтный импульс включался через 2 мкс после лазерного импульса, что обеспечивало эффективное ускорение двухзарядных ионов из лазерной плазмы до энергии $\sim 100 \text{ кэВ}$. Доза ионной имплантации составляла $10^{15}\text{--}10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) созданных структур использовались графитовые контакты в виде иглы, прижатой к сформированной на поверхности SiC газочувствительной области, и диска диаметром 0.5 см с тыловой стороны подложки. При измерении ВАХ на образец подавался пилообразный сигнал амплитудой до 5 В при помощи генератора сигналов специальной формы Г6-28. Показания напряжений с токового сопротивления R_H (10^2 , 10^3 Ом) фиксировались цифровым запоминающим осциллографом Velleman PSC500A. Измерения ВАХ проводились на воздухе лабораторной влажности, а также в смеси воздуха и водорода (2%). Температура подложки при

измерениях поддерживалась равной комнатной, а также повышалась до 500°C . Исследования ВАХ проводились как через относительно короткий интервал времени (1–2 дня) после изготовления образцов, так и после длительного испытания (более 1 недели), которое заключалось в многократном нагреве до 500°C и охлаждении (термоциклировании) образцов в водородосодержащей среде.

Исследование химического состояния ионно-имплантированных слоев проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на спектрометре XSAM-800 (энергия фотонов 1253.4 эВ) в сочетании с ионным травлением. Измерения РФС спектров проводились как на поверхности образцов, так и после распыления поверхности ионами аргона в течение заданного времени. Топография поверхности созданных структур на различных этапах тестирования исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Carl Zeiss EVO 50).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Химическое состояние ионно-легированных слоев

Результаты РФС исследования карбидокремниевой подложки, подвергнутой холодной и горячей имплантации ионов платины, представлены на рис. 1 и 2. При анализе спектров отдельных химических элементов в системе Pt–SiC учитывалось, что энергия связи электронов Pt $4f_{7/2}$ в металлической платине составляет 70.9 эВ. Формирование соединения Pt₂Si вызывает увеличение энергии связи этих электронов на 1.2 эВ, а образование соединения PtSi — на 1.9 эВ. В карбиде кремния энергия связи Si $2p$ электронов составляет 100 эВ, а C $1s$ электронов — 283 эВ.

На поверхности имплантированных образцов находилась тонкий слой углеводородных загрязнений. На это указывала форма спектров C $1s$, в которых обнаружен сигнал в области энергий связи $\sim 284.5 \text{ эВ}$. При этом в случае „горячей“ имплантации загрязнение поверхности протекало в меньшей степени, чем в случае „холодной“ имплантации. Также на поверхности подложки формировался тонкий слой оксида кремния. На это указывала асимметричная форма спектра Si $2p$ с уширением в область больших энергий связи. Энергия связи электронов Si $2p$ в SiO₂ составляет 103 эВ. Температура имплантации не оказывала существенного влияния на окислительные процессы на поверхности подложки.

Анализ РФС спектров платины показал, что параметры линии Pt $4f_{7/2}$ совпадали с параметрами этой линии в силициде платины PtSi. При этом температура обработки и глубина залегания слоя не оказывали заметного влияния на параметры РФС спектра платины.

Исследования термически активированных твердофазных реакций в системе „пленка Pt–подложка Si“ показали [8], что при нагреве такой системы выше 200°C

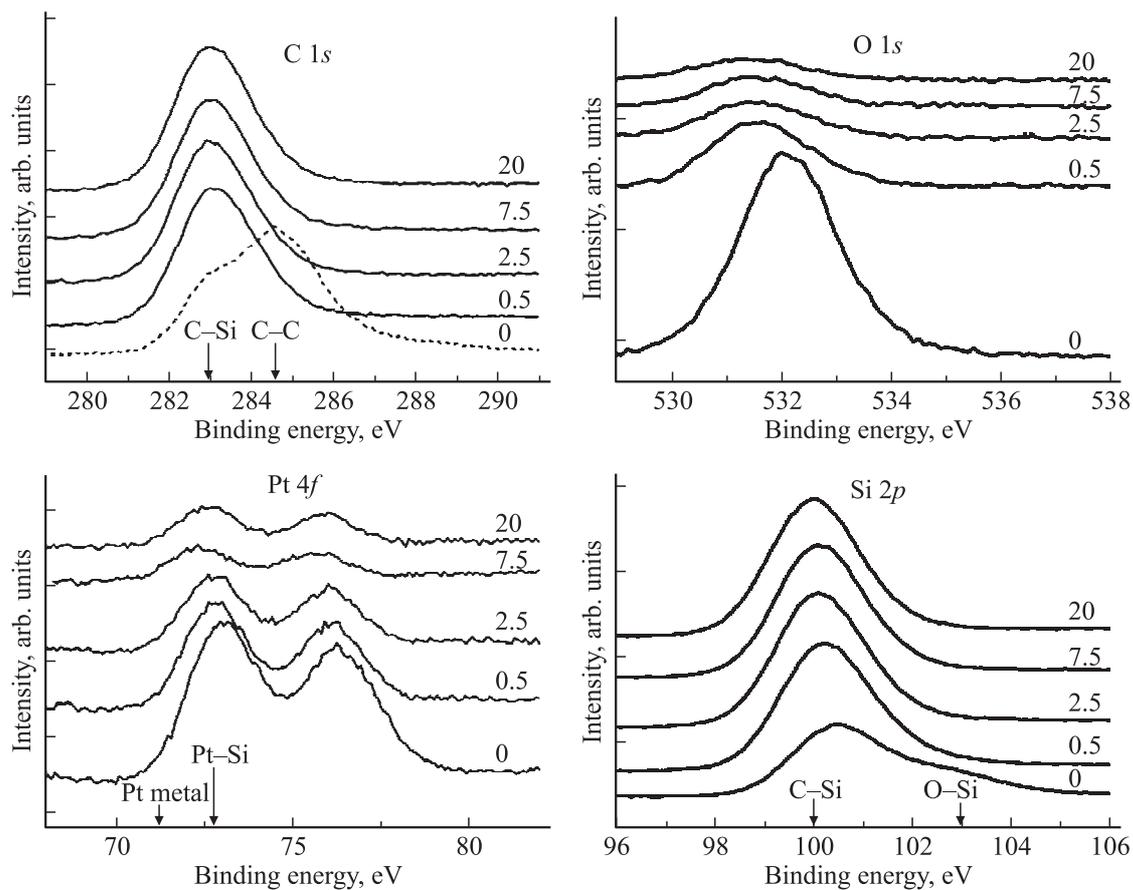


Рис. 1. РФС спектры элементов в слое, сформированном „холодной“ низкодозовой имплантацией платины в карбид кремния. Спектры измерены через указанные на кривых интервалы времени ионного распыления поверхности образца.

обычно образуется двухфазная пленка, содержащая фазы Pt_2Si и $PtSi$. Энергия активации твердофазной реакции образования Pt_2Si составляет 1.3 эВ, а $PtSi$ 1.5 эВ. Для получения однофазной пленки $PtSi$ требовались дополнительные процессы, включающие удаление избытка платины и последующий вакуумный отжиг. В случае нагрева тонкопленочной структуры „пленка Pt-подложка SiC“ твердофазная реакция явно наблюдалась при температурах равных и выше 600°C [9]. При этом энергия связи линии $Pt 4f_{7/2}$ увеличивалась примерно на 0.5 эВ, что связывалось с образованием соединения Pt_3Si в поверхностном слое. В более глубоких слоях, согласно данным измерения энергии связи $Pt 4f_{7/2}$ формировались соединения Pt_2Si и $PtSi$. Однако следует отметить, что в исходной системе Pt/SiC линия $Pt 4f_{7/2}$ смещалась в сторону больших энергий связи не только после нагрева, но и после длительного ионного травления, когда в спектре РФС наряду с сигналом от платины появлялся сигнал от подложки SiC. Авторы [9] связывали этот эффект с ионным перемешиванием пленки Pt с подложкой SiC.

Если учесть, что при низкотемпературной имплантации малых и средних доз ионов, как правило, формируются пересыщенные твердые растворы [10], то обнаруженное состояние атомов Pt с энергией связи для

электронов $Pt 4f_{7/2}$, равной 72.8 эВ 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]. Формирование в объеме SiC преципитатов со структурой, характерной для силицида $PtSi$, представляется маловероятным.

Проведенные РФЭС исследования не позволили выявить явных различий не только в химическом состоянии элементов при „холодной“ и „горячей“ ионной имплантации, но и в глубинном распределении внедренной платины. На рис. 3, *a, b* показаны измеренные по спектрам РФС зависимости концентрации Pt в подложке SiC от времени ионного распыления для малой дозы холодной и горячей имплантации. Скорость распыления составляла примерно 1 нм/мин. Качественное и количественное совпадение профилей указывало на относительно слабое влияние радиационно-стимулированной диффузии на формирование глубинного распределения платины, а также и фазового состава ионно-имплантированного слоя при повышенной температуре имплантации. Согласно РФС исследованиям максимальная концентрация внедренных атомов Pt

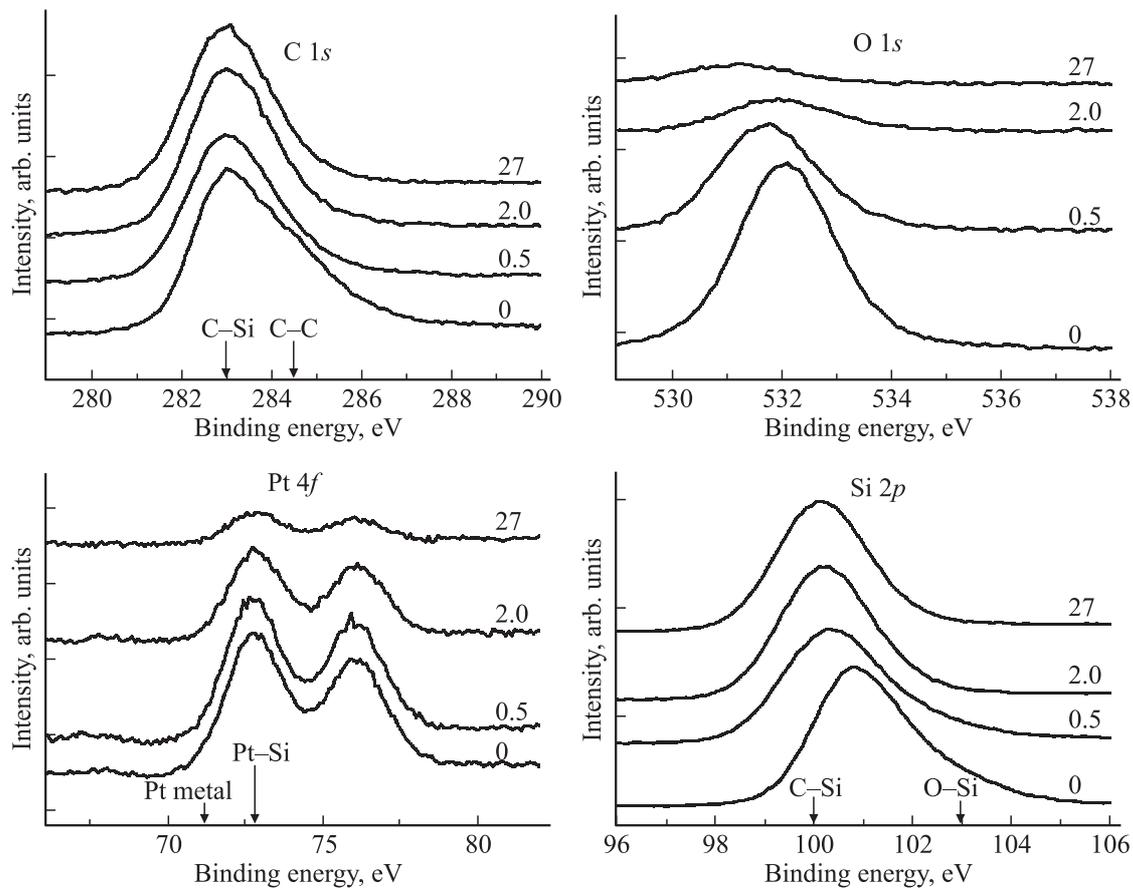


Рис. 2. РФС спектры элементов в слое, сформированном „горячей“ низкодозовой имплантацией платины в карбид кремния. Спектры измерены через указанные на кривых интервалы времени ионного распыления поверхности образца.

возрастала от 0.5 до 5% при повышении дозы имплантации. Несмотря на превышение предела равновесной растворимости Pt в SiC, после „горячей“ имплантации металлические кластеры Pt не были обнаружены. Глубина ионно-легированного слоя превышала 40 нм.

Следует отметить, что при имплантации платины из импульсной лазерной плазмы возможно перемешивание очень тонкой пленки Pt (формируется из нейтральной компоненты лазерного факела) с подложкой и образование тонкого слоя силицида платины. Этот эффект явно проявляется при имплантации относительно больших доз ионов Pt [5]. Методика РФС не позволила выявить различие химического состояния атомов Pt на поверхности структуры Pt⁺/SiC и в ее более глубоких слоях.

3.2. Электрофизические характеристики структур

Для выявления особенностей влияния дозы „горячей“ имплантации платины на свойства структур Pt/Pt⁺/SiC предварительно проводились измерения статических ВАХ при комнатной температуре на воздухе. Последовательно соединенное со структурой нагрузочное сопротивление, с которого снимался сигнал напряжения, составляло 1 кОм. На рис. 4, *a-d* представлены ВАХ

для структур Pt/Pt⁺/SiC, полученных при различных дозах имплантации платины, и тонкопленочной структуры Pt/SiC.

Видно, что все структуры имеют ВАХ диодного типа, причем большие токи наблюдаются при положительном знаке напряжения на Pt электроде. У ионно-легированных структур обратная ветвь ВАХ заметно выше по токам, чем у структуры Pt/SiC, а прямая более пологая. Это, вероятно, обусловлено внедрением атомов Pt в глубокие слои SiC кристалла и соответственно изменением условий токопрохождения в этих слоях. Обработка полученных результатов по модели, описанной в [11], показала, что необходимо учитывать возможность формирования тонкого оксидного слоя в сформированных структурах.

Для получения параметров структур из опытных диодных характеристик использовался наиболее общий модельный вид зависимости тока I от напряжения U на структуре [12]:

$$I = I_0 \left\{ \exp \frac{e(U - IR_s)}{\eta kT} - \exp \frac{-e(U - IR_s)}{kT} \left(1 - \frac{1}{\eta} \right) \right\}, \quad (1)$$

где I_0 — ток носителей заряда через границу металл-полупроводник при $U = 0$, η — коэффициент идеаль-

Таблица 1. Электрофизические параметры структур Pt/SiC и Pt/Pt⁺/SiC при комнатной температуре

Параметры	Тип структуры			
	Pt/SiC	Pt/Pt ⁺ (10 ¹⁶ см ⁻²)/SiC	Pt/Pt ⁺ (4 · 10 ¹⁵ см ⁻²)/SiC	Pt/Pt ⁺ (10 ¹⁵ см ⁻²)/SiC
I_0 , А (по наклону)	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(3.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$
η_r	2	3.8	4.6	3.9
Φ , эВ	0.72	0.72	0.75	0.67
I_0 , А (из линейного участка ВАХ при разных η)	$\eta = 1$	$0.4 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	10^{-8}
	$\eta = \eta_r$	$0.8 \cdot 10^{-7}$	$6.7 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-8}$
R , Ом (на линейном участке ВАХ)	$6 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^5$

ности, k — постоянная Больцмана, T — температура, R_s — последовательно соединенное с барьером сопротивление структуры, e — заряд электрона.

Из графика $\lg I \rightarrow U$, построенного по экспериментальным значениям, на линейном участке, где $U \gg IR_s$, $U \gg \eta kT$ можно определить значения η по наклону кривой (табл. 1) ($kT = 0.025$ эВ), согласно выражению (1), а по пересечению с осью токов при $U = 0$ значение $\lg I_0$.

Наличие линейного участка на графике ($\lg I \rightarrow U$) указывало на относительно малую величину сопротивления R_s , т.е. в соответствующей этому участку области U падение напряжения происходило в основном на барьере. При малом напряжении на барьере ($U - R_s I \ll \eta kT$) из (1) имеем при $R_s \ll kT/I_0$

$$I = I_0 \frac{U}{kT}, \tag{2}$$

а при замене второго члена в фигурных скобках выражения (1) на единицу получаем

$$I = I_0 \frac{U}{\eta kT}. \tag{3}$$

Из экспериментальных ВАХ на линейном участке при малых U можем получить значения R_0 ($R_0 = U/I$), также представленные в табл. 1. По этим значениям R_0 можно, согласно (2) или (3), определить I_0 с учетом тех значений η_r , которые были получены из анализа ($\lg I \rightarrow U$) при относительно больших напряжениях. В табл. 1 представлены значения I_0 , рассчитанные при $\eta = 1$ и $\eta = \eta_r$ по формуле

$$I = \frac{\eta kT}{R_0}. \tag{4}$$

С другой стороны, если длина свободного пробега электронов больше размера области объемного заряда барьера Шоттки, то применима диодная теория [13] и для I_0 справедливо выражение

$$I_0 = S j_0 \equiv SAT^2 \exp(-\Phi/kT), \tag{5}$$

где S — площадь контакта, Φ — высота потенциального барьера со стороны металла. Эффективная постоянная Ричардсона A определяется выражением $A = ek^2m/\hbar^4$ (\hbar — постоянная Планка); она составляет $100 \text{ A}/(\text{см} \cdot \text{град})^2$ при эффективной массе $m = 0.7m_0$ (m_0 — масса свободного электрона).

Если известна из опыта величина I_0 , то высота потенциального барьера со стороны металла определяется из (5) в виде

$$\Phi = kT \ln \frac{AI^2S}{I_0}. \tag{6}$$

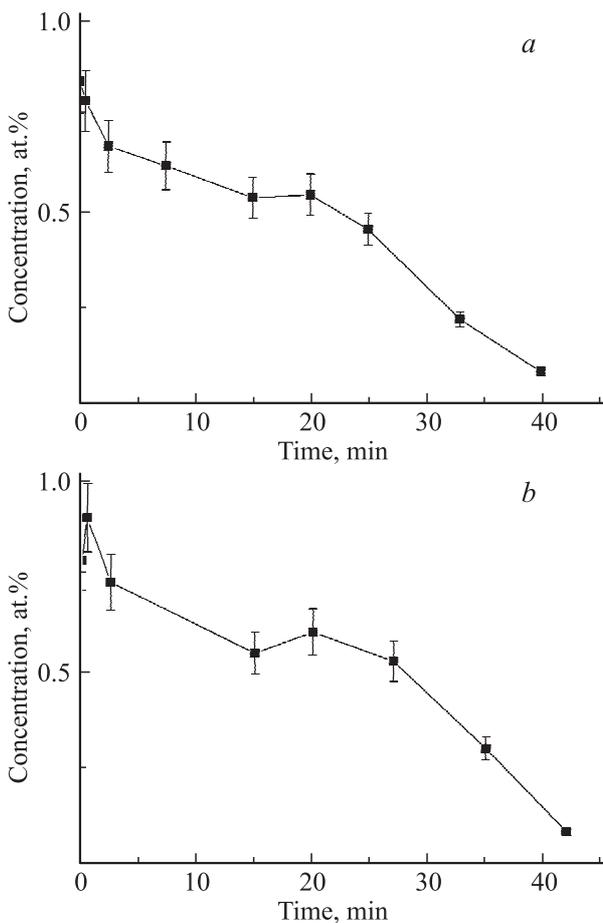


Рис. 3. Изменение концентрации платины в слоях Pt⁺/SiC, сформированных „холодной“ (а) и „горячей“ (b) низкодозовой имплантацией, при увеличении времени ионного распыления образцов при РФС анализе.

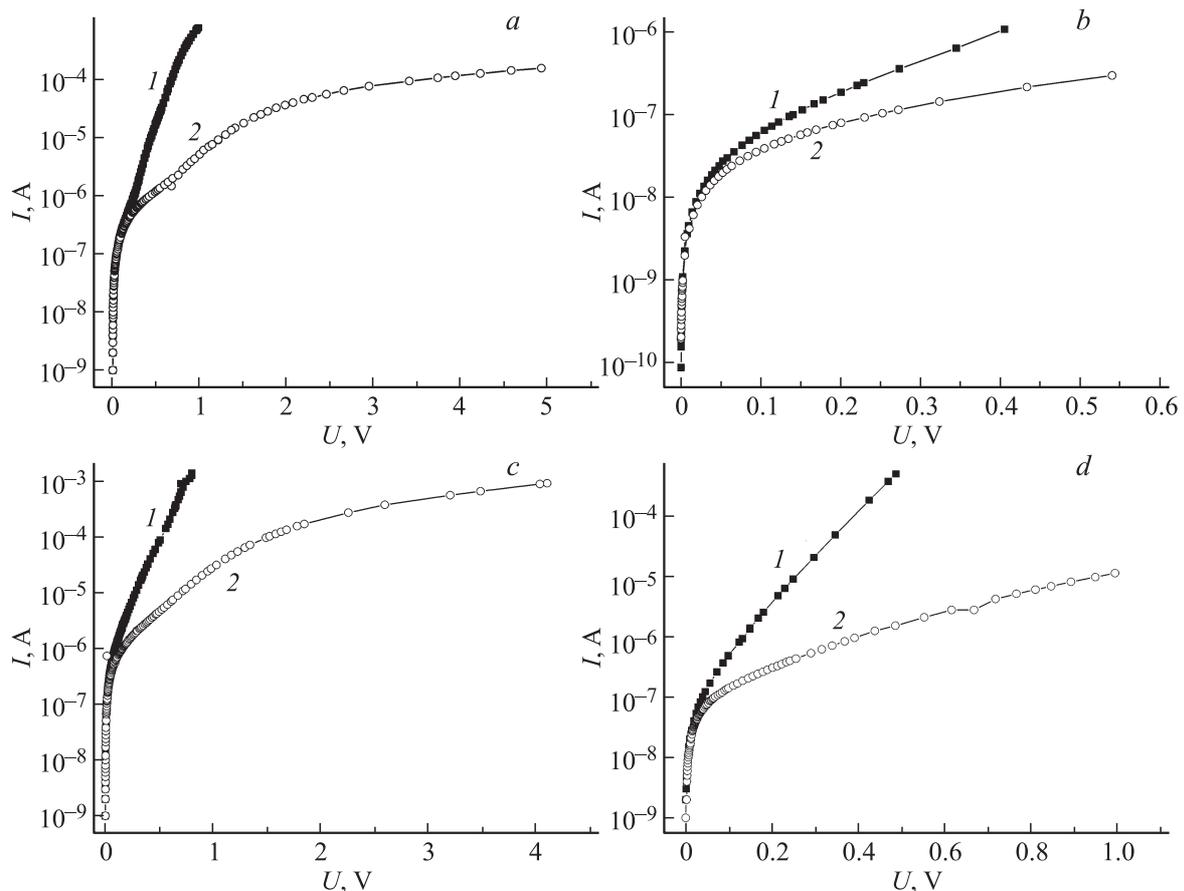


Рис. 4. Прямые (1) и обратные (2) ветви ВАХ для структур Pt/Pt⁺/SiC при дозе имплантации 10^{16} (a), $4 \cdot 10^{15}$ (b) и 10^{15} см⁻² (c) и для структуры Pt/SiC (d), измеренные на воздухе при комнатной температуре.

Используя опытные значения I_0 (табл. 1) и значения площади $S \approx \pi 10^{-2}$ см², получим из (6) значения Φ , представленные в табл. 1. Значения Φ близки друг другу, что определяется, скорее всего, наличием поверхностных состояний [13]. В зависимости Φ от дозы прослеживается немонотонность, которая еще более явно видна в дозовой зависимости токов I_0 : при дозе $4 \cdot 10^{15}$ см⁻² наименьшее значение тока $\sim (3.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$ А, соответственно, наибольшее значение $\Phi \approx 0.75$ эВ. Интересно отметить, что значения I_0 и Φ для тонкопленочной структуры Pt/SiC близки таковым для структуры Pt/Pt⁺/SiC, т. е., концентрации и энергии поверхностных состояний на границе металл-полупроводник оказываются сопоставимы. Однако, судя по различию величин коэффициентов идеальности η_r , зависимость токопрохождения от дозы имеется: в случае имплантации и осаждения пленки Pt отклонение от характеристики идеального барьера Шоттки, для которого $\eta = 1$, больше, чем в случае одностадийного осаждения пленки Pt. В этом факте можно усмотреть влияние на ВАХ имплантированной платины, концентрация которой на хвосте распределения (см. рис. 3) может при наличии акцепторного состояния Pt в SiC быть достаточной для образования высокоомной легированной области. Кроме того, возможно влияние тонкого поверхностного слоя

силицида платины. Тем более удивительно, что при создании такой сложной слоистой структуры ее ВАХ подчиняется в прямом направлении функциональной зависимости вида (1) с соответствующими коэффициентами идеальности τ_r .

Существование коэффициента $\eta > 1$ в [11] связывается с падением части внешнего напряжения на тонкой туннельно-прозрачной для электронов пленке изолятора $U_i = U(1 - 1/\eta_r)$ при доле напряжения на слое объемного заряда $U_d = U/\eta_r$. При $\eta_r = 2U = 1$ В $U_i = 0.5$ В, что при толщине пленки 5 нм соответствует полю напряженности $\sim 10^6$ В/см, что меньше атомных полей ($\sim 10^8$ В/см) [13].

Из сравнения значений I_0 , полученных из наклона при больших напряжениях, и I_0 из наклона при малых напряжениях видно, что эти токи лучше совпадают между собой при $\eta_r > 1$ в случае имплантации доз 10^{15} и $4 \cdot 10^{15}$ см⁻², а в случае имплантации до дозы 10^{16} см⁻² при $\eta = 1$. Таким образом, в образце, имплантированном до дозы 10^{16} см⁻², в соответствии с допущениями, в которых получены выражения (2) и (3), и замечанием о падении напряжения, проявилось формирование оксидного подслоя или иного по природе высокоомного слоя, например, сильно легированной платиной области SiC при акцепторных свойствах платины.

Таблица 2. Величины измеренных емкостей (C) различных образцов, а также рассчитанные из них ширины областей перехода (d)

Тип образца	Емкость C , см	d , нм
Pt/SiC	$1.3 \cdot 10^4$	24 ± 2
Pt/Pt ⁺ (10^{16} см ⁻²)/SiC	$0.58 \cdot 10^4$	55 ± 5
Pt/Pt ⁺ ($4 \cdot 10^{15}$ см ⁻²)/SiC	$0.5 \cdot 10^4$	61 ± 6
Pt/Pt ⁺ (10^{15} см ⁻²)/SiC	$0.58 \cdot 10^4$	55 ± 5

Таблица 3. Коэффициенты идеальности (η_{500}) и изменения основных характеристик (высоты потенциального барьера Φ , последовательного сопротивления R_s , тока I при $U = 4$ В и напряжения U при $I_0 = 1$ мА) при прямом смещении для различных газосенсорных структур при напуске 2% водорода при 500°C

Тип структуры	η_{500}	$\Delta\Phi$, эВ	ΔR_s , Ом	$\Delta I/I_0$	ΔU , В
Pt/SiC	4.4	0.036	~ 110	0.47	0.28
Pt/Pt ⁺ (10^{15} см ⁻²)/SiC	4.5	0.167	~ 1500	2.62	2.35
Pt/Pt ⁺ ($4 \cdot 10^{15}$ см ⁻²)/SiC	4.2	~ 0	~ 220	0.19	0.12
Pt/Pt ⁺ (10^{16} см ⁻²)/SiC	4.2	0.014	~ 190	0.36	0.26

При имплантации с дозой $4 \cdot 10^{15}$ см⁻² образовалась структура с наименьшей емкостью, соответственно наибольшей протяженности области объемного заряда (ООЗ) $d \approx 61$ нм (табл. 2). Без использования имплантации формировалась ООЗ с наименьшей протяженностью ($d \approx 24$ нм), что указывало на более резкую границу между слоем осажденной Pt и кристаллом SiC. Очевидно, это отражается и в величине коэффициента идеальности η_r для структуры Pt/SiC: он получается ближе всего к значениям идеального барьера Шоттки.

Оценка величины d проводилась по формуле плоского конденсатора ($d = (\varepsilon/4\pi)(S/C)$) при значении диэлектрической проницаемости $\varepsilon \approx 10$. Применение этой формулы оправдано, так как диаметр верхнего контакта платины ~ 0.2 см гораздо больше d и рассеяние электрического поля незначительно. Измерения емкости проводили при нулевом постоянном смещении, при амплитуде внешнего переменного гармонического сигнала 20 мВ, на частоте 10^3 Гц в области линейности амплитуды емкостной составляющей по частоте. Общий сигнал снимался с нагрузочного сопротивления 10^3 Ом, амплитуды емкостной и активной составляющих определялись из параметров фигуры Лиссажу.

В табл. 1 приведены сводные данные, определенные из электрофизических исследований параметров структур Pt/Pt⁺/SiC и Pt/SiC. Значения I_0 и η определялись с применением модели как из линейных участков ВАХ в осях $\lg I-U$, так и из линейных участков ВАХ при малых величинах U для различных η . Можно видеть, что модель применима с хорошим согласованием по необходимым условиям для ВАХ структур, полученных

осаждением платины на SiC ($\eta_r = 2$, $I_0 \approx 10^{-7}$ А), а для остальных образцов применение модели достаточно проблематично из-за больших значений η_r , однако формально функционально их ВАХ следуют закономерностям (1) с такими же значениями η_r .

При повышении температуры измерения ВАХ до 500°C значения η_{500} в функциональных зависимостях тока от напряжения (1) при прямом смещении становились еще больше (табл. 3), что говорит о еще большем отклонении условий протекания от тех, что соответствуют идеальному барьеру Шоттки. Характерно, что значения коэффициента идеальности η_{500} , становясь большими, чем при комнатной температуре, достигают одинаковых значений независимо от величины дозы. Исключение составляет результат для дозы $4 \cdot 10^{15}$ см⁻², так как для нее значение коэффициента идеальности несколько убывает с повышением температуры, приближаясь к значениям, характерным для остальных доз.

3.3. Газосенсорные свойства структур

Установлено, что после длительных испытаний сенсорные свойства структур Pt/SiC существенно ухудшались, и нарушалась воспроизводимость результатов измерений. Также наблюдалась неоднозначность сигнала при отсутствии дополнительных, кроме напряжения, воздействий на структуру. Так, при высокой температуре сигнал мог при постоянном напряжении ~ 1 В периодически увеличиваться с 10 до 320 мкА и возвращаться к начальному значению.

Возможной причиной изменения ВАХ структуры Pt/SiC можно считать изменения в ее строении при термоциклировании. СЭМ исследования показали, что сплошная пленка платины, сформированная импульсным лазерным осаждением, трансформировалась после испытаний в сетку из субмикронных кластеров Pt (рис. 5, а, б). Причина данного явления могла заключаться в распаде на кластеры однородной пленки из-за нарушения устойчивости системы пленка-подложка [14]. Термоциклирование в условиях химического воздействия внешней 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 вызвать заметные изменения морфологии пленки под влиянием термодинамического фактора. При этом площадь контакта пленки Pt на ионно-имплантированном SiC с подложкой заметно больше из-за относительно большой площади подложки, покрытой пленкой платины (рис. 5, в), что указывало на некоторое улучшенное сцепление пленки Pt с ионно-легированным слоем по сравнению с чистым SiC.

Нестабильность функционирования структур с островковой пленкой Pt может быть вызвана не только „отравлением“ структур водородом (т.е. необратимыми изменениями в строении структуры), но и перемещением внешнего контакта по поверхности образца вслед-

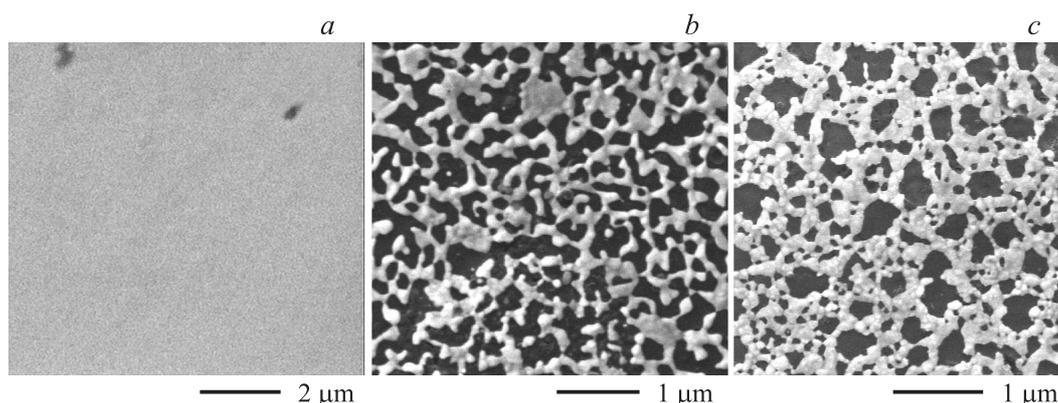


Рис. 5. СЭМ изображения поверхности структур Pt/SiC после осаждения пленки платины (а) и после длительного тестирования в условиях термоциклирования (б), а также поверхности структуры Pt/Pt⁺/SiC после термоциклирования (с).

ствии плохо контролируемых термических колебаний. В частности, внешний к Pt контакт из графита может из-за тепловых деформаций перемещаться из областей с малым поверхностным гальваническим контактом, где эквипотенциальная поверхность имеет небольшие размеры, в области, где совокупность островков платины имеет большую площадь. Однако последующие измерения показали, что имеющая место нестабильность токов связана скорее с физическими процессами при образовании островков.

Большую чувствительность к водороду и наиболее стабильные характеристики проявили образцы, полученные комбинированным методом с дозой имплантации 10^{15} см^{-2} (рис. 6). Относительное увеличение тока в смеси водорода с воздухом достигало 2.6 при напряжении 4 В. Ионно-имплантированные структуры Pt⁺/SiC проявляли более слабую реакцию на водород, чем двух-

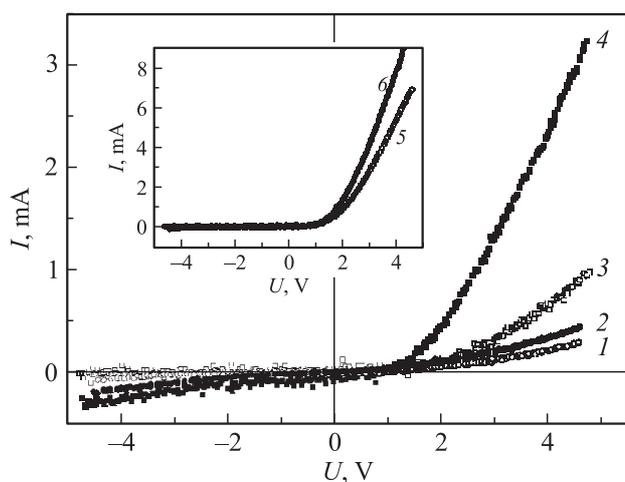


Рис. 6. ВАХ для образцов Pt⁺(10^{15} см^{-2})/SiC (1, 2) и Pt/Pt⁺(10^{15} см^{-2})/SiC (3, 4), измеренные на воздухе (1, 3) и в смеси воздуха с водородом при 500 °С (2, 4). ВАХ для образца Pt/SiC измерены на воздухе (5) и в смеси воздуха с водородом при 500 °С сразу после изготовления (6).

слойные структуры Pt/Pt⁺/SiC (рис. 6). При этом частичное разрушение сплошной пленки Pt при длительных испытаниях не нарушило функциональность структуры Pt/Pt⁺/SiC, что указывало на сложный механизм влияния имплантированной платины как на формирование электрических полей (эквипотенциальных поверхностей) в полупроводниковой структуре, так и на эффективность каталитических процессов с участием Pt.

На вставке рис. 6 представлены ВАХ, измеренные для структуры Pt/SiC на воздухе и в водородосодержащей смеси. Из графика видно, что сразу после изготовления эта структура сохраняла диодность даже при температуре 500 °С и относительно высоких напряжениях смещения. Относительное увеличение тока $\Delta I/I(0)$ в присутствии водорода достигало 30%, причем абсолютная величина изменения тока росла с увеличением напряжения смещения и при 4 В составляла $\sim 2 \text{ мА}$. Однако после длительных испытаний, как сообщалось выше, воспроизводимость ВАХ для этих образцов нарушалась.

Можно предположить, что образование силицида платины и оксида кремния в тонком поверхностном слое ионно-имплантированной подложки SiC при работе датчика при высоких температурах мешало проникновению атомов водорода во внутренние области, где эти атомы могли бы влиять на барьерные и резистивные характеристики. Внешний слой каталитически активной платины, очевидно, улучшал эти характеристики и снижал негативное действие силицида, обеспечивая распад молекулярного водорода на атомы еще на границе между осажденной пленкой Pt и имплантированной областью. Также пленка осажденной Pt области могла стать причиной реализации более резкого потенциального барьера.

Таким образом, в реакции структуры Pt/Pt⁺/SiC на водород могут проявиться следующие механизмы. На поверхности каталитического металла происходит разложение молекулярного водорода на атомарный. Атомарный водород проникает в карбид кремния и изменяет, поляризуясь под действием электрического поля объемного заряда, высоту потенциального барьера. Помимо

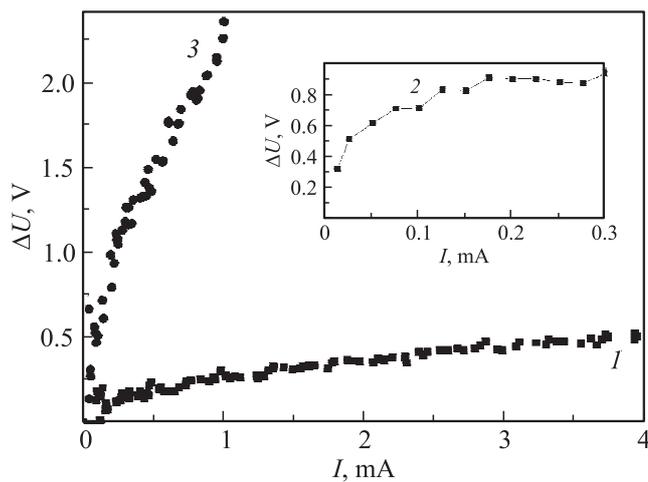


Рис. 7. Токовые зависимости разности напряжений до и после подачи водорода для образцов Pt/SiC (1), Pt⁺(10¹⁵ см⁻²)/SiC (2) и Pt/Pt⁺(10¹⁵ см⁻²)/SiC (3) при 500°С, измеренные в прямом направлении.

этого водород изменяет сопротивление высокоомного слоя при захвате (с ионизацией) атомарного водорода акцепторными состояниями атомов Pt. О наличии двойного эффекта, состоящего в изменении высоты потенциального барьера и сопротивления последовательно соединенного высокоомного слоя, говорит вид токовой зависимости разности напряжений (ΔU), определенной из ВАХ до и после подачи водорода (рис. 7).

Видно наличие линейных участков в зависимости $\Delta U(I)$. При этом линейные участки пересекают ось напряжений при $\Delta U \neq 0$, что соответствует зависимости

$$\Delta U = \eta \Delta \Phi + I_A \Delta R_s, \quad (7)$$

где $\Delta \Phi$ — изменение высоты потенциального барьера при введении водорода в область объемного заряда, ΔR_s — изменение под действием водорода последовательно соединенного сопротивления R_s . Выражение (7) получается из выражений (1) и (5) для области токов $I \gg I_0$.

В табл. 3 даны определенные из эксперимента с использованием соотношения (7) значения изменений $\Delta \Phi$ и ΔR_s под действием водорода. При определении $\Delta \Phi$ использованы значения коэффициентов идеальности η_{500} определенные для $T = 500^\circ\text{C}$. Из данных рис. 7 видно, насколько величина отклика (изменение ΔU) для структур с имплантацией Pt превышает таковую для структур без имплантации при одинаковых значениях тока. Связано это как с большим изменением под действием водорода высоты потенциального барьера $\Delta \Phi$, так и величины ΔR_s в структурах с имплантацией (табл. 3).

Несмотря на относительно большие значения коэффициента идеальности, что говорит о сильном отличии условий токопрохождения от таковых в идеальном барьере Шоттки, величины изменений параметров пред-

ставленные в табл. 3, находятся в физически разумных пределах для прямого смещения. Для обратно смещенных структур из-за влияния на процессы токопрохождения рекомбинационно-генерационных процессов и, возможно, туннельного механизма ВАХ не имеет участка насыщения по току, по изменению которого при воздействии водорода можно было бы определить изменение высоты потенциального барьера $\Delta \Phi$. Однако, очевидно, что обратная ветвь ВАХ из-за того, что она более пологая и соответствует меньшим значениям токов (рис. 7), в режиме генератора тока может иметь значения ΔU , сравнимые с таковыми для прямой ветви при подаче водорода. При этом положение рабочей точки по току соответствует меньшим потокам электронов, т.е. этот режим соответствует большему энергосбережению, чем прямое направление при нахождении сенсора в режиме ожидания.

Внедрение атомов Pt при имплантации в концентрации, превышающей предел растворимости при соответствующих температурах, создает внутренние напряжения в кристалле 6H-SiC. Эти напряжения частично могут сниматься за счет перемещения атомов матрицы в междоузлия, на поверхность, на границу раздела. При повышении температуры этот процесс снятия напряжений с перемещением атомов может усиливаться за счет увеличения энергии решетки, при понижении температуры — понижаться. Если уменьшение механических напряжений происходит за счет удаления на поверхность атомов основного вещества полупроводника Si и C, то можно представить образование соединений Si с Pt с допустимым типом решетки и минимальными внутренними напряжениями, которые при дальнейшем термоциклировании в процессе работы структуры в интервале применяемых температур больше не изменяются, т.е. образуется термоустойчивая по расположению атомов и, как следствие, термоустойчивая по параметрам механизмов протекания тока в заданном диапазоне температур термоциклирования структура.

Из данных табл. 3 видно, что для структур с имплантацией Pt изменения сопротивления структуры под действием водорода больше, чем в образцах без имплантации. Это подтверждает предположение о возникновении высокоомных областей на „хвосте“ профиля концентрации Pt, а также о возможном механизме действия водорода на них при соответствующей электрической активности. Для структуры, полученной комбинированным методом с дозой имплантации 10¹⁵ см⁻², видно, что кроме изменения сопротивления структуры существенным оказалось также уменьшение потенциального барьера структуры. Изменение проходило, вероятнее всего, по известному механизму для МДП структур, а именно из-за образования дипольных областей на границе между металлом и полупроводником. Проявление данных процессов зависит от дозы имплантации, и для его эффективного использования необходима оптимизация дозы, которая в проведенной серии экспериментов составила $\sim 10^{15}$ см⁻².

4. Заключение

Таким образом, изготовление полупроводниковых структур на карбиде кремния с предварительной высокоэнергетической имплантацией платины и последующим осаждением низкоэнергетического потока атомов Pt делает возможным создание водородочувствительных сенсоров, более надежных по воспроизводимости токовых откликов при высоких температурах (500°C) и с большей чувствительностью к водороду, чем традиционные сенсоры на основе тонкопленочной структуры Pt/SiC. Обусловлено это повышенной способностью противостоять разрушению каталитической пленки Pt на ионно-имплантированном слое при термоциклировании. Также наличие пленки Pt обеспечивает достаточно эффективную реализацию каталитических свойств поверхности сенсора по разложению водорода на атомы, поляризация которых во внутреннем поле структуры изменяет параметры механизмов протекания электронных потоков. Кроме того, важным для увеличения чувствительности по водороду, возможно, является образование при имплантации Pt в глубине SiC высокоомного слоя как самими атомами Pt, так и радиационными дефектами.

Обнаружена немонотонная зависимость чувствительности к водороду структуры Pt/Pt⁺/SiC от дозы предварительной „горячей“ имплантации Pt. Это указывает на наличие конкурирующих процессов во влиянии водорода на токопрохождение в этой структуре и открывает пути дальнейшей оптимизации процессов приготовления структур Pt/Pt⁺/SiC с целью получения предельно возможных величин чувствительности к водороду при повышенных температурах эксплуатации.

Список литературы

- [1] M. Andersson, R. Pearce, A.L. Spetz. *Sensors Actuators B*, **179**, 95 (2013).
- [2] A. Trinchi, S. Kandasamy, W. Wlodarski. *Sensors Actuators B*, **133**, 705 (2008).
- [3] M.T. Soo, K.Y. Cheong, A.F.M. Noor. *Sensors Actuators B*, **151**, 39 (2010).
- [4] A. Samman, S. Gebremariam, L. Rimai, X. Zhang, J. Hangan, G.W. Auner. *Sensors Actuators B*, **63**, 91 (2000).
- [5] В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, А.Г. Гнедовец, В.В. Зуев, М.В. Демин, В.В. Григорьев. *ФТП*, **45** (5), 694 (2011).
- [6] В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец, Г.А. Киселев. *ЖТФ*, **77** (11), 88 (2007).
- [7] В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, А.Г. Гнедовец, В.В. Зуев, М.В. Демин, В.В. ФТП, **44** (4), 556 (2010).
- [8] L. Shuang, Z. Zhiyong, N. Yonggong, C. Ai, Z. Huaiwu, Y. Jiade. *Vacuum*, **65**, 133 (2002).
- [9] I. Shalish, С.Е.М. de Oliveira, Y. Shapira, L. Burstein, M. Eizenberg. *J. Appl. Phys.*, **88** (10), 5724 (2000).
- [10] Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский. *Ионная и лазерная имплантация металлических материалов* (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [11] M. Sochacki, A. Kolendo, J. Szmidt, A. Werbovy. *Sol. St. Electro.*, **49**, 585 (2005).
- [12] А. Милс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [13] Г.Е. Пикус. *Основы теории полупроводниковых приборов* (М., Наука, 1965).
- [14] Д.Г. Громов, О.В. Пятилова, С.В. Булярский, А.Н. Белов, А.А. Раскин. *ФТГ*, **55** (3), 562 (2013).

Редактор Т.А. Полянская

On peculiarities of hydrogen detection by semiconductor structure obtained on 6H-SiC substrate by the combined method of ion implantation and deposition of platinum

V.V. Zuev, S.N. Grigoriev*, R.I. Romanov, V.Yu. Fominski

National Research Nuclear University „MEPhI“,
115409 Moscow, Russia

* Moscow State University of Technology „STANKIN“,
127005 Moscow, Russia

Abstract The results of a comparative study of the electrical properties of semiconductor gas-sensitive structures obtained by pulsed laser deposition of platinum, platinum ion implantation, as well as a combined method of implantation and deposition of platinum on the substrate *n*-6H-SiC are presented. Double-layer structure showed a strong response to hydrogen gas with more pronounced diode-like character of the current-voltage characteristics at high temperature (~ 500°C) than single-layer ion-implanted structures. Moreover, two-layer structure had more reproducible electro physical parameters during thermo cycling in hydrogen-containing environment than conventional thin film structures on the substrate SiC. The chemical state of the ion-implanted platinum atoms and the structure of the thin film layer after long term testing of SiC-based detectors in harsh environment were investigated. Possible mechanisms of platinum influence on the ion current flow through the implanted layer and its dependence on the composition of the surrounding gaseous medium are discussed.