

06;12

## Газочувствительность диодных структур на основе карбида кремния

© В.И. Филиппов<sup>1</sup>, П.А. Иванов<sup>2</sup>, В.Ф. Синянский<sup>1</sup>, А.А. Терентьев<sup>1</sup>, С.С. Якимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 17 ноября 1997 г.)

Исследовано изменение электрофизических характеристик Pt/6H-SiC структур при воздействии водорода. Обнаружено, что изменение величины напряжения смещения Pt/6H-SiC структуры при фиксированной емкости связано с концентрацией водорода уравнением Нернста. Отклик сенсора при 150°C составляет 39 mV на декаду изменения концентрации водорода. Получены изменения прямого и обратного токов и дифференциальных сопротивлений диодной структуры в атмосфере содержащей водород. Смещение вольт-фарадной характеристики в сторону отрицательных напряжений и уменьшение дифференциального сопротивления перехода вызваны уменьшением высоты потенциального барьера диода Шоттки в результате диссоциативной адсорбции водорода с образованием двойного заряженного слоя на границе металл-полупроводник. При рабочей температуре структуры около 150°C характеристики структур стабильны. Исследовано влияние температурного (500°C) отжига. Образование при этой температуре силицидов платины приводит к деградации газочувствительных свойств перехода металл-полупроводник.

### Введение

Полупроводниковые структуры (МДП конденсаторы, полевые транзисторы, диоды Шоттки) с электродами, изготовленными из каталитически активных металлов (металлов платиновой группы), используются в качестве первичных преобразователей в газовых сенсорах — приборах, регистрирующих изменение концентрации того или иного газа. В результате реакций, протекающих на трехфазной границе металл-газ-подзатворный слой, происходит изменение электрофизических характеристик структур: величины напряжения плоских зон, порогового напряжения, прямого и обратного токов [1]. Изменение любой из перечисленных характеристик, соотношенное с изменением концентрации исследуемого газа, может рассматриваться как сигнал сенсора. В зависимости от структуры активного электрода, материала подзатворного слоя и, наконец, рабочей температуры газовые сенсоры имеют чувствительность к водороду, газам с полярными молекулами (моноокись углерода, аммиак, пары воды), насыщенным углеводородам, фтору [2,3]. Для повышения рабочей температуры сенсора, что весьма важно в ряде практических применений (например, при диагностике отработанных газов двигателя), вместо кремния используют широкозонный полупроводник карбид кремния. Приборы, основанные на 6H-SiC, который имеет ширину запрещенной зоны около 3 eV, могут работать вплоть до 600° [4]. В работе [5] исследованы характеристики газового сенсора на основе структуры Pt/SiO<sub>2</sub>/SiO для диагностики водорода и содержащих водород газов. Отмечалось, что важным аспектом стабильной работы сенсора является качество слоя двуокиси кремния, выращенного на поверхности кремния.

Наличие ионов натрия в двуокиси кремния приводит к дрейфу сигнала сенсора [6] при взаимодействии с

водородом. Это явление, получившее название дрейфа, индуцированного водородом, усиливается с ростом температуры. Кроме того, в результате взаимодействия водорода с диэлектриком при повышенных температурах возможно образование неустойчивых химических связей типа Si-H, Si-OH, обуславливающих сложные физические явления в процессе старения [7]. В этой же работе отмечалась деградация Pt/SiO<sub>2</sub>/Si структуры при температурах 150°C, связанная с диффузией атомов платины в SiO<sub>2</sub> по вакансиям кислорода и образование слоя Pt<sub>2</sub>Si, смещающегося к границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>.

Отсутствие слоя окисла, или, иными словами, использование в качестве чувствительного элемента диода Шоттки, позволяет исключить влияние слоя окисла на работу структуры. В [8] рассмотрена работа газового сенсора на основе диодной структуры Pd/6H-SiC. Обнаружена чувствительность диода Шоттки Pd/SiC к водороду и углеводородам.

Использование в качестве материала затвора платины вместо палладия позволяет как избежать структурных изменений электрода, возникающих при циклическом воздействии водорода [9], так и уменьшить влияние кислорода на сигнал сенсора [10]. Целью данной работы является изучение действия водорода на электрофизические характеристики Pt/SiC диодов Шоттки и влияния температурного воздействия на стабильность этих характеристик.

### Методы исследования, приборы и оборудование

В качестве экспериментальных образцов в работе использовались кристаллы n-6H-SiC размером 4 × 4 mm<sup>2</sup> с выращенными на них гомоэпитаксиальными пленками n-типа. Эпитаксиальный слой толщиной около 5 μm выращивался методом вакуумной сублимационной эпитаксии

на полярной (0001) грани кристалла 6H-SiC. Концентрация электронов в эпитаксиальном слое  $3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . На подложке формировался высокотемпературный омический контакт — воженный никель с нанесенным сверху вольфрамом.

Платиновый электрод диаметром 0.7 mm и толщиной около 600 Å наносился на эпитаксиальную пленку магнетронным напылением в атмосфере аргона. Для стабилизации морфологии Pt электрода структуры отжигались на воздухе при температуре 300°C в течение 30 min.

Структуры помещались в газовую ячейку, где крепились непосредственно на нагревательный элемент. Во избежании окисления при высоких температурах контакты к затвору структуры и омическому контакту изготавливались из графита. Ячейка (рабочий объем 50 cm<sup>3</sup>) с исследуемой структурой присоединялась к газовому стенду динамического смешивания. Автоматизированная система управления регуляторами расхода газа РГД-9 позволяла формировать газовые потоки с концентрацией водорода от 10 до 1000 ppm при постоянном суммарном расходе 10 cm<sup>3</sup>/s. В качестве основного газа использовался или гелий, или синтетический воздух.

В работе измерялись высокочастотные (10 kHz) вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики диодных структур. Измерительный комплекс, созданный на базе стандартных приборов (частотного анализатора 1250 и LCR измерителя E7-12), позволял не только регистрировать характеристики структур, но и обеспечивал режимы работ, характерные при исследовании газочувствительности МДП сенсоров, а именно измерение изменения напряжения смещения при фиксированной емкости структуры при подаче в ячейку исследуемого газа.

## Результаты и их обсуждение

Высокочастотная вольт-фарадная характеристика диодной структуры Pt/6H-SiC при температуре 150°C приведена на рис. 1, а. Из зависимости  $1/C^2$  от приложенного напряжения смещения оценена величина потенциального барьера на границе платина-карбид кремния (рис. 1, б). Эта величина составляет  $1.3 \pm 0.1 \text{ eV}$ .

При воздействии водорода на структуру происходит смещение характеристики в сторону отрицательных напряжений. На рис. 2 показана кинетика изменения напряжения смещения (величина емкости постоянна 275 pF) при последовательной подаче в измерительную камеру с диодной структурой чистого синтетического воздуха и воздушной смеси с концентрацией водорода 50, 400 и 800 ppm. Рабочая температура структуры 150°C. При таком значении температуры отклик структуры на воздействие водорода имел стабильный и воспроизводимый характер, а процессы взаимодействия с водородом протекали достаточно быстро. Стационарное значение изменения напряжения смещения при подаче в ячейку водорода достигалось за время порядка минуты.

Зависимость величины изменения напряжения смещения от концентрации водорода описывается уравнением

Нернста

$$\Delta U = E = E^0 - 2.3 \frac{RT}{ZF} \lg \left( \frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_+}^2} \right), \quad (1)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея;  $Z$  — число электронов, участвующих в реакции;  $C_{\text{H}_2}$  — активность

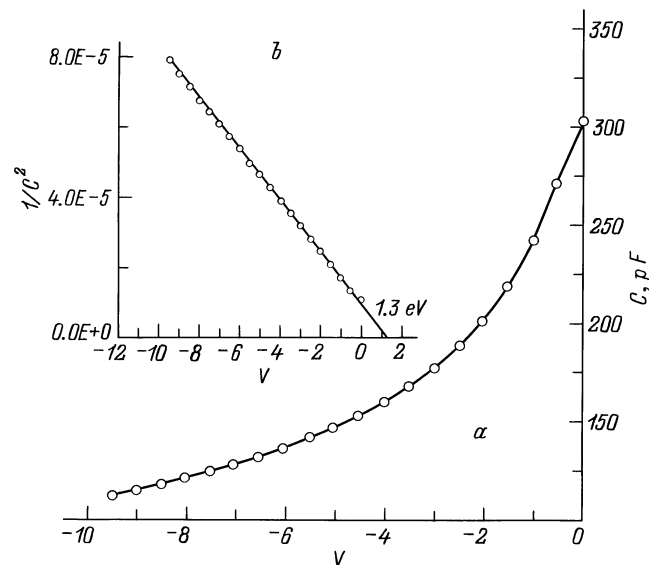


Рис. 1. а — высокочастотная вольт-фарадная характеристика структуры Pt/n-6H-SiC, б — зависимость квадрата обратной емкости структуры от напряжения смещения. Величина потенциального барьера на границе металл-полупроводник 1.3 eV. Температура структуры 150°C.

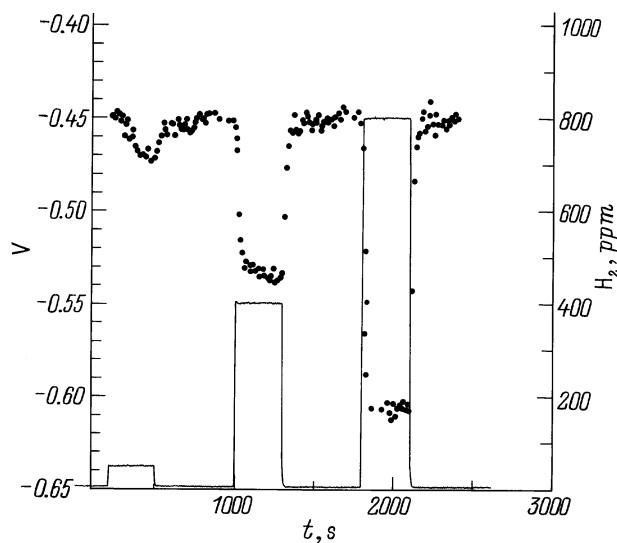
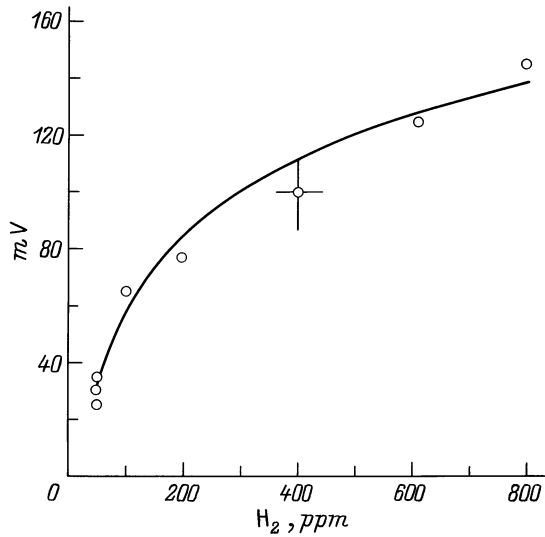
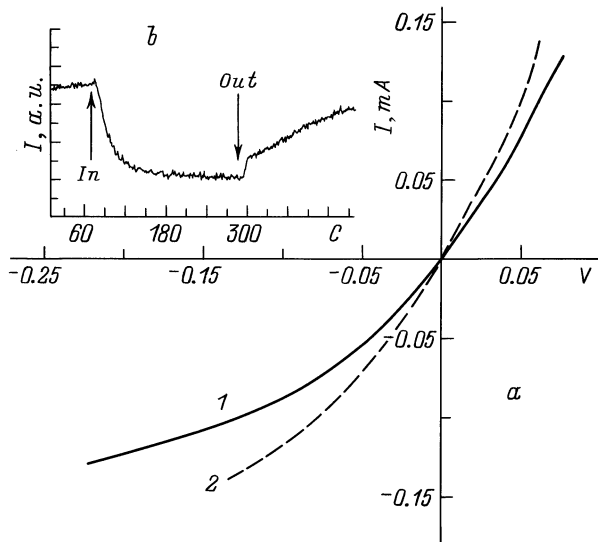


Рис. 2. Изменение напряжения смещения при фиксированной емкости структуры (275 pF) при последовательной подаче в измерительную камеру воздуха и воздушной смеси с концентрацией водорода 50, 400 и 800 ppm. Температура структуры 150°C.



**Рис. 3.** Зависимость изменения напряжения смещения структуры Pt/6H-SiC от концентрации водорода в воздухе:  $\circ$  — экспериментальные точки, сплошная кривая — теоретическая зависимость  $\Delta U = 39 \lg C_{H_2}$ . Температура структуры  $150^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** *a* — ВАХ структуры Pt/6H-SiC в атмосфере чистого гелия (1) и при концентрации водорода в гелии 100 ppm (2), температура структуры  $150^\circ\text{C}$ ; *b* — кинетика изменения обратного тока через структуру (а.е.) при изменении концентрации водорода в измерительной камере.

газообразного водорода,  $C_{H^+}$  — активность протонов на границе раздела металл–полупроводник (рис. 3).

При температуре  $150^\circ\text{C}$  и  $Z = 2$  из выражения (1) следует, что отклик сенсора должен составлять  $41.9 \text{ mV}$  на декаду изменения парциального давления водорода. Это с хорошей точностью совпадает с величиной  $39 \text{ mV}$ , полученной из эксперимента. Что позволяет говорить об диссоциативной адсорбции водорода на границе раздела металл–полупроводник с образованием двойного заряженного слоя и отсутствии взаимодействия адсор-

бированного водорода с поверхностными состояниями полупроводника. Такое взаимодействие наблюдалось при исследовании диодов Шоттки (и структур с туннельно тонким диэлектриком) на основе кремния и приводило к аномально большому ( $7 \text{ V}$ ) смещению вольт-фарадной характеристики при воздействии 3000 ppm водорода в аргоне [11].

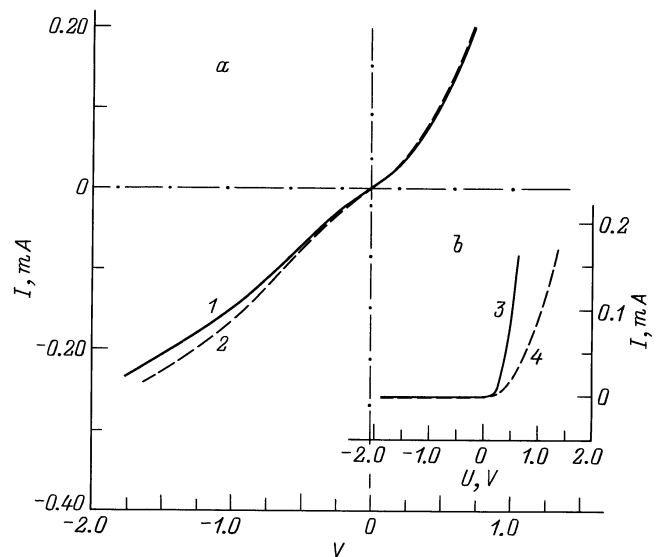
Образование двойного заряженного слоя при адсорбции водорода вызывает изменение высоты барьера перехода Pt/SiC, что приводит к изменению вольт-амперных характеристик структуры (рис. 4, *a*). Так, дифференциальное сопротивление структуры при нулевом смещении изменяется на 50% при воздействии 100 ppm водорода в гелии. Кинетика изменения тока через структуру при фиксированном обратном смещении приведена на рис. 4, *b*. Как и в случае изменения напряжения смещения при фиксированной емкости, величина тока достаточно быстро (около минуты) выходит на стационарное значение и долговременного дрейфа, характерного для структур с толстым слоем окисла, не наблюдается.

Величина плотности тока насыщения диода Шоттки описывается выражением

$$I_0 = \xi A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\xi$  — вероятность туннелирования электрона через тонкий изолирующий слой (если он существует),  $A^*$  — эффективная константа Ричардсона,  $\varphi_B$  — высота барьера Шоттки [12].

Однако большие токи на обратной ветви ВАХ, связанные с утечками из-за неоднородности структур, не позволили получить ожидаемого из выражения (2) экс-



**Рис. 5.** *a* — ВАХ структуры в атмосфере гелия (1) и при концентрации водорода 100 ppm (2) (структуры Pt/6H-SiC выдерживались при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 100 h), температура структуры  $150^\circ\text{C}$ ; *b* — ВАХ структуры при комнатной температуре до (3) и после (4) температурной обработки.

понижения потенциального барьера, вызванного адсорбцией водорода на границе металл–полупроводник.

При рабочих температурах 150°C структуры показали высокую стабильность вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик. Нагрев при температуре 150°C в течение 240 h в атмосфере синтетического воздуха не приводил к изменению максимальной емкости структуры, как это наблюдалось в [7] для Pt/SiO<sub>2</sub>/Si, и дифференциального сопротивления структуры при нулевом значении напряжения смещения. При повышении температуры отжига до 500°C уже после 100 h наблюдалось изменение вольт-амперных характеристик. Изменение обратного тока через структуру при воздействии водорода в этом случае наблюдается при больших величинах напряжения смещения (рис. 5, *a*). Изменение ВАХ (рис. 5, *b*) и, в частности, увеличение дифференциального сопротивления перехода, видимо, связаны с образованием силицидов платины. Образование при температурах порядка 500°C силицидов палладия на границе Pt–SiC наблюдалось экспериментально методом оже-спектроскопии и в работе [8].

## Выводы

Показано, что при воздействии водорода на структуру Pt/6H–SiC происходит изменение ее электрофизических характеристик. Образование двойного заряженного слоя протонов на границе металл–полупроводник приводит к изменению высоты потенциального барьера, как следствие, к смещению вольт-фарадной характеристики и уменьшению дифференциального сопротивления структуры.

Реализовать высокотемпературные свойства материала полупроводника и стабилизировать характеристики Pt/6H–SiC структуры возможно уменьшив величины токов утечки, путем повышения однородности интерфейсной границы металл–полупроводник и введением прослойки между Pt и SiC, препятствующей образованию силицидов.

## Список литературы

- [1] Solid State Chemical Sensors / Ed. J. Janata, R.J. Hubert. Academic press, 1985. 209 p.
- [2] Lundström I., Spetz A., Winquist F. et al. // Sensors and Actuators. 1990. Vol. B1. P. 15–20.
- [3] Moritz W., Filippov V., Bartolomäus L. et al. // Proc. Intern. Conf. on Solid State and Actuators. Chicago, 1997. P. 1073–1076.
- [4] Иванов П.А., Челноков В.Е. // ФТП. 1995. Т. 29. Вып. 11. С. 1921–1943.
- [5] Spetz A., Arbab A., Lundström I. // Proc. 5<sup>th</sup> SiC and Related Materials Conf. Washington, 1993. P. 629–632.
- [6] Nylander C., Armgarth M., Svensson C. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 56(4). P. 1177–1188.
- [7] Дученко М.О., Калыгина В.М. // Поверхность. 1995. № 1. С. 65–69.
- [8] Chen L.-Y., Hunter G.W., Neudeck P.G. et al. // Transactions 3<sup>th</sup> Intern. High Temperature Electronics Conf. New Mexico: Albuquerque, 1996. P. 17–22.
- [9] Кикоин Л.И., Терентьев А.А., Филиппов В.И., Якимов С.С. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 7. С. 131–136.
- [10] Filippov V., Terentjev A., Yakimov S. // Sensors and Actuators. B. 1994. Vol. 17. P. 121–124.
- [11] Ito K., Nakazawa T., Tamagawa A. // Proc. 3<sup>rd</sup> Sensor Symposium. 1983. P. 191–194.
- [12] Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1973. 655 с.