

05;11;12

Взаимодействие водорода со структурой металл–оксид–полупроводник, содержащей дополнительный слой твердого электролита

© В. Филиппов, А. Васильев, А. Терентьев, В. Моритц

РНЦ "Курчатовский институт", Москва
Университет им. Гумбольдта, Берлин, ФРГ

Поступило в Редакцию 23 апреля 1999 г.

Исследовано влияние водорода на напряжение плоских зон структуры Pt/LaF₃/SiO₂/SiC, являющейся чувствительным элементом высокотемпературного сенсора фторохлороуглеродов. Показано, что при температуре 441 К и концентрации водорода в воздухе на уровне 10⁻²% происходит смещение вольт-фарадной характеристики структуры в сторону отрицательных напряжений на величину около 160 мВ. Повышение температуры приводит к уменьшению этой величины, что, по-видимому, связано с каталитическим окислением водорода на платиновом электроде структуры. Чувствительность исследуемой структуры к водороду может оказать влияние на кинетику отклика сенсора при взаимодействии с содержащими водород фторохлороуглеродами.

Повышение рабочей температуры сенсоров с чувствительным элементом на основе структуры металл–диэлектрик–полупроводник приводит к расширению спектра регистрируемых газов. В результате диссоциации сложных молекул на каталитически активном электроде структуры образуются продукты, влияющие на ее электрофизические свойства. Замена кремния в чувствительной к водороду структуре каталитически активный металл–диоксид кремния–кремний [1] на широкозонный карбид кремния позволяет поднять рабочую температуру Pt/SiO₂/SiC сенсора до 1000 К и уверенно регистрировать метан и другие насыщенные углеводороды [2]. Структура с дополнительным подзатворным слоем твердого электролита Pt/LaF₃/SiO₂/SiC обнаруживает высокую чувствительность к фтору уже при комнатной температуре [3], а при температурах выше 600 К — к фторохлороуглеродам (фреонам) [4]. Однако при высокотемпературной каталитической диссоциации слож-

ных молекул, таких как Фреон 134 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$), Фреон 22 (CHClF_2) и т.д., на трехфазной границе газ–металл–твердый электролит может образовываться водород в той или иной форме. Целью настоящей работы является исследование чувствительности структуры Pt/LaF₃/SiO₂/SiC к водороду.

В качестве экспериментальных образцов использовались структуры, конструкции которых подробно описана в [5]. На полупроводниковую подложку карбида кремния с эпитаксиальным слоем 6H-SiC (*n*-тип, концентрация носителей $10^{15} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, толщина $5 \mu\text{m}$) и слоем окисла SiO₂ (толщина 35 nm) методом термического напыления наносился слой твердого электролита LaF₃ (толщина 240 nm). На подложке формировался высокотемпературный омический контакт из воженного никеля. На слой твердого электролита методом магнетронного напыления наносился каталитически активный электрод из платины (диаметр 0.7 mm , толщина 30 nm). Сенсор, размещенный сверху нагревателя, помещался в измерительную газовую ячейку. Ячейка подсоединялась к газовому стенду динамического смешивания, обеспечивающего подачу в ячейку "ступеньки" концентрации водорода в синтетическом воздухе в диапазоне от 10^{-3} до $10^{-1}\%$.

Регистрировалось изменение напряжения плоских зон структуры U под воздействием водорода. Релаксационные кривые $U = f(t)$ при подаче в измерительную ячейку "ступенек" концентрации водорода в воздухе были получены при температуре структуры, равной 298, 441 и 603 К.

При комнатной температуре обратимого изменения U при чередующемся воздействии водорода и синтетического воздуха не наблюдалось. Повышение рабочей температуры структуры приводит к появлению обратимого изменения напряжения плоских зон структуры. Сигнал, полученный при температуре структуры, равной 441 К, представлен на рис. 1. Наблюдается характерный для структур металл–диэлектрик–полупроводник с каталитически активными электродами отклик на воздействие водорода — смещение вольт-фарадной характеристики в сторону отрицательных напряжений. Отметим, что отклик структуры с дополнительным подзатворным слоем твердого электролита LaF₃ при взаимодействии с фтором имеет противоположный знак — вольт-фарадная характеристика смещается в сторону положительных напряжений.

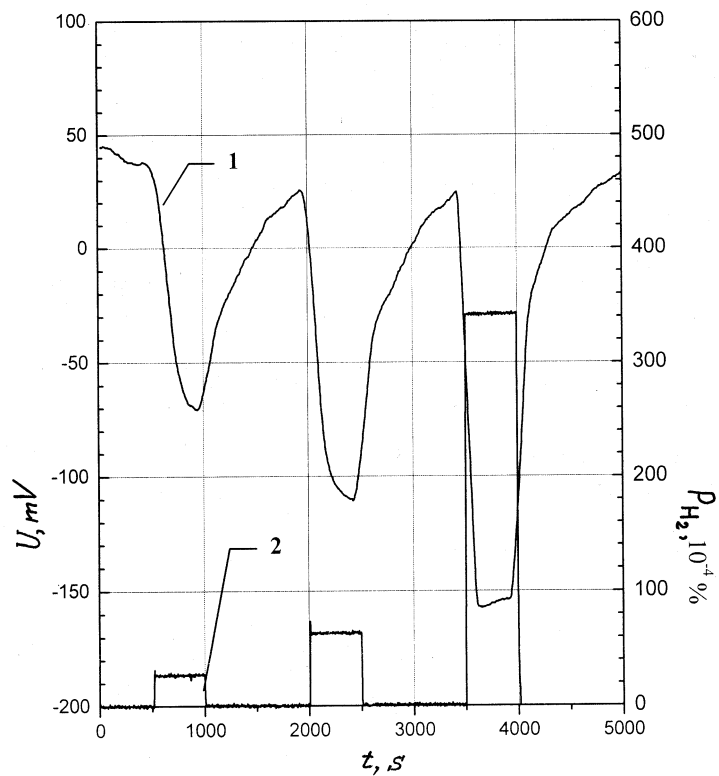


Рис. 1. Релаксационная кривая (1) изменения напряжения плоских зон структуры при подаче в измерительную ячейку "ступенек" концентрации водорода в воздухе (2). Рабочая температура структуры 441 К.

Величина ΔU , равная разности между стационарными значениями U в воздухе и в воздушно-водородной среде, может служить сигналом сенсора, соотносимым с концентрацией водорода. На рис. 2 представлена зависимость ΔU от концентрации водорода в синтетическом воздухе для двух значений температуры 441 и 603 К. Уменьшение величины отклика сенсора при повышении температуры, вероятно, связано с процессом гетерогенного окисления водорода на платиновом электроде структуры [6]. Если на трехфазной границе водород–платина–твердый

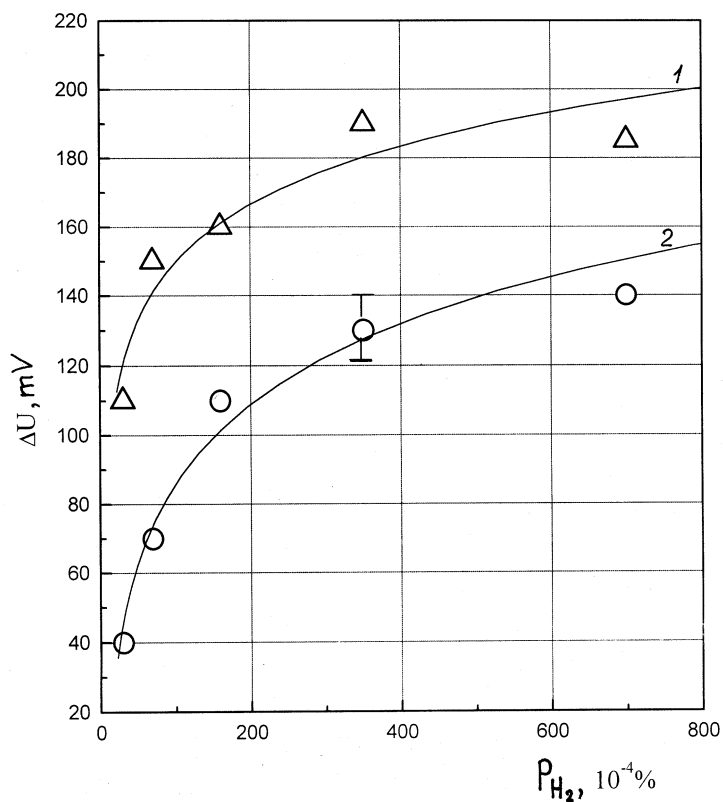


Рис. 2. Зависимость стационарной величины изменения напряжения плоских зон ΔU структуры Pt/LaF₃/SiO₂/SiC от концентрации водорода P_{H_2} . Точки — экспериментальные данные (1 — температура структуры 441 К, 2 — температура структуры 603 К), сплошные линии — аппроксимация уравнением Нернста при $Z = 1.6$.

электролит протекает простая окислительно-восстановительная реакция, то величина ΔU связана с концентрацией водорода P_{H_2} уравнением Нернста:

$$\Delta U = (kT/Ze) \cdot \ln P_{H_2},$$

где k — постоянная Больцмана; Z — число электронов, участвующих в реакции; e — заряд электрона. Аппроксимация экспериментальных

точек зависимостью подобного типа (сплошные линии на рис. 2) дает величину Z , равную 1.6 ± 0.2 для обоих значений температур. Это значение близко к $Z = 2$, что соответствует простой диссоциативной адсорбции водорода на интерфейсной границе с последующим образованием двойного заряженного слоя. Этот процесс можно описать реакцией: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} - 2e \rightarrow 2\text{H}^+$. Однако экспериментальные точки во всем диапазоне концентраций плохо ложатся на зависимость, описываемую уравнением Нернста. Концентрационная зависимость имеет тенденцию к насыщению при концентрациях водорода в воздухе, превышающих величину $\approx 3 \cdot 10^{-2}\%$. Выяснение механизма взаимодействия водорода со структурой Pt/LaF₃/SiO₂/SiC и влияния кислорода на этот процесс требует дополнительного изучения. Полученные в работе результаты показывают, что взаимодействие водорода со структурой с подзатворным слоем твердого электролита LaF₃ приводит к изменению ее напряжения плоских зон. Таким образом, образующийся (на интерфейсной границе Pt/LaF₃) в результате высокотемпературной диссоциации фреонов водород может вносить особенности в кинетику отклика сенсора.

Работа выполнена при поддержке фонда Volkswagen, грант № 1/70–753.

Список литературы

- [1] *Lundström I., Shivaraman M.S., Svemson C.M.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 3876–3881.
- [2] *Arbab A., Spetz A., Lundström I.* // Sensors and Actuators. 1993. B15–16. P. 19–23.
- [3] *Moritz W., Krause S., Vasiliev A. et al.* // Sensors and Actuators. 1995. B24–25. P. 194–196.
- [4] *Moritz W., Filippov V., Vasiliev A. et al.* // J. Fluorine Chem. 1999. V. 93. P. 61–67.
- [5] *Moritz W., Filippov V., Bartolomäus L. et al.* // Proceeding of 11 th European Conf. on Solid State Transducer. Warsaw, Poland, 21–24 September 1997. P. 111–114.
- [6] *Грабчак В., Терентьев А., Филиппов В. и др.* // Журнал аналитической химии. 1993. Т. 48. С. 450–455.