

06.2;11

## **Увеличение чувствительности к водороду кремниевого диода Шоттки путем модификации микрорельефа поверхности полупроводника**

© С.В. Тихов, Д.А. Павлов, П.А. Шиляев,  
Е.Л. Шоболов, А.А. Оськин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород  
E-mail: fdp@phys.unn.ru  
shobolov@phys.unn.runnet.ru

Поступило в Редакцию 17 декабря 2001 г.

Близкая к атомарно-гладкой поверхность полупроводника в диоде Шоттки палладий/оксид/кремний модифицировалась с помощью селективного травителя. Показано, что возникновение развитого микрорельефа (средняя шероховатость  $\approx 22 \div 32$  nm, фрактальная размерность  $\approx 2.33 \div 2.40$ ) сопровождалось уменьшением высоты барьера на контакте Pd/Si, увеличением плотности состояний на границе раздела оксид/кремний и значительным увеличением чувствительности к водороду (на порядок величины) при регистрации по обратному току диода.

Диоды Шоттки (ДШ) с каталитически активным электродом из Pd могут использоваться в качестве автономных, потребляющих малую мощность, миниатюрных сенсоров водорода [1]. Обычно газочувствительные ДШ получают по стандартной технологии на основе полупроводников с близкой к атомарно-гладкой поверхностью. В настоящей работе показано, что модификация такой поверхности в сильно

шероховатую приводит к значительному увеличению чувствительности к водороду.

Диоды получались на основе пластин монокристаллического Si *n*-типа с удельным сопротивлением  $4.5 \Omega \cdot \text{см}$ , ориентированных в плоскости (100). Использовались пластины Si с зеркально-гладкой поверхностью, полученной с помощью стандартного полирующего травителя  $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{HAc}$  (8:1:1) до снятия механически нарушенного слоя, и с шероховатой поверхностью, полученной после травления зеркально-гладкой поверхности в травителе Сиртле  $\text{CrO}_3 : \text{HF}$  (1:1) в течение 3 min. Для создания водородочувствительных ДШ на поверхности Si выращивался слой термического окисла толщиной  $\approx 4 \text{ nm}$ , и на него методом вакуумного напыления наносился электрод из Pd толщиной  $\approx 20 \text{ nm}$ .

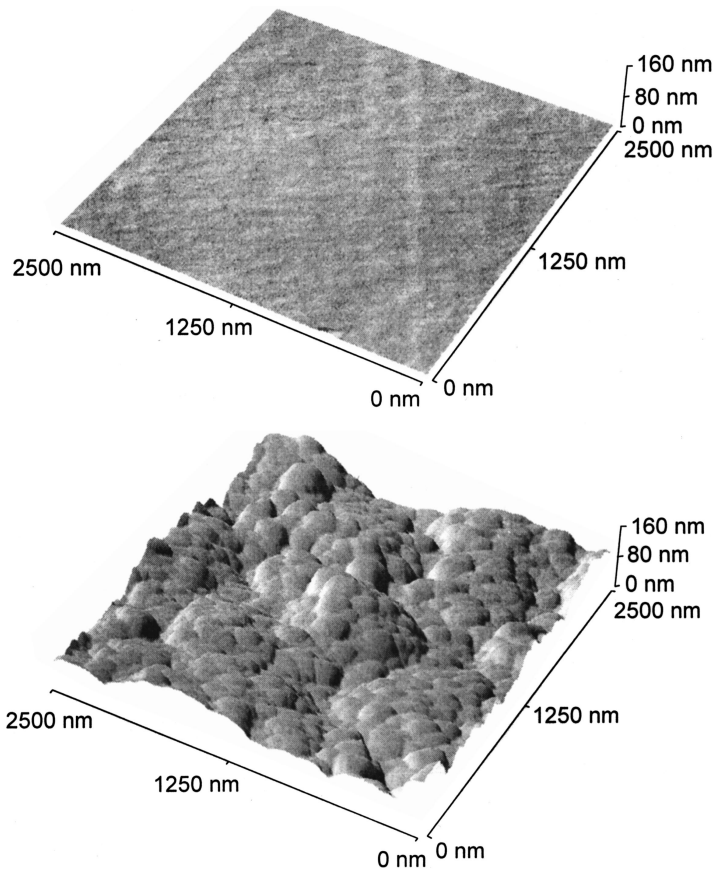
Топология поверхности Si, покрытой окислом и Pd, исследовалась на атомно-силовом микроскопе Topometrix Accurex TMX-2100 в неконтактном режиме. Для количественной оценки топологии поверхности рассчитывалась ее средняя шероховатость и фрактальная размерность. Согласно [2], фрактальная размерность более полно характеризует структуру поверхности и позволяет отличать разные типы поверхностей, используя всего одно число, заключенное в интервале от 2.0 (совершенно гладкая поверхность) до 3.0 (сильно изрезанная, пористая поверхность). Фрактальная размерность определялась методом подсчета клеток [3].

На рис. 1 показана топология окисленной поверхности Si, полученная с помощью полирующего (сверху) и селективного (снизу) травителя. Первая поверхность характеризовалась средней шероховатостью  $\tilde{h} \approx 0.4 \text{ nm}$  и фрактальной размерностью  $\Phi \approx 2.12$ , что близко к атомарно-гладкой поверхности, а для второй поверхности были характерны значения  $\tilde{h} \approx 22 \text{ nm}$  и  $\Phi \approx 2.33$ , отвечающие сильной шероховатости.

Поверхность Pd практически повторяла микрорельеф описанной поверхности Si с некоторым его сглаживанием.

Ряд электрофизических параметров ДШ с полированной и сильно шероховатой поверхностью, полученных из измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) в темноте и при освещении, приведен в таблице.

В этой таблице  $\varphi_B$  — высота барьера на контакте Pd/Si, полученная экстраполяцией экспоненциального участка прямой ветви ВАХ к напряжению  $V = 0$ , а  $m$  — фактор идеальности диода [4].



**Рис. 1.** Поверхность кремния после полирующего (сверху) и селективного (снизу) режима травления.

Остальные параметры, приведенные в таблице, характеризуют степень воздействия водорода концентрацией 0.6 об.% при температуре 90°C:  $\Delta V_l$  — сдвиг прямой ветви ВАХ при плотности тока  $J \approx 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  [5],  $\Delta V_{ph}$  — изменение напряжения холостого хода (фотоэдс),  $\Delta J$  — изменение плотности обратного тока через ДШ при  $V = -0.3 \text{ V}$  на Pd,  $\Delta J/J$  — отношение изменения плотности тока к его исходному (до воздействия водорода) значению.

Некоторые параметры водородочувствительных диодов Шоттки

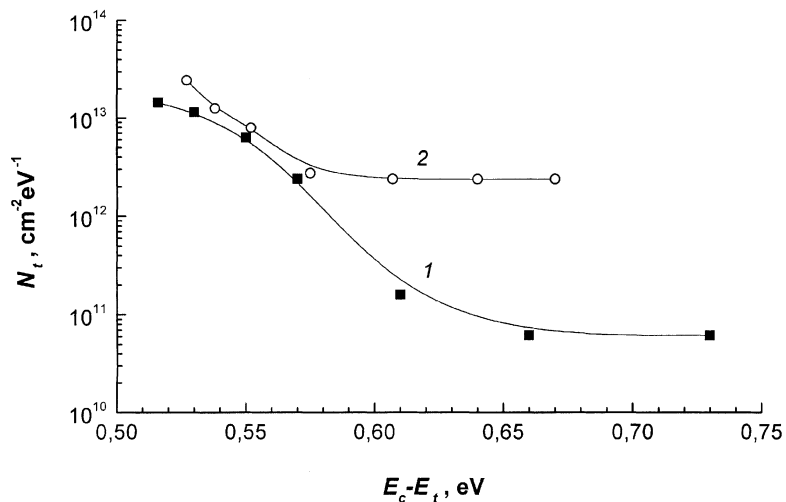
№ образца	Состояние поверхности	$\phi_B$ , V	$m$	$\Delta V_I$ , V	$\Delta V_{ph}$ , V	$\Delta J$ , A/cm <sup>2</sup>	$\Delta J/J$
1	Полированная (0.4; 2.12)*	0.76	1.02	0.03	0.03	$1.8 \cdot 10^{-3}$	6
2	Полированная (1.5; 2.20)	0.78	1.02	0.11	0.06	$2.7 \cdot 10^{-3}$	7
3	Сильно шероховатая (22; 2.33)	0.70	1.50	0.16	0.18	$2.3 \cdot 10^{-2}$	130
4	Сильно шероховатая (32; 2.40)	0.75	1.30	0.16	0.14	$3.1 \cdot 10^{-2}$	116

\* В скобках указаны значения средней шероховатости и фрактальной размерности.

Из таблицы видно, что в ДШ с сильно шероховатой поверхностью несколько уменьшались значения  $\phi_B$  ( $\leq 0.08$  V), сильно увеличивались значения  $m$  и очень сильно (примерно на порядок величины) увеличивалась чувствительность к водороду, определяемая по  $\Delta J$ .

На рис. 2 показаны зависимости плотности поверхностных состояний (ПС), локализованных на поверхности оксид/кремний, для полированной и сильно шероховатой поверхностей от энергии, найденные по методу [6]. Из рисунка видно, что плотность ПС на шероховатой поверхности сильно возрастала (более чем на порядок величины в нижней половине запрещенной зоны Si). Казалось бы, из-за увеличения степени экранирования ПС чувствительность к водороду ДШ при этом должна была уменьшаться [6], однако она увеличивалась, что можно связать с увеличением адсорбционной активности к водороду границы раздела Pd/оксид [7] из-за ее сильной шероховатости и фрактальной структуры.

В заключение заметим, что относительная чувствительность к водороду  $k = \Delta J/J$ , приведенная в таблице, еще не является максимально возможной для ДШ с шероховатой поверхностью. Действительно, если предположить, что величина  $k$  определяется только изменением высоты барьера под действием  $H_2$ , например, когда  $\Delta V_{ph} \approx 0.18$  V (см. таблицу), то значение  $k$  должно быть  $\approx 400$ , а наблюдается  $\approx 130$ . Этот результат можно объяснить ограничением изменения тока через ДШ из-за туннелирования носителей через оксид [8]. Уменьшение толщины



**Рис. 2.** Зависимость плотности поверхностных состояний  $N_t$  от энергии  $E_c - E_t$  ( $E_c$  — край зоны проводимости Si,  $E_t$  — глубина залегания поверхностного уровня): 1 — полированная поверхность; 2 — сильно шероховатая поверхность.

оксида должно приводить к увеличению туннельного тока и, таким образом, еще более увеличивать относительную чувствительность ДШ к водороду.

## Список литературы

- [1] Евдокимов А.В., Мушурудли М.Н., Ржанов А.Е. и др. // Зарубежная электронная техника. 1988. № 2 (321). С. 3–39.
- [2] Chesters S. et al. // Proc. of Institute of Environmental Sciences. 1990. V. 316.
- [3] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 256 с.
- [4] Родерик Э.Х. Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
- [5] Гаман В.И., Дробот П.И., Дученко М.О. и др. // Поверхность. 1996. № 11. С. 64–73.
- [6] Гаман В.И., Дученко М.О., Капыгина В.М. // Изв. вузов. Физика. 1998. № 1. С. 69–83.
- [7] Ржанов А.В., Филиппов В.И. // Микроэлектроника. 1990. Т. 19. № 1. С. 106–109.
- [8] Kumar V., Dahike W.E. // Solid State Electr. 1977. V. 20. N 2. P. 113–152.