

Свойства тонких пленок оксида вольфрама, формируемых методами ионно-плазменного и лазерного осаждения для детектора водорода на основе структуры MOSiC

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

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

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

(Получена 10 августа 2011 г. Принята к печати 16 августа 2011 г.)

Получены тонкопленочные структуры на основе газочувствительного оксида вольфрама и каталитической платины, нанесенных при комнатной температуре на карбидокремниевую пластину с использованием импульсных методов лазерного и ионно-плазменного осаждения. Нагрев на воздухе до 600°C оксидных слоев вызывал формирование микро- и наноструктурированных кристаллических состояний, зависящих от условий осаждения. Структурные различия отражались на электрофизических параметрах и стабильности характеристик. Максимальная реакция на водород обнаружена в структуре, полученной осаждением низкоэнергетичного лазерно-иницированного потока атомов вольфрама в кислороде. Сдвиг вольт-амперных кривых по напряжению в смеси 2% H₂ в воздухе при 350°C достигал 4.6 В при токе ~ 10 мкА. Метастабильность полученных структур обуславливала заметное уменьшение сдвига после длительных циклических испытаний. Наиболее стабильные величины сдвига составили ~ 2 В при положительном смещении на Pt-контакте и были обнаружены для оксидных пленок, полученных ионно-плазменным распылением.

1. Введение

В последнее время газочувствительные свойства пленок WO₃ широко используются при создании резистивных и полупроводниковых сенсоров взрывоопасных (H₂, C_xH_y) и экологически вредных газов (CO, NO₂ и др.) ([1,2]). В полупроводниковых структурах для наблюдения полевого эффекта пленки WO₃ наносятся на полупроводник и, как правило, покрываются тонкой пленкой каталитически активного металла (Pt, Pd). Применение в такой структуре монокристалла карбида кремния обеспечивает существенное увеличение температур функционирования (до ~ 900°C), а также повышенную радиационную и химическую стойкость сенсоров. Для получения пленок WO₃ могут быть использованы самые различные методы: реактивного ионно-плазменного (магнетронного) распыления [3], термического испарения порошка WO₃ в кислороде [4], и реактивного импульсного лазерного осаждения [5–7]. В настоящее время нет полной ясности в вопросе о требованиях к физико-химическому состоянию пленки WO₃, обеспечивающих наилучшие сенсорные характеристики структуры металл–оксид–SiC (MOSiC структуры) в различных газах в широком диапазоне температур. Системные исследования по вопросу получения тонких пленок WO₃ с наилучшими функциональными свойствами для сенсоров MOSiC практически отсутствуют. Поэтому с научной и практической точки зрения представляется важным проведение сравнительных исследований газочувствительных свойств

пленок WO₃, полученных различными способами на карбиде кремния с выявлением факторов, которые оказывают важное влияние на сенсорные свойства MOSiC структур.

Исследования, проведенные в работах [5–7] показали, что пленки триоксида вольфрама, формируемые методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), в целом химически эквивалентны пленкам, получаемым другими методами. В случае реактивного ИЛО при определенных давлениях кислорода (около 10 Па и выше) могут формироваться пленки с химическим составом, близким к стехиометрическому WO₃. При умеренных температурах осаждения (от комнатной до 250°C) в химическом состоянии, согласно исследованиям методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, преобладал W⁶⁺. При повышении температуры химическое состояние ухудшалось (становилось менее стехиометрическим), что проявлялось в появлении вольфрама с валентностью W⁵⁺. Однако сенсорные свойства структур типа MOSiC сложным образом зависят как от химического состояния оксидного слоя, так и его структурно-фазовых особенностей (морфологии, топографии рельефа, плотности, микро- и наноструктуры), а также свойств границ раздела металл–оксид и оксид–SiC [8].

Цель работы заключалась в исследовании особенностей формирования тонких пленок WO_x при использовании методов реактивного импульсного лазерного осаждения, импульсного ионно-плазменного распыления (ИПР) и комбинации этих методов (КМ), а также в изучении электрофизических характеристик структур WO_x/SiC и Pt/WO_x/SiC на воздухе и в смеси воздуха и водорода при различных температурах.

[¶] E-mail: vyfominskij@mephi.ru

2. Методика эксперимента

Пленки WO_x осаждались на электронный 6H-SiC без эпитаксиального слоя при комнатной температуре. Толщина пластины SiC составляла 450 мкм. Плоскость среза с одной стороны была полированной, а с другой — шлифованной. Предварительно на шлифованную (тыловую) поверхность пластины методом ИЛО наносилась пленка никеля, которая затем отжигалась в вакууме при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. После отжига на Ni наносилась тонкая пленка платины. Такая обработка обеспечивала формирование электрического контакта, который обладал омическими свойствами по отношению к процессам токопрохождения в исследуемых тонкопленочных структурах, создаваемых на полированной стороне пластины.

На рис. 1 показана принципиальная схема эксперимента по формированию пленок WO_x на кристаллах карбида кремния различными способами. Для получения пленок методом ИЛО вольфрамовая мишень облучалась лазерными импульсами наносекундной длительности в молекулярном кислороде при давлении 10 Па. Энергия излучения составляла 50 мДж, а плотность энергии в пятне фокусировки $\sim 9 \text{ Дж/см}^2$. Частота следования импульсов 25 Гц. Подложка устанавливалась на расстоянии 5.5 см от мишени. Осаждение тонких пленок WO_x на полированную поверхность пластины SiC проводилось через круглую диафрагму диаметром 2 мм. Отверстие для формирования пленки оксида располагалось в центре зоны осаждения, проводимого различными способами ИЛО.

Для изменения условий роста пленок WO_x импульсное лазерное осаждение проводилось как традиционным способом в молекулярном кислороде, так и способом ИЛО с применением экрана (ИЛОЭ). Для этого на пути разлета лазерно-инициированного потока атомов W на расстоянии 3 см от мишени устанавливался дисковый экран диаметром 8 мм, изготовленный из тонкого вольфрамового листа [9]. В теневой области (за экраном) рост пленок протекал в результате осаждения рассеянного на газе (кислороде) потока атомов и их взаимодействия с реактивной средой. Экран защищал подложку от осаждения микрочастиц и бомбардировки растущей пленки WO_x высокоэнергетичными ионами лазерной плазмы.

В случае ИПР к экрану подключалось высоковольтное импульсное биполярное напряжение (амплитуда 10 кВ, частота 100 кГц), которое обеспечивало распыление экрана под ионной бомбардировкой, а также бомбардировку растущей пленки WO_x высокоэнергетичными ионами из газоразрядной плазмы.

При реализации комбинированного метода пленки WO_x создавались импульсным лазерным осаждением за экраном, к которому подключалось импульсно-периодическое напряжение. При комбинированном осаждении существенно изменялось значение важного параметра „ион/атом“.

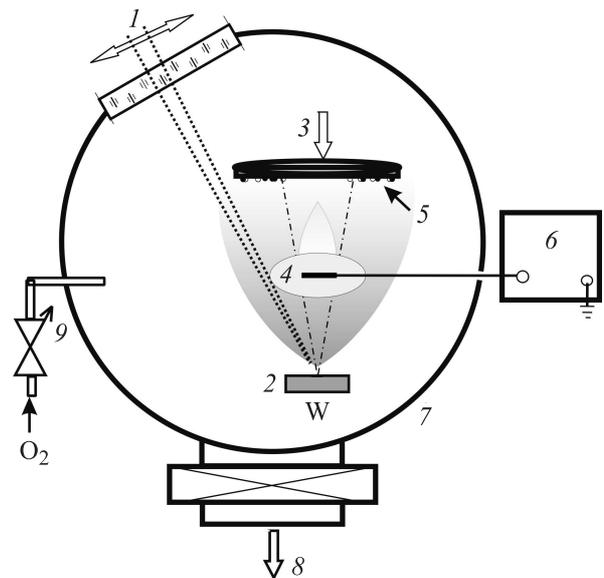


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для осаждения пленок WO_x : 1 — лазерное излучение, 2 — мишень из W, 3 — центр зоны осаждения на подложке SiC, 4 — экран, 5 — капли из лазерного факела, 6 — импульсный высоковольтный источник, 7 — вакуумная камера, 8 — система откачки, 9 — система выпуска кислорода.

После осаждения пленки подвергались отжигу на воздухе при 550°C в течение 2 ч. Для выявления факторов, способных оказать важное влияние на сенсорные свойства полупроводниковой структуры, осажденные пленки исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), и обратного резерфордского рассеяния ионов гелия (ОРПИ).

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились на воздухе и в смеси воздуха с водородом с помощью игольчатого контакта в камере, изготовленной из нержавеющей стали. Концентрация водорода в смеси с воздухом лабораторной влажности составляла 2%. Измерения проводились при температуре 350°C в режиме генератора напряжения или генератора тока в стационарных условиях или в динамических со снятием полной ВАХ при использовании генератора пилообразных или синусоидальных импульсов. Регистрация динамических ВАХ проводилась запоминающим осциллографом Velleman. Также регистрировались временные характеристики изменения ВАХ при подаче и удалении водорода из камеры.

Линейный размер (диаметр) области контакта иглы с тонкопленочной структурой составлял 50 мкм. Применение игольчатой формы контакта обеспечивает измерение ВАХ в условиях растекания тока, когда наибольшая часть напряжения падает в малой области материала, примерно равной радиусу области контакта, т.е. 25 мкм [10]. Однако в исследуемых структурах толщина пленок была гораздо меньше этого размера, поэтому

предполагалось, что протекание тока происходило в физических условиях плоскопараллельных эквипотенциальных пластин-поверхностей. При этом малый диаметр области токового контакта обеспечивал достаточно заметное проникновение водорода в области прохождения основного потока носителей заряда, что и регистрировалось ВАХ.

После первичных измерений ВАХ под иглой для структуры WO_x/SiC на поверхность оксидной пленки методом ИЛО через круглую диафрагму наносилась пленка платины толщиной ~ 15 нм. Диаметр металлических контактов не превышал диаметр зоны с осажденным оксидом. Для структуры $MOSiC$ проводились дополнительные измерения амплитуды емкостной составляющей сигнала в области ее линейной зависимости от частоты. Это позволяло, как и в работе [11], определить емкость структуры, а по ней характерный размер области накопления заряда. В случае импульсных измерений по параметрам формы сигнала на нагрузочном сопротивлении определялись величина последовательного сопротивления структуры R_b , через которое заряжалась и разряжалась область объемного заряда, и величина сопротивления, шунтирующего эту область. Сквозность импульсов составляла $\sim 10^{-3}$ с, что исключало возможный джоулев нагрев структуры. Длительность импульсов не превышала 300 мкс. Короткие фронты импульсов предотвращали процессы зарядки и разрядки области объемного заряда.

Отметим, что электрофизические параметры созданных тонкопленочных структур в ряде случаев заметно изменялись после длительных и многократных испытаний. Такие структуры подвергались дополнительному термическому отжигу (ТО) при $500^\circ C$ в течение 15 мин, и измерения продолжались.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Структурные особенности тонких пленок WO_x

ОРПИ исследования показали, что скорость осаждения вольфрама методом ИЛО составляла $1.35 \cdot 10^{16}$ атом/(мин \cdot см 2), ИЛОЭ — $1.5 \cdot 10^{15}$ атом/(мин \cdot см 2), ИПР — $7 \cdot 10^{14}$ атом/(мин \cdot см 2), КМ — $1.8 \cdot 10^{15}$ атом/(мин \cdot см 2). Полное количество осажденных методами ИЛОЭ, ИПР, КМ атомов W практически совпадало и составляло $\sim 1.5 \cdot 10^{17}$ атом/см 2 . В случае ИЛО количество осажденных атомов превышало это значение примерно в 1.4 раза и это были наиболее высокие скорости осаждения. Экран существенно понижал скорость осаждения вольфрама. Расчеты по специальной программе [9] показали, что такой эффект может реализовываться только в случае заметной диссоциации молекулярного кислорода при движении лазерной плазмы. Рассеяние атомов вольфрама на атомарном кислороде в компьютерном эксперименте протекало менее эффективно, чем на молекулярном кислороде.

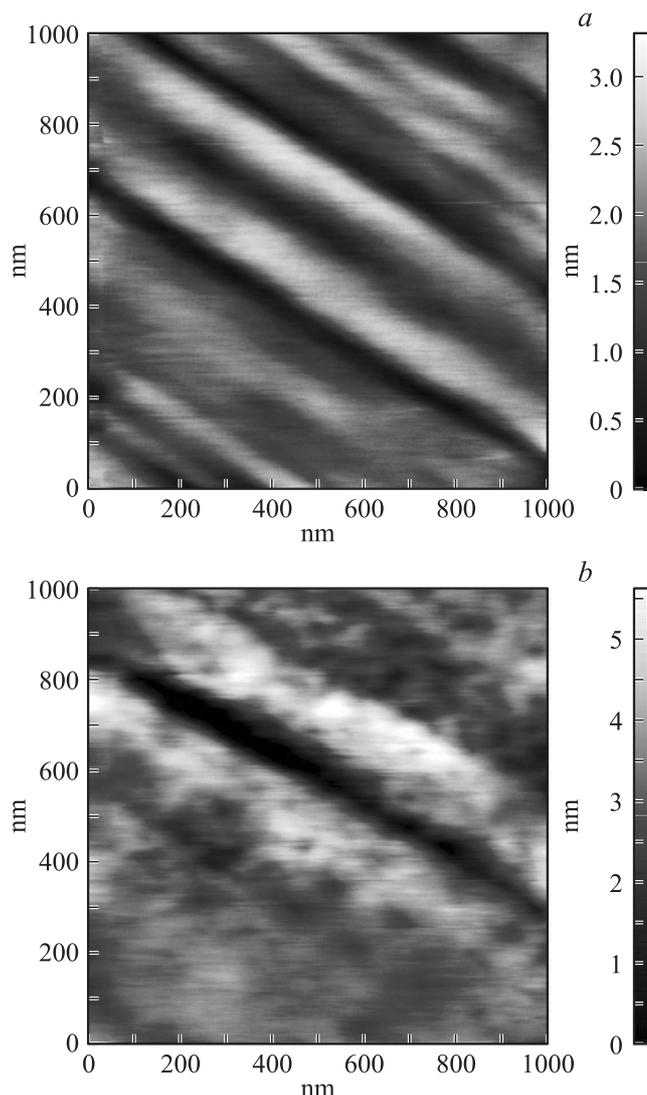


Рис. 2. АСМ-изображения пленок WO_x , полученных на подложке SiC при комнатной температуре методами ИЛО (а) и ИЛОЭ (б).

При всех использованных методах после осаждения формировались достаточно гладкие пленки WO_x , характер рельефа которых во многом определялся рельефом подложки SiC (рис. 2). Согласно результатам исследований методом ОРПИ, отношение атомных концентраций кислорода и вольфрама несколько отличалось от стехиометрического WO_3 и составляло $x \approx 4$. Избыток кислорода при импульсном лазерном осаждении оксида вольфрама был обнаружен и в работе [12]. Это объяснялось эффективным взаимодействием лазерно-осажденных пленок WO_3 с влагой. В результате химический состав пленок описывался формулой $WO_3 \cdot nH_2O$.

Из общей картины несколько выделялся рельеф пленок, полученных ИЛОЭ. На фоне субмикронного рельефа слабо выделялся нанорельеф с латеральными размерами неровностей ~ 50 нм и высотой неровно-

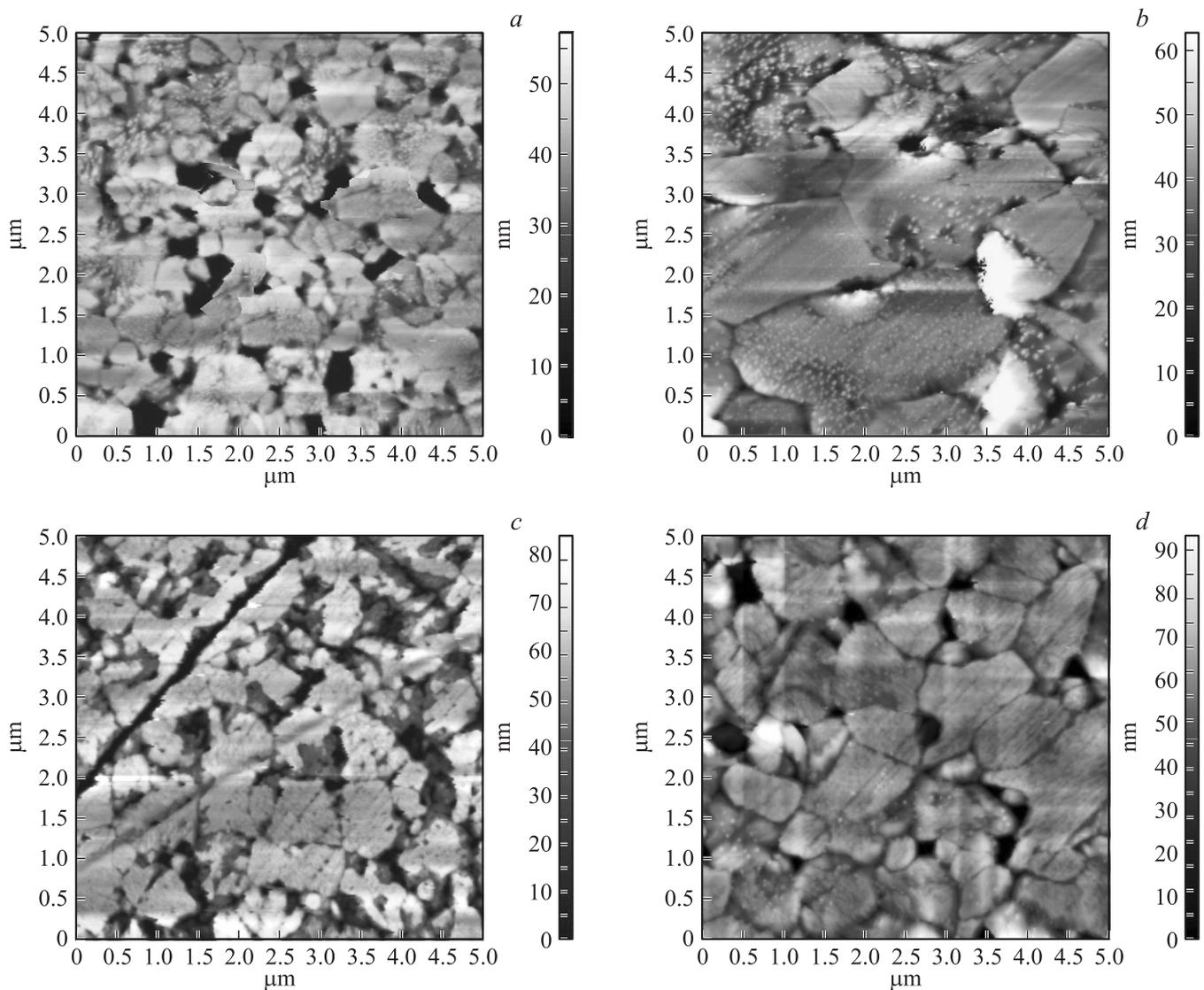


Рис. 3. АСМ-изображения пленок WO_x , полученных различными методами на подложке SiC и подвергнутых отжигу на воздухе при 600°C : *a* — ИПР, *b* — ИЛО, *c* — ИЛОЭ, *d* — КМ.

стей 3–5 нм. Моделирование роста покрытий по специальной программе [13] показало, что формирование нанорельефа в пленке, формируемой методом ИЛОЭ, обусловлено особенностями скоростного и углового распределения атомов. Атомы падали под самыми различными углами на поверхность пленки, имея относительно низкую скорость. Бомбардировка такой структуры высокоэнергетическими атомами могла вызывать уплотнение атомной упаковки и сглаживание рельефа. Такой эффект реализован при получении пленок WO_x другими методами. В методе ИЛО высокоэнергетические атомы и ионы образовывались при воздействии лазерного излучения на мишень. При осаждении методами ИПР и КМ высокоскоростные ионы образовывались в плазме газового разряда и ускорялись в направлении подложки при положительной полуволне напряжения, подаваемого на мишень.

Высокотемпературный отжиг вызывал существенные изменения в морфологии пленок, которые зависели от примененных методов низкотемпературного осаждения (рис. 3). Анализ АСМ-изображений указывал на кристаллизацию всех пленок, однако кристаллиты пленок различались по размерам и форме. При этом пленки заметно различались и пористостью. Пленки, полученные методом ИЛО, отличались наиболее крупными размерами микрокристаллов и низкой пористостью. Пленки, полученные методами ИПР и КМ, состояли из кристаллов микронных размеров и имели относительно гладкую поверхность, а пористость зависела от метода осаждения. АСМ-изображения для пленок, полученных методами КМ и ИЛО, напоминали совокупность пластинчатых образований, уложенных в несколько слоев, а для пленок, нанесенных методами ИПР и ИЛОЭ, изображение более соответствовало однослойному пленке.

Электрофизические параметры структур Pt/WO_x/SiC, приготовленных с применением различных способов осаждения оксидной пленки

Способ осаждения	$(R_b/R_n)^{+/-}$	C_e , см	d , нм ($\epsilon = 10$)	I^+ 10^{-9} А (0.5 В)	I^+ 10^{-9} А (после ТО)	I^- , 10^{-9} А (-2 В)	I^- , 10^{-9} А (после ТО)	R^+ , Ом (0.5 В)
ИПР	0.36/0.3	$2.4 \cdot 10^3$	105	$2.4 \cdot 10^2$	≤ 1 (10 В)	$7.4 \cdot 10^2$	≤ 1 (10 В)	$2.1 \cdot 10^6$
ИЛО	0.36/0.42	$1.4 \cdot 10^3$	174	92	92(2.1 В)	23	23(7.12 В)	$5.4 \cdot 10^6$
КМ	0.25/0.25	$2.6 \cdot 10^3$	95	$1.1 \cdot 10^4$	67(2.2 В)	$8.8 \cdot 10^3$	10^2 (5.4 В)	$4.7 \cdot 10^4$
ИЛОЭ	0.67/0.87	$8.3 \cdot 10^2$	300	52	52(1.7 В)	13	13(5.9 В)	$9.6 \cdot 10^6$

Примечание. ИПР — ионно-плазменное распыление, ИЛО — ионно-лазерное осаждение. КМ — комбинация методов ИПР и ИЛО, ИЛОЭ — метод ИЛО с применением экрана. ТО — термическая обработка.

ночному покрытию с различной глубиной рельефа поверхности.

В пленках, полученных методом ИЛО, микрокристаллы состояли из плотно упакованных нанокристаллитов (светлые точки на АСМ-изображениях микрокристаллов), что обуславливало формирование достаточно гладкого микрорельефа пленок. Наиболее развитую поверхность имели пленки, полученные методом ИЛОЭ.

На спектрах КРС всех пленок после осаждения присутствовали только две сильно уширенные полосы в диапазоне волновых чисел $100-500 \text{ см}^{-1}$ и $600-1000 \text{ см}^{-1}$. Такие спектры соответствуют аморфному ($a\text{-WO}_x$) или наноструктурированному оксиду ($ns\text{-WO}_x$) [7]. Кристаллизация пленок при отжиге проявлялась в появлении относительно узких пиков в области волновых чисел 270, 330, 717 и 808 см^{-1} (на рис. 4 указаны стрелками). Наиболее качественно кристаллизация протекала в пленках, полученных методом ИЛОЭ. На спектрах КРС этой пленки проявились все пики, и они имели наименьшую ширину на полувысоте. С учетом этих критериев наиболее дефектной после отжига осталась структура пленки, полученной методом КМ. Установленные параметры спектров КРС соответствовали моноклинной фазе $\gamma\text{-WO}_3$.

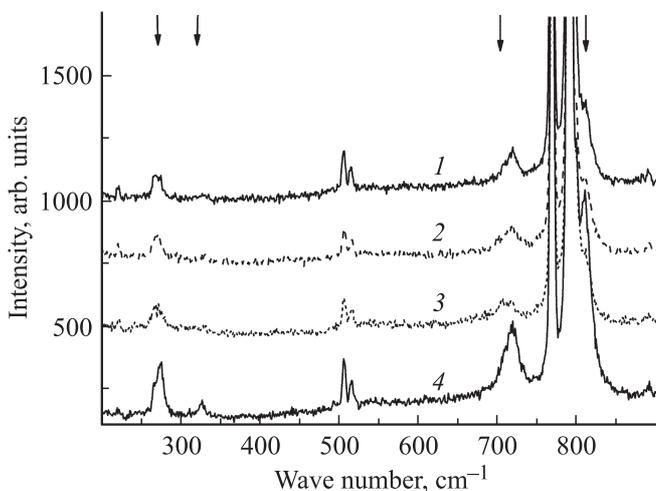


Рис. 4. Спектры КРС, измеренные после отжига при 600°C структур WO_x/SiC, полученных методами: 1 — ИПР, 2 — ИЛО, 3 — КМ, 4 — ИЛОЭ.

3.2. Электрофизические характеристики структур WO_x/SiC и MOSiC

ВАХ всех сформированных структур имели диодный характер, как при комнатной температуре измерения, так и при повышенной (350°C). Причем большие токи наблюдались при подаче положительного напряжения на оксид вольфрама как при наличии на нем платинового контакта, так и без него. С повышением температуры ВАХ становились более симметричными с одновременным возрастанием токов при заданных напряжениях. Конкретные величины изменений ВАХ на воздухе и в H₂-содержащей среде зависели от способа получения пленки. Так, при прижимном контакте к пленке оксида, при подаче водорода, максимальный сдвиг по напряжению при уровне тока 10 мкА в прямом направлении наблюдался на пленках, полученных методом ИЛОЭ и достигал 4.6 В. На пленках другого способа приготовления величина сдвига не превышала 2.2 В. Примерно такую же величину сдвига обнаружили в работе [2] на структуре Pt/WO₃/SiC, в которой пленки наносились традиционным методом ионно-плазменного распыления.

Результаты измерения емкости C_e и последовательно соединенного с емкостью сопротивления R_b , через которое происходит зарядка-разрядка емкости, представлены в таблице. R_b дано для положительной полярности R_b^+ . Расчеты проведены по формуле плоского конденсатора $C_e = \epsilon S / 4\pi d$. При определении толщины области, на границе которой происходило накопление электронов (d), для диэлектрической проницаемости ϵ взято значение, равное 10. В [14] для статической ϵ_0 приводится величина 50, а для динамической ϵ_∞ при больших частотах величина равна $\epsilon_\infty = 5$. Микро- и нанокристаллическое строение полученных пленок WO_x поднимает проблему определения зависимости ϵ от частоты при изменении структурного состояния пленок оксида.

Площадь $S \approx \pi 10^{-2} \text{ см}^2$ соответствовала геометрической по диаметру контакта 0.2 см. Здесь же даны значения токов в прямом направлении I^+ при 0.5 В и в обратном I^- при 2 В, измеренных сразу после создания тонкопленочных Pt-контактов. Также представлены величины этих токов, измеренные после дополнительного ТО и испытаний в H₂-содержащей атмосфере. В скобках ука-

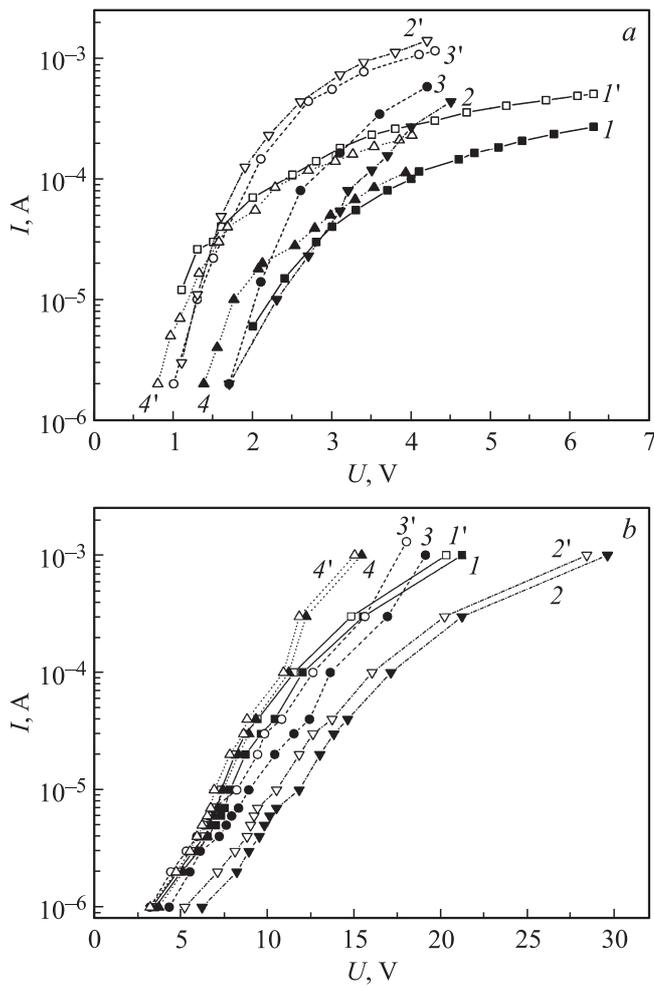


Рис. 5. Прямые (a) и обратные (b) ветви ВАХ, измеренные при 350° на воздухе (I–4) и в водородосодержащей воздушной среде (I'–4') для структур Pt/WO_x/SiC, в которых оксидные пленки осаждались различными методами: 1, I' — ИПР; 2, 2' — ИЛО; 3, 3' — КМ; 4, 4' — ИЛОЭ.

заны напряжения, при которых определены значения токов. Величина R^+ (0.5 В) соответствует сопротивлению исследованных образцов при положительном смещении, равном 0.5 В. Заметное превышение величин R^+ (0.5 В) над R_b указывает на тот факт, что токопрохождение при постоянном напряжении определялось процессами в оксиде во всех случаях приготовления сенсорных структур.

После ТО и испытаний в H₂-содержащей атмосфере емкостной сигнал структуры не определялся, т.е. был меньше сигнала от параллельной емкости измерительной установки (5–7 пФ).

ВАХ структуры с Pt-контактами, измеренные при 350°С в прямом и обратном направлениях после дополнительного ТО, представлены на рис. 5, a и 5, b соответственно. Видно, что при подаче водорода для всех структур наблюдалось возрастание тока, соответственно регистрировался отрицательный сдвиг напряжения при

заданном токе. Эти сдвиги напряжений в прямой и обратной ветви ВАХ по абсолютной величине представлены на рис. 6, a и b, соответственно. При прямом смещении на участке от 1 до 2 В на ВАХ, представленных в полулогарифмическом масштабе, $\lg I$ растет линейно с U с наклоном 1.7. При $kT \approx 52$ мэВ (623 К) это соответствовало коэффициенту идеальности $n \approx 4.9$ в экспоненциальной зависимости вида

$$I = I_0 \exp \frac{eU}{nkT},$$

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана. Величина тока I_0 для согласования с экспериментальными значениями взята равной $2 \cdot 10^{-8}$ А. При больших напряжениях в прямом направлении наблюдалось замедление роста тока от напряжения, т.е. сказывалось влияние последовательного сопротивления. В качестве R_b могло выступать сопротивление SiC-подложки с областью

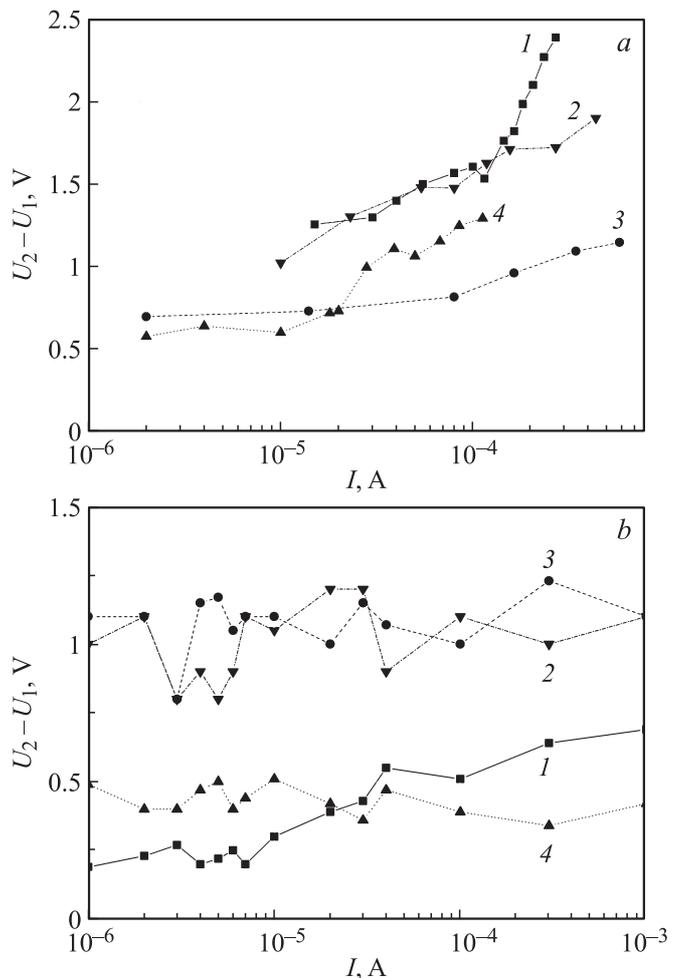


Рис. 6. Зависимости от тока разности напряжений, измеренных на прямой (a) и обратной (b) ветви ВАХ на воздухе U_1 и в водородосодержащей воздушной среде U_2 для структур Pt/WO_x/SiC, в которых оксидные пленки осаждались различными методами: 1 — ИПР, 2 — ИЛО, 3 — КМ, 4 — ИЛОЭ.

объемного заряда, нейтральной областью и областью при тыловом контакте, примыкающей к Ni-покрытию. На обратных ветвях ВАХ в диапазоне 5–15 В также выделялись линейные участки с наклоном ~ 0.5 , что соответствовало еще большему коэффициенту идеальности $n \approx 42$.

Сдвиги по напряжению при прямом смещении для малых токов составляли 0.6–1 В. При больших токах сдвиги подрастали и достигали 2.4 В для пленок, полученных методом ИПР. При обратном смещении сдвиги в диапазоне токов 10^{-3} – 10^{-6} А были почти постоянны для пленок, полученных методами КМ и ИЛО, и составляли 1 В, для ИЛОЭ ~ 0.5 В. В случае применения метода ИПР обнаружена тенденция к нарастанию сдвига от 0.5 до 1.0 В с ростом величины тока. Характерные времена изменения напряжения при подаче водорода составляли десятки секунд. При этом наблюдались быстрые первоначальные изменения с последующей замедленной динамикой.

4. Обсуждение результатов

Обнаружение на структурах Pt/WO₃/SiC/Ni/Pt больших токов при положительном напряжении на оксиде (т.е. $I^+(U) > I^-(U)$) говорит о протекании электронных токов через потенциальный барьер. В свою очередь, если учесть, что использовалась подложка *n*-6H-SiC, и при лазерном осаждении на нее пленка Pt давала потенциальный барьер для электронов [10], тонкая пленка WO_x может заряжаться положительно, как область объемного заряда при прямом физическом контакте Pt/*n*-6H-SiC. Суммарное электрическое поле в пленке из-за избытка электронов на Pt-контакте препятствует движению электронов из глубины SiC к металлу, т.е. возникает потенциальный барьер для этих электронов. Для сквозного прохождения электронов важна величина потенциала на границе Pt/WO_x. Она равна разнице уровней Ферми в металле и SiC, если вклад электронов от WO_x невелик. Заметим, что при размерах кристаллов WO_x, примерно равных $10^{-5} \times 10^{-4} \times 10^{-4}$ см (рис. 3), т.е. при их объеме $\sim 10^{-13}$ см³, общее число электронов в них при концентрации мелких доноров 10^{16} см⁻³ составит всего $\sim 10^3$. Если применяется диодная теория выпрямления, как это делается в работах [3,4], то длина свободного пробега электрона должна превышать размер области потенциального барьера [15], т.е. в рассматриваемой ситуации толщину оксида и области пространственного заряда (ОПЗ) в SiC. В работе [3] толщина оксидной пленки варьировалась в диапазоне 14–44 нм, а в [4] составляла ~ 100 нм, т.е. длина баллистического прохода электронов должна превышать эти величины плюс протяженность потенциального барьера в SiC, которая может также составлять заметную долю от общей протяженности [11]. В работах [3,4] эти необходимые условия применимости представлений диодной теории не обсуждаются. В [11] для контакта Pt/6H-SiC

выполнимость этих условий оценивалась, исходя из известных значений подвижности для SiC. Проведенный анализ научных информационных источников не позволил выявить сведения по подвижности электронов μ_n в кристалле WO₃. Разумно предположить, что она невелика ($\mu_n < 10^2$ см²/(В·с)), а значит, невелика будет и длина свободного пробега электронов в сравнении с толщиной оксида. Возникает проблема оценки результатов измерений по диодной теории как с учетом рассеяния электронов на фононах и заряженных примесях, так и на границах зерен.

Толщины *d* в таблице, определенные при комнатной температуре из значений емкости *C_e*, характеризуют, на наш взгляд, усредненную по площади эффективную толщину пленки оксида. В самом деле, величина емкости при непосредственном контакте Pt и 6H-SiC, измеренная в [11], больше, чем в рассматриваемом случае с тонким оксидным слоем. При последовательном соединении емкостей оксидного слоя и области ОПЗ в SiC в измерениях проявится меньшая, т.е. обусловленная оксидом. Накопление зарядов на границе WO_x/SiC может происходить по причине наличия межфазных электронных состояний акцепторного типа. Если учесть, что ширина запрещенной зоны в WO₃ примерно равняется 2.8 эВ [14], а в SiC ширина зоны ~ 3 эВ, то может образоваться гетеропереход, на котором возможны электронные состояния для удержания зарядов.

Из таблицы видно, что наибольшие расчетные толщины оксидов получены при применении методов ИЛО (147 нм) и ИЛОЭ (300 нм) и меньшие в случаях ИПР (105 нм) и КМ (95 нм). Интересно провести сравнение данных по расчетной толщине пленок WO_x (см. таблицу) с максимальными перепадами рельефа на АСМ-изображениях (рис. 3). Глубина „пор“ в пленках, полученных методом ИПР, составила ~ 50 нм, методом ИЛО ~ 60 нм, методом КМ ~ 90 нм, методом ИЛОЭ ~ 60 нм. Видно, что при КМ-осаждении после отжига образуются поры, почти насковзь пронизывающие пленку. В случае ИПР глубина пор составляет 0.48 от толщины пленки, а в случае ИЛО 0.34. В случае ИЛОЭ отношение глубины пор к толщине пленки самое малое и составляет 0.27. Однако, согласно АСМ-измерениям, поверхностная плотность пор в этой пленке оказывается наибольшей, что указывает на пористость всего объема этой пленки оксида.

Результаты измерения толщины оксидных слоев по результатам электрофизических измерений в определенной степени коррелируют с результатами ОРПИ исследований для пленок, полученных методами ИПР, КМ и ИЛО. Наблюдаемое разногласие в результатах измерений для пленки, полученной методом ИЛОЭ, может объясняться высокой дефектностью (пористостью) структуры на микро- и наноуровнях, хотя на атомном уровне, согласно КРС исследованиям, реализована наиболее совершенная упаковка атомов.

Коррелируют с относительными величинами глубины пор и величины токов в прямом I^+ и обрат-

ном I^- направлениях: самые большие $I^{+/-}$ зафиксированы для КМ-метода осаждения, самые малые для метода ИЛОЭ. Соответственно ведут себя сопротивления структур R^+ (0.5 В), представленные в таблице.

Заметим, что примерное равенство сопротивления R_b для всех видов осаждения, кроме метода ИЛОЭ, говорит о реализации его частью структуры, последовательно соединенной с оксидным слоем и способной к накоплению заряда, скорее всего в материале SiC или приграничной области WO_x/SiC . Оксид заряжен положительно при всех толщинах из-за термодинамического перераспределения электронов между ним, металлом и SiC. Таким образом в оксиде реализуется часть потенциального барьера, препятствующего движению электронов из SiC в металл. При малой подвижности электронов движение их по оксиду будет происходить по диффузионной модели с большим числом актов рассеяния на фонах на пути движения по микрокристаллу [11]. Заметим, что неподвижные положительные заряды в оксиде увеличивают число актов рассеяния электронов, уменьшая подвижность в дополнение к фононному рассеянию. Рассмотрение усложняется из-за сложного расположения поверхностей физического касания микро- и нанокристаллов как между собой, так и с поверхностью металлического контакта и SiC-подложки, что приводит к сложным путям протекания электронного тока.

Уменьшение токов I^+ и I^- после длительных испытаний и дополнительной ТО можно связывать с увеличением высоты потенциального барьера. Это в свою очередь может означать увеличение концентрации электронов в SiC из-за образования дополнительных донорных состояний. Вероятно, постобработка осажденных пленок WO_x при 600°C не обеспечивала качественного отжига структурных нарушений, возникающих при осаждении высокоэнергетичных атомов. Термоциклирование и окислительно-восстановительные реакции при испытаниях в водородно-воздушной смеси, а также дополнительный отжиг могли вызывать изменения метастабильных состояний в поверхностном слое SiC-подложки. При этом должно наблюдаться уменьшение R_b .

Функциональные зависимости $\Delta U(I)$ (рис. 6) не подчиняются правилу [5], согласно которому чем большие толщины оксида, тем раньше по току начинается нарастание отклика. В нашем случае оказывается важной не только толщина оксида, но и структурные характеристики, обусловленные особенностями приготовления систем. При малых токах ΔU постоянны и составляют величины ~ 0.7 В, что при коэффициенте идеальности $n \approx 4$ соответствует уменьшению барьера на ~ 0.17 В. Однако, следует помнить о проблематичности применения представлений диодной модели в реализованных физических условиях. На это указывают и большие величины коэффициента идеальности, формально определенные из ВАХ (рис. 5, 6), а также сложный двухступенчатый характер изменения тока при подаче водорода.

Постоянство ΔU в зависимости от токов при обратном смещении говорит о том, что величина последовательного сопротивления при подаче водорода не менялась, а все изменение ΔU связано с изменением напряжения на барьерах для поддержания протекающего тока. Это обстоятельство позволяет говорить о том, что обратные ветви ВАХ определяются теми участками структур, где есть потенциальные барьеры. На наличие потенциального барьера на границе Pt/ WO_x , который уменьшается из-за поляризации вошедшего в структуру водорода на границе, указывает одинаковость величин изменений ΔU при прямом напряжении для малых токов и обратном напряжении.

Обратим внимание на экспериментальный результат, заключающийся в достаточно сильной реакции на водород (относительно высокая величина ΔU) в случае испытаний системы WO_x/SiC сразу после осаждения оксида. Особенность в том, что в этом случае не должно быть каталитического разложения молекулы водорода, как в случае платины на оксиде, а реакция на водород была зафиксирована. Наиболее правдоподобное объяснение может быть в том, что под иглой на микрокристаллах образовывалось сильное электрическое поле [10], которое при повышенной температуре способно поляризовать молекулу водорода, проникающую в малый подигольный объем за счет диффузии через поверхность оксида. Малость объема обеспечивает концентрацию электронных потоков в узком канале, что определяет эффективность заполнения водородом токоопределяющих областей. Эти два фактора и могут объяснять повышенную чувствительность по водороду. В этой связи возникает интерес к использованию геометрических факторов для токопрохождения в сенсорах на базе рассмотренных структур. Иными словами, водород должен перемещаться к тем местам структуры, где проходят электронные потоки, а это наиболее вероятно при малом диаметре площади контакта, если водород проникает через область на периметре контакта.

Стабилизация электрофизических свойств структур происходит по мере увеличения времени термообработки и проведения работ при повышенных температурах с участием водорода. Естественно, что изменение и стабилизация электрофизических свойств обусловлены соответствующими структурными изменениями как на микро- так и на наноуровне, происходящими внутри микрокристаллов WO_x , а также на их поверхности, в частности, в местах физического контакта, где возможно перемещение электронов. ВАХ, представленные на рис. 5, оказываются обратимыми в пределах времен измерения. Для разных способов осаждения пленок WO_x ВАХ становятся сходными по функциональному виду $I(U)$, а также величинам токов и напряжений. Чувствительность к водороду у образца, полученного методом ИЛОЭ с последующим осаждением платины, становится меньше, чем было после первичного отжига, однако остается на уровне 1.2 В при 100 мкА в прямом направлении.

5. Заключение

Таким образом, изменение физических характеристик, в частности энергетического спектра и химической активности потока атомов W при создании пленок оксида вольфрама в кислороде может существенно влиять на их физические свойства, которые реализуются последующими отжигами при повышенных температурах, превышающих рабочие температуры сенсоров на водород, созданных на основе этих пленок.

Полученные методами ИЛО, ИЛОЭ, КМ, ИПР при комнатной температуре осаждения пленки оксида вольфрама первоначально обладали аморфной структурой, которая подвергалась кристаллизации при последующей термообработке на воздухе. Способ низкотемпературного осаждения оказывал влияние на степень кристаллического совершенства и форму микро- и нанокристаллов, а также рельеф и пористость газочувствительных слоев, возникающих после отжига. Это отражалось на величине чувствительности к водороду, достигающей максимального значения для ИЛОЭ способа после первичного отжига. Метастабильный характер структуры, образующейся в случае отжига при 600°C, не обеспечивал стабильности сенсорных свойств, которые изменялись после длительных испытаний.

Стабилизация величины чувствительности к водороду при наличии Pt-контакта достигается дополнительными термообработками, проводимыми как специально, так и происходящими естественно при работе в водородосодержащей среде при повышенных температурах эксплуатации (до 350°C). В структуре Pt/WO_x/SiC удастся поддерживать величину сдвига напряжения на уровне 1.2–2.4 В при токах 100–200 мкА при реакции на водород (2% водорода в воздухе). Наиболее стабильными сенсорными свойствами обладали структуры с пленкой WO_x, полученной методом ИПР.

Можно предположить, что подбор режимов отжига (температуры, ступенек по температуре, длительности) и, возможно, варьирование химического состава, в частности легирование пленок WO_x позволит оптимизировать микро- и нанокристаллическое строение пленки оксида и улучшить характеристики водородного датчика на основе MOSiC для осложненных условий эксплуатации.

Исследования проводились в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы, а также при поддержке ведущей научной школы НШ-3746.2010.2 Советом по грантам Президента Российской Федерации.

Список литературы

- [1] О.В. Анисимов, В.И. Гаман, Н.К. Максимова, Ю.П. Найден, В.А. Новиков, Е.Ю. Севастьянов, Ф.В. Рудов, Е.В. Черников. ФТП, **44** (3), 383 (2010).
- [2] A. Trinchì, S. Kandasamy, W. Wlodarski. Sensors Actuators B, **133**, 705 (2008).
- [3] S. Kandasamy, A. Trinchì, W. Wlodarski, E. Comini, G. Sberveglieri. Sensors Actuators B, **111–112**, 111 (2005).
- [4] S. Nakagomi, K. Okuda, Y. Kokubun. Sensors Actuators B, **96**, 364 (2003).
- [5] G. Soto, W. De La Cruz, J.A. Díaz, R. Machorro, F.F. Castellón, M.H. Farías. Appl. Surf. Sci., **218**, 281 (2003).
- [6] S. Yamamoto, A. Inouye, M. Yoshikawa. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B, **266**, 802 (2008).
- [7] M. Filipescu, S. Orlando, V. Russo, A. Lamperti, A. Purice, A. Moldovan, M. Dinescu. Appl. Surf. Sci., **253**, 8258 (2007).
- [8] R.N. Ghosh, P. Tobias, B. Golden. Mater. Res. Soc. Symp., **742**, K7.5.1 (2003).
- [9] В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, А.Г. Гнедовец, В.В. Зуев, М.В. Демин. ФТП, **44** (4), 556 (2010).
- [10] Н.Ф. Ковтонюк, Ю.А. Концевой. Измерения параметров полупроводниковых материалов (М., Металлургия, 1970).
- [11] Р.И. Романов, В.В. Зуев, В.Ю. Фоминский, М.В. Демин, В.В. Григорьев. ФТП, **44** (9), 1229 (2010).
- [12] K. Sauvet, A. Rougier, L. Sauques. Sol. Energy Mater. Solar Cells, **92**, 209 (2008).
- [13] В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец, Р.И. Романов. ФХОМ, **2**, 46 (2010).
- [14] S.J. Hong, H. Jun, P.H. Borse, J.S. Lee. Int. J. Hydrogen Energy, **34**, 3234 (2009).
- [15] Г.Е. Пикус. Основы теории полупроводниковых приборов (М., Наука, 1965).

Редактор Т.А. Полянская

Properties of tungsten oxide thin films formed by ion-sputtering and laser deposition methods for MOSiC-based hydrogen sensor

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

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

* Moscow State Technological University „Stankin“,
127994 Moscow, Russia

Abstract Pulsed reactive methods of ion sputtering and laser ablation were used to deposit thin film structures containing gas-sensitive WO_x and catalytic Pt films on SiC crystal at room temperature. Annealing of amorphous WO_x films in an air at a temperature of 600°C resulted in a growth of micro- and nano-crystals which characteristics depended on the low-temperature deposition conditions. Differences in the crystal and atomic structures resulted in noticeable differences in electrical properties and temporal stability of the sensors. The highest response in H₂-containing air was detected for thin-film structure formed by the deposition of low energy laser-initiated atomic flux in a shadow of screen. Voltage shift was as high as 4.6 V for current of ~ 10 μA under the introduction of hydrogen (2% H₂ in an air of laboratory humidity) at a temperature of 350°C. Metastability of the deposited thin film structures resulted in marked decrease of voltage shift after prolonged cyclic testing. The more stable voltage shift was about 2 V under positive polarization of Pt contact and it was detected in thin film structures deposited by pulsed ion-sputtering technique.