

Влияние состояния поверхности кремния на чувствительность к водороду барьерных структур Pd/n-Si

© В.М. Калыгина, Л.С. Хлудкова, В.И. Балюба, Т.А. Давыдова

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, 634050 Томск, Россия

(Получена 8 января 2002 г. Принята к печати 11 марта 2002 г.)

Исследовано влияние термического отжига кремния перед нанесением палладиевого контакта на чувствительность к водороду барьерных структур палладий–(естественный окисел)–кремний. Показано, что структуры на основе отожженного кремния имеют существенно большую чувствительность к водороду и меньшее время отклика, чем структуры на основе кремния, не подвергавшегося отжигу. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения структурных изменений, происходящих при термообработке на границе раздела кремния–(естественный окисел).

В работах [1–4] показано, что барьерные структуры палладий–(естественный окисел)–кремний могут быть использованы в качестве эффективных детекторов водорода. Как известно, на границе раздела кремний–(собственный окисел) вследствие структурного несоответствия сопрягающихся фаз возникают механические напряжения [5], которые могут существенно изменять свойства как полупроводника, так и окисла и таким образом влиять на характеристики приборных структур. Величина этих напряжений может быть уменьшена путем термического отжига. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния термообработки кремния перед нанесением палладиевого контакта на чувствительность к водороду барьерных структур палладий–(естественный окисел)–кремний.

Структуры Pd/n-Si были изготовлены на основе эпитаксиальных слоев кремния с уровнем легирования $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Барьерный контакт создавался термическим испарением палладия в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па. Площадь контакта составляла $1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$. Исследовались два типа структур. При изготовлении структур первого типа палладий наносился на кремний, на поверхности которого присутствовал тонкий слой естественного окисла. При изготовлении структур второго типа кремний, на поверхности которого также присутствовал естественный окисел, перед напылением палладия подвергался отжигу в вакууме при температуре 500°C в течение 10 мин. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось при комнатной температуре в герметичной камере, заполненной либо воздушной средой, либо газовой смесью водород/воздух, содержащей 1 об% H_2 .

На рис. 1 представлены прямые ветви ВАХ структур первого (кривая 1) и второго (кривая 2) типа, измеренные в воздушной среде. В диапазоне смещений 0.05–0.25 В прямая ветвь ВАХ $I(V)$ описывается экспоненциальной зависимостью и может быть аналитически представлена в виде

$$I = SAT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right),$$

где S — площадь контакта, A — эффективная постоянная Ричардсона, T — абсолютная температура,

k — постоянная Больцмана, Φ_B — высота барьера, q — заряд электрона, n — коэффициент неидеальности.

Значения коэффициента n для структур первого типа составляют 1.2, для структур второго типа — 1.9. Величина Φ_B , определенная по ВАХ (при $A = 110 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$), равна 0.78 и 0.75 эВ для структур соответственно первого и второго типов. Таким образом, барьерные структуры Pd/n-Si, изготовленные на основе отожженного кремния, имеют большой коэффициент неидеальности и несколько меньшую высоту барьера, чем структуры, полученные на неотожженном кремнии.

При напуске водорода в измерительную камеру для обоих типов структур наблюдалось увеличение прямого тока. Структуры второго типа имели значительно большую чувствительность к водороду, чем структуры первого типа. Если для структур первого типа при воздействии воздушной смеси, содержащей 1 об% H_2 , прямой ток при напряжении 0.05 В увеличивался в 2–3 раза, то для структур второго типа — в 20–30 раз. Величина отношения токов в среде с водородом и без него I_{H}/I для обоих типов структур уменьшалась с увеличением

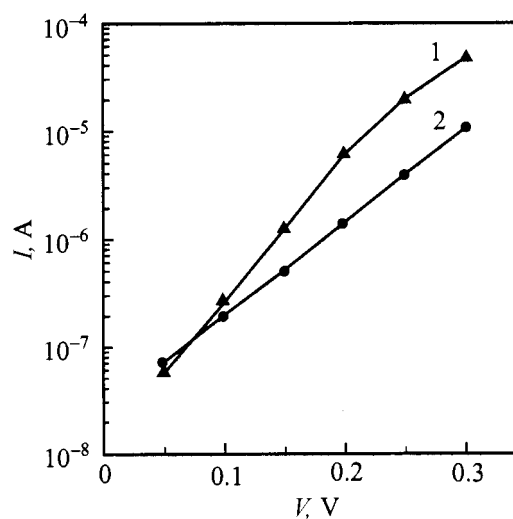


Рис. 1. Прямые ветви вольт-амперных характеристик структур Pd/n-Si на основе неотожженного (1) и отожженного (2) кремния, измеренные в воздушной среде.

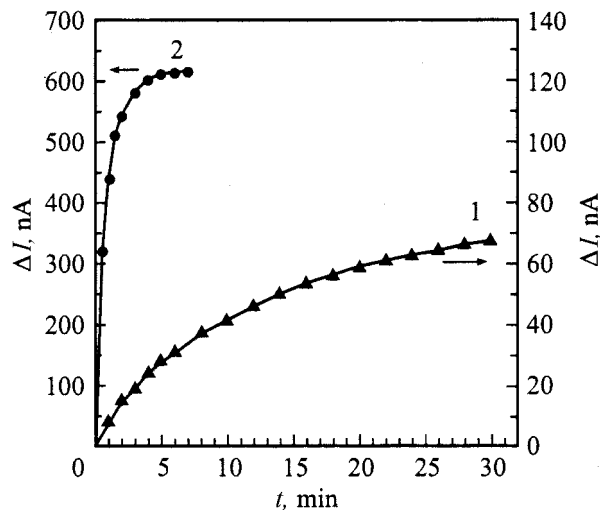


Рис. 2. Зависимости изменения тока от времени после напуска водорода в измерительную камеру для структур Pd/n-Si на основе неотожженного (1) и отожженного (2) кремния.

ем приложенного напряжения. Максимальные значения I_H/I наблюдались при напряжениях 0.05–0.10 В.

На рис. 2 представлены зависимости приращения тока $\Delta I = I_H - I$ от времени после напуска водорода в измерительную камеру. Ток измерялся при прямом смещении 0.05 В. Как видно из рис. 2, для структур второго типа (кривая 2) время установления стационарного значения тока на порядок меньше, чем для структур первого типа (кривая 1), и составляет 3–4 мин.

Таким образом, структуры Pd/n-Si на основе кремния, отожженного в вакууме при температуре 500°C, имеют существенно большую чувствительность к водороду и меньшее время отклика, чем структуры на основе кремния, не подвергавшегося отжигу.

Полученные результаты могут быть объяснены с точки зрения структурных изменений, происходящих при термообработке в слое естественного окисла и прилегающих к нему областях кремния. Термический отжиг приводит к релаксации механических напряжений на границе раздела кремний–(естественный) окисел, что сопровождается образованием дефектов. Поскольку центрами адсорбции газов на реальной поверхности кремния являются, как правило, дефекты [6], увеличение их концентрации после термообработки должно приводить к увеличению чувствительности структур Pd/n-Si к водороду. В наших экспериментах косвенным подтверждением увеличения после отжига концентрации дефектов на границе раздела кремний–(естественный окисел) может служить тот факт, что после термообработки кремния увеличивается коэффициент неидеальности и уменьшается высота барьера в структурах Pd/n-Si.

Меньшее время отклика структур Pd/n-Si на основе отожженного кремния обусловлено, по-видимому, уменьшением после отжига плотности медленных состояний границы раздела кремний–(собственный окисел).

Как отмечается в [7], при прогревах образцов кремния в вакууме при температуре выше 230°C медленные состояния границы раздела, время перезарядки которых составляет минуты и даже часы, практически исчезают. Поэтому время установления равновесия при зарядке поверхности вследствие адсорбции атомов водорода уменьшается.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что термообработка кремния перед нанесением палладиевого контакта существенно улучшает параметры газовых сенсоров на основе барьерных структур Pd/n-Si.

Список литературы

- [1] A. Diligenti, M. Stagi, V. Ciuti. Sol. St. Commun., **45**, 347 (1983).
- [2] M.C. Petty. Sol. St. Electron., **29**, 89 (1986).
- [3] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, С.В. Слободчиков. ЖТФ, **63** (2), 185 (1993).
- [4] В.И. Гаман, П.Н. Дробот, М.О. Дученко, В.М. Калыгина. Поверхность, № 11, 64 (1996).
- [5] С.А. Литвиненко, В.В. Митрофанов, В.И. Соколов. ЖТФ, **51** (4), 828 (1981).
- [6] В.Г. Литовченко. Полупроводниковая техника и микроэлектроника, № 9, 92 (1972).
- [7] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности (М., Наука, 1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of the state of silicon surface on hydrogen sensitivity of barrier structures Pd/n-Si

V.M. Kalygina, L.S. Khludkova, V.I. Baljuba, T.A. Davydova

V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute, 634050 Tomsk, Russia

Abstract Influence of annealing of silicon before evaporation of palladium on hydrogen sensitivity of barrier structures palladium–(native oxide)–silicon has been studied. Structures based on annealed silicon were shown to have much greater sensitivity to hydrogen and lesser response time than those based on unannealed silicon. Data obtained are discussed in the framework of structure changes taking place at the silicon–(native oxide) interface under annealing.