

03;07

Реализация энергоэкономного режима детектирования водорода с применением полупроводниковой структуры Pt/WO_x/SiC

© В.В. Зуев¹, М.В. Демин¹, В.Ю. Фоминский¹, Р.И. Романов¹,
В.В. Григорьев¹, В.Н. Неволин²

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 30 марта 2015 г.

Показано, что при повышенных температурах ($\sim 350^\circ\text{C}$) наиболее выраженный отклик на H₂ тонкопленочной структуры Pt/WO_x/SiC достигается при регистрации изменения напряжения на обратной ветви вольт-амперной кривой. Сравнительные исследования токопрохождения сквозь структуру и по ее поверхности (с нанесенной пленкой Pt) позволили установить, что изменение свойств интерфейсов Pt/WO_x и WO_x/SiC под воздействием H₂ во многом определяет эффективность отклика структуры при использовании „поперечной“ геометрии измерения. Для 2%-й концентрации H₂ в воздухе величина уменьшения напряжения на обратной ветви для тока $\sim 10\ \mu\text{A}$ достигала 5 V против 2 V на прямой ветви и при „планарной“ геометрии измерений.

В настоящее время полупроводниковые многослойные структуры достаточно широко применяются для детектирования водорода. Принято регистрировать изменения омических, емкостных, оптических и других свойств таких структур. В качестве газочувствительного элемента особенно широко используется оксид вольфрама (WO_x), который при воздействии H₂ эффективно изменяет свои электрические и оптические свойства [1]. При создании традиционных резистивных датчиков водорода измерение токопрохождения в слоях WO_x проводится вдоль поверхности пленочного оксидного слоя („планарная“ геометрия измерения) [2]. Другое направление применения этого оксида связано с созданием многослойных структур типа металл–металлооксид–полу-

проводник и регистрацией их вольт-амперных характеристик (ВАХ) [3]. При получении структуры для осложненных условий детектирования H_2 , в частности при повышенных температурах, в настоящее время в качестве полупроводниковой подложки начинает использоваться широкозонный полупроводник — карбид кремния (SiC). Общепринятой можно считать методику детектирования H_2 по измерению напряжения на прямой ветви ВАХ, регистрируемой в „поперечной“ геометрии токопрохождения. Изменение токопрохождения при этом в основном связывается с изменением барьера металл–оксид и сопротивления пленки WO_x за счет внедрения водорода [4].

С научной и практической точек зрения представляется важным сопоставить возможности планарной и поперечной геометрии регистрации водорода, а также выявить возможности повышения их эффективности. Актуальность совершенствования поперечной геометрии регистрации водорода заключается в возможности минимизации рабочей области детектора и ее реализации на одном чипе с другими сенсорами, что необходимо для создания многофункциональных датчиков для осложненных условий мониторинга газовых сред.

Цель работы заключалась в сравнительном исследовании механизмов токопрохождения и реакции на H_2 тонкопленочной структуры Pt/ WO_x /SiC при использовании поперечной и планарной геометрии измерения ВАХ, выявлении особенностей регистрации H_2 в поперечной геометрии и определении условий наиболее эффективного применения такой геометрии при повышенных температурах детектирования водорода.

Осаждение пленок WO_x на пластины 6H-SiC проводилось методом ионно-плазменного распыления W в смеси Ar и O_2 . После этого на поверхность пленок WO_x методом импульсного лазерного осаждения наносилась пленка Pt, которая обеспечивала активирование процессов диссоциации молекул H_2 . После получения структура Pt/ WO_x /SiC подвергалась отжигу при температуре $500^\circ C$ в течение 1 h, а затем термостатированию в диапазоне $20 - 400^\circ C$ более 10 h. При использовании планарной геометрии измерения ВАХ графитовые электроды касались поверхности пленки Pt с одной и той же стороны и располагались на расстоянии ~ 7 mm (рис. 1). В случае поперечной геометрии первый электрод касался поверхности пленки Pt, а второй — тыловой поверхности подложки SiC, на которой предварительно создавался омический контакт [5]. Поперечный размер зонда-электрода был не более $300 \mu m$.

2* Письма в ЖТФ, 2015, том 41, вып. 17

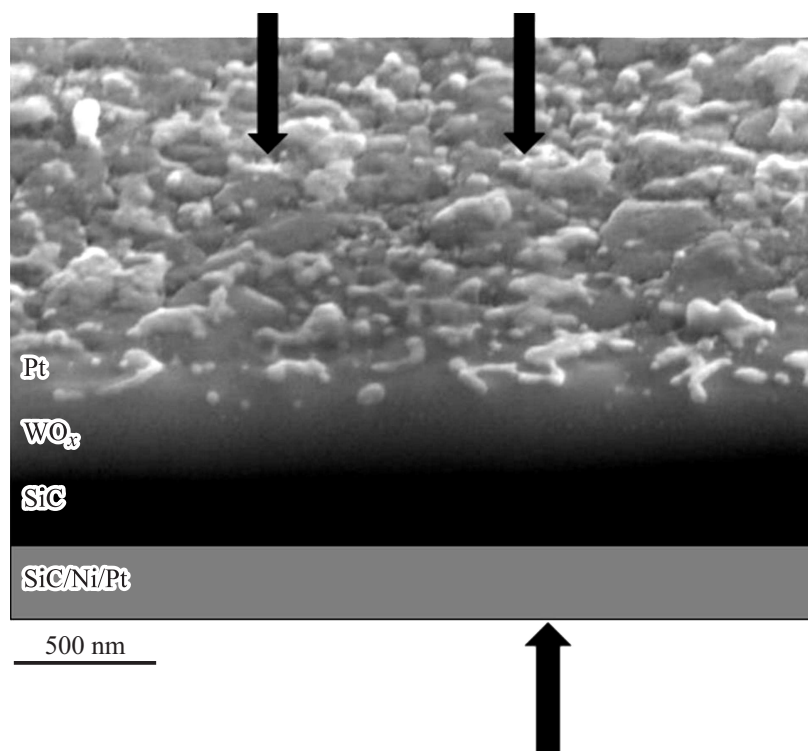


Рис. 1. Морфология структуры Pt/WO_x/SiC, использованной для регистрации водорода. Условно показан тыловой омический контакт и расположение электродов при поперечной и планарной геометрии измерений.

На рис. 1 представлено микроизображение исследуемого образца детектора. Изображение получено методом сканирующей электронной микроскопии после травления локального участка ионным пучком. Видно, что термообработка нарушала сплошность пленки Pt, и она превращалась в отдельные островки (латеральный размер $\sim 100\text{--}200\text{ nm}$), соединенные тонкими нитевидными фрагментами. Пленка WO_x (толщина $\sim 350\text{ nm}$) обладала кристаллической структурой, а на поверхности пленки заметно выделялись границы зерен, имеющих субмикронные размеры.

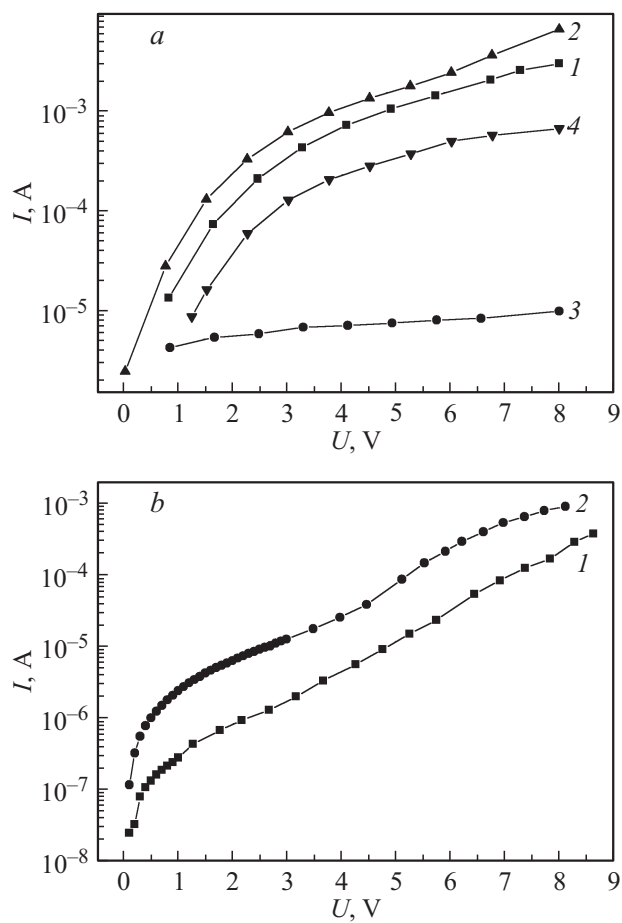


Рис. 2. *a* — прямые (1, 2) и обратные (3, 4) ветви ВАХ структуры $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{SiC}$, измеренные в поперечной геометрии при 350°C на воздухе (1, 3) и в смеси воздуха с H_2 (2, 4); *b* — измерение ВАХ в планарной геометрии на воздухе (1) и в смеси с H_2 (2).

Характер стационарных ВАХ (рис. 2) показал, что при поперечной геометрии измерения величины токов были гораздо больше при положительном напряжении на контакте Pt, чем при отрицательном. Это указывало на наличие потенциального барьера для движения электронов в направлении к этому контакту. Функциональный вид зависимостей тока I от напряжения U для прямого смещения без H_2 и под влиянием H_2 оказался одинаковым: в обоих случаях $I \sim U^2$. Это могло обуславливаться инжекцией основных носителей (электронов) из SiC через барьер в изолятор WO_x .

При обратном смещении зависимость типа $I \sim U^2$ проявлялась только под воздействием H_2 (кривые 3 и 4, рис. 2, а), а в отсутствии H_2 ток слабо зависел от напряжения. Такое поведение могло быть связано с изменением свойств контакта Pt/ WO_x . Под воздействием H_2 возможна инжекция основных носителей (электронов) в WO_x . При этом происходило увеличение концентрации электронов в WO_x за счет образования донорного состояния, которое могло формироваться при реакции водорода с атомами кислорода, изначально связанными с атомами W (превращением W^{6+} в W^{5+}) [6]. Переход контакта из запирающего состояния в инжектирующее, вероятно, и обуславливал большое изменение напряжения $\Delta U \sim 5$ V при токе $10 \mu A$. Сопротивление оксида при этом уменьшалось примерно в 3 раза. На прямых ветвях ΔU не превышала 2 V.

Для потенциальной эксплуатации системы важно, что при обратном смещении электрический пробой (ударная ионизация) созданной структуры не наблюдался вплоть до напряжения -8 V. Это, скорее всего, обуславливалось достаточной шириной области объемного заряда, охватывающей WO_x и примыкающую область SiC. Вышеупомянутое изменение свойств контакта Pt/ WO_x также может быть обусловлено изменением заряда акцепторного кислорода (O^-). Изначально он находился между Pt и WO_x , а затем, связываясь с H_2 , возвращал электрон платине [7].

Электрическая мощность в режиме ожидания водорода составляла $\sim 80 \mu W$, т. е. сравнительно малое значение при большом значении ΔU .

В планарной геометрии измерений ВАХ были симметричны, т. е. не изменяли функциональный вид при смене полярности. Изменения напряжения ΔU не превышали 2 V при токе $10 \mu A$. ВАХ были нелинейными, но имели функциональный вид, отличающийся от наблюдаемого в поперечной геометрии измерений (рис. 2, б) и описывались выражением

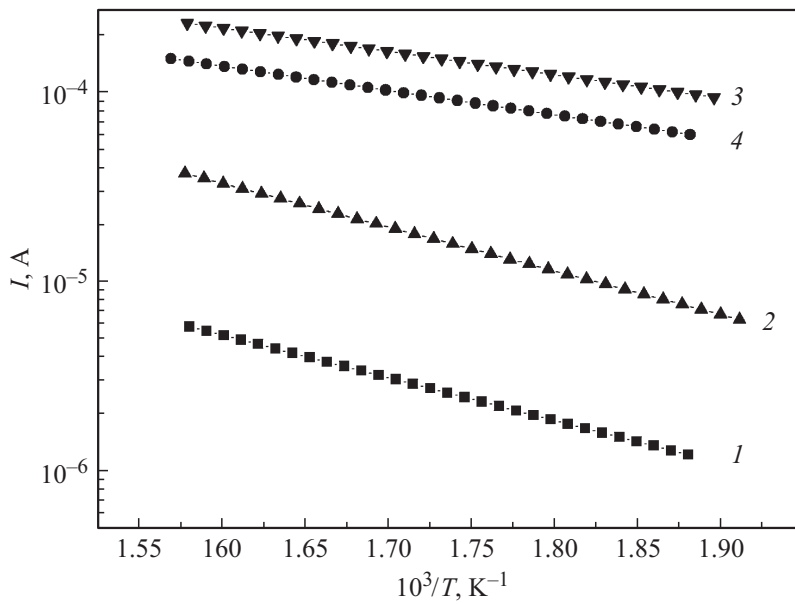


Рис. 3. Зависимость тока от температуры для структуры Pt/WO_x/SiC на воздухе (1, 2) и в смеси с H₂ (3, 4) при поперечной (обратная ветвь) (1, 3) и планарной геометрии (2, 4) измерений.

$I \sim \exp\left(-\frac{eU}{\eta kT}\right)$, где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, η — коэффициент неидеальности ($\eta \sim 20$). Это указывало на иное влияние барьерных слоев на токопрохождение.

Для выявления изменений энергий потенциальных барьеров, оказывающих влияние на механизмы токопрохождения через слои структуры Pt/WO_x/SiC, измерялись температурные зависимости тока при ее нагревании. На рис. 3 представлены характерные результаты измерений $I(T)$ в двух геометриях при смещении $U = 6$ V. Во всех случаях проявилась зависимость вида $I \sim \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right)$, где φ — энергетический барьер. Измерение φ по наклону прямых на рис. 3 показало, что до воздействия H₂ при обратном смещении $\varphi \sim 0.45$ eV. С учетом того, что в этом случае ВАХ имели склонность к насыщению (рис. 2, а, кривая 3), то величину этой энергии можно соотнести с высотой

барьера в токе насыщения. При этом энергетические характеристики барьера практически не изменились при изменении температуры в заданном диапазоне (сохранение наклона прямой). После подачи H_2 энергия уменьшилась и стала равной 0.25 eV. Но в этом случае данная величина является параметром, характеризующим процесс инжекции электронов в пленку WO_x с границы Pt/ WO_x , модифицированной водородом, поскольку воздействие H_2 способно изменить работу выхода электрона из Pt [7].

В случае прохождения тока в приповерхностном слое структуры Pt/ WO_x /SiC (планарная геометрия измерений) до подачи H_2 величина ϕ составляла ~ 0.57 eV, а после подачи уменьшилась до 0.26 eV. Такие значения энергий близки к значениям, измеренным при поперечном прохождении тока, однако функциональный вид ВАХ для двух геометрий измерений сильно различался (рис. 2, *a*, *b*). Это противоречие можно объяснить, приняв во внимание особенности структуры пленки WO_x и ее влияние на токопрохождение. Границы зерен WO_x могли оказывать важное влияние на токопрохождение, вызывая формирование энергетических барьеров. Вероятно, энергетические параметры барьеров на границах Pt/ WO_x и WO_x /SiC и между зернами WO_x оказались близкими по величине.

Помимо изменения работы выхода на границе Pt/ WO_x за счет удаления иона кислорода [7], изменение высоты барьера, вероятно, происходило из-за увеличения проводимости WO_x под влиянием H_2 [6]. Внедрение атомов водорода способно существенно модифицировать структуру WO_x [8], что могло обуславливать приближение уровня Ферми WO_x к зоне проводимости и, как следствие, понижать высоту потенциального барьера на границе WO_x /SiC. Заметим также, что из-за увеличения проводимости WO_x при легировании водородом могли возникать контакты между отдельными островками Pt, увеличивая эффективную контактную площадь этого электрода.

На рис. 4 представлены временные зависимости изменения тока при подаче и удалении H_2 при двух геометриях измерений. Поперечная геометрия, имеющая значительно более высокий отклик системы на H_2 , не уступала поверхностной по скорости нарастания тока. На импульсах тока ярко выражены участки „быстрого“ (начальные 30 s) и „медленного“ (последующие 250 s) нарастания. „Быстрое“, очевидно, обусловлено реакцией H_2 с кислородом на границе Pt/ WO_x , „медленное“ — диффузией водорода в зерна WO_x с изменением их проводимости и,

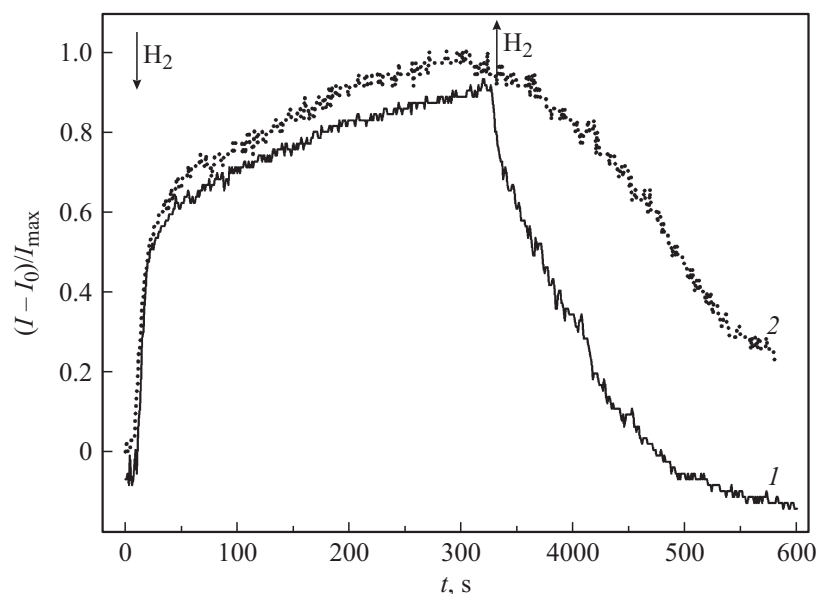


Рис. 4. Относительное изменение тока от времени при напуске и удалении H_2 : 1 — планарное ($I_{\max} = 1.84 \text{ mA}$), 2 — поперечное ($I_{\max} = 176 \mu\text{A}$) расположение токовых зондов. Напряжение составляло -6 V , температура 350°C . Кривая 1 немного смещена по вертикали, чтобы исключить наложение с кривой 2.

как следствие, изменением потенциальных барьеров. Восстановление системы после удаления H_2 происходило быстрее при планарном измерении, чем при поперечном, поскольку в последнем случае требовалась диффузия водорода из объема зерен WO_x .

Таким образом, отклик полупроводникового детектора $Pt/WO_x/SiC$ на H_2 при повышенной температуре существенно зависел от условий измерения электрофизических характеристик. При сравнительных исследованиях (поперечное и планарное расположение электродов, прямое и обратное смещение в поперечной геометрии) установлено, что наибольший отклик по напряжению ($\Delta U \sim 5 \text{ V}$) проявлялся при регистрации напряжения на обратной ветви ВАХ. Это объясняется изменением характера действия электрода Pt с блокирующего на инжек-

тирующий основные носители (электроны) в WO_x , под действием H_2 . Структуру Pt/ WO_x /SiC характеризуют достаточно быстрая реакция на H_2 и низкое энергопотребление, т.е. возможна ее эксплуатация на малых токах обратных ветвей ВАХ и малых потребляемых мощностях ($\sim 80 \mu W$) в режиме ожидания поступления газа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке со стороны Российского научного фонда (проект № 14-22-00098).

Список литературы

- [1] *Hubert T., Boon-Brett L., Black G. et al. // Sensor Actuators. B. 2011. V. 157. P. 329–352.*
- [2] *Kandasamy S., Trinchi A., Ghantasala M.K. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 542. P. 404–408.*
- [3] *Kandasamy S., Trinchi A., Wlodarski et al. // Sensor Actuators B. 2005. V. 111–112. P. 111–116.*
- [4] *Trinchi A., Kandasamy S., Wlodarski. // Sensor Actuators B. 2008. V. 133. P. 705–716.*
- [5] *Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. В. 3. С. 416–424.*
- [6] *Wen-Chia Hsu, Chih-Chieh Chan, Chia-Hsiang Peng et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 516. P. 407–411.*
- [7] *Filipescu M., Orlando S., Russo V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 8258–8262.*
- [8] *Inouye A., Yamamoto S., Nagata S. et al. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2008. V. 266. P. 301–307.*