

Демин Максим Викторович

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ И ИОННО-
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ГАЗОСЕНСОРНЫХ СТРУКТУР НА
КРИСТАЛЛЕ n -6H-SiC С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОЙ
ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва 2013

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Фоминский Вячеслав Юрьевич, НИЯУ МИФИ
- Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, г.н.с. Голубков Геннадий Валентинович, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
доктор физико-математических наук, Ошурко Вадим Борисович, зав. каф. физики МГТУ «СТАНКИН»
- Ведущая организация: НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцина МГУ

Защита диссертации состоится «11» декабря 2013 года в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д212.130.04 НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан «8» ноября 2013 года

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



И.И.Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Создание новых тонкопленочных материалов с контролируемыми и регулируемые на наноуровне структурно-фазовыми характеристиками, качественно превосходящих существующие образцы по функциональным свойствам и работоспособных в осложненных условиях – одна из наиболее актуальных проблем современного материаловедения. В частности, такие материалы необходимы для решения проблемы мониторинга взрывоопасных и экологически вредных газов при создании полупроводниковых датчиков, функционирующих при повышенных температурах и давлениях. Для расширения рабочих условий, спектра и концентраций регистрируемых газов необходим переход с кремниевой подложки таких сенсорных устройств на карбидокремниевую, которая существенно превосходит кремниевую по ряду важных физических и механических характеристик.

Успех развития карбидокремниевой технологии во многом зависит от глубины понимания физической картины процессов, протекающих при создании функциональных тонкопленочных и ионно-легированных слоев на монокристаллических SiC подложках. Условия формирования таких структур, возможности их получения с применением импульсной лазерной плазмы, электрические свойства в различных газовых средах к настоящему времени практически не изучены. Для эффективного использования лазерных методик представляется важным провести глубокие исследования физической картины процессов, протекающих в нестационарной импульсной лазерной плазме. Экспериментальные исследования должны охватывать как процессы в самой плазме, так и воздействие ускоренной полями плазмы на поверхностные слои подложек.

Целью работы явилось установление механизмов формирования функциональных тонкопленочных и ионно-легированных структур из импульсной лазерной плазмы на монокристаллах карбида кремния и определение зависимости их электрофизических свойств в водородосодержащей воздушной смеси от условий получения, структурного состояния и температуры мониторинга газовой среды.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

1. Разработана комбинированная лазерная методика, обеспечивающая бескапельное нанесения тонкопленочных слоев и имплантацию высокоэнергетических ионов в контролируемых по энергетическим характеристикам атомарных и ионных потоков условиях.
2. Экспериментально исследована и смоделирована динамика лазерно-иницированного потока атомов платины при проведении процессов импульсного лазерного осаждения (ИЛО), в том числе в условиях применения противокапельного экрана (методика ИЛОЭ).
3. Экспериментально исследована и смоделирована динамика импульсной лазерной плазмы при ее разлете от мишени до подложки, определены энергетические характеристики имплантируемых ионов в условиях ре-

гулируемого включения интенсивности импульсных электрических полей.

4. Созданы тонкопленочные и ионно-имплантированные слои на кристаллах n -6H-SiC и исследована зависимость их морфологии, структурного и химического состояния, а также электрофизических свойств от условий ИЛО, ИЛОЭ и ионной имплантации (ИИ) платины.
5. Выявлены условия получения лазерными методами структур Pt/Pt⁺/SiC, проявляющих стабильные и качественные сенсорные свойства на водород при функционировании в условиях высоких температур (до 500 °С) и концентрации водорода (до 8 %).

Научная новизна.

1. Впервые экспериментальными методами определены скоростные распределения атомов и ионов в лазерном факеле из Pt мишени на начальной стадии ее разлета в вакууме, которые определяли энергетические характеристики осаждаемых и имплантируемых частиц при проведении процессов ИЛО, ИЛОЭ и ИИ.
2. Впервые установлены особенности формирования тонкопленочных металлических барьерных и контактных слоев на n -6H-SiC подложках при варьировании условий ИЛО и постобработки структур металл-SiC (MSiC).
3. Впервые установлены механизмы формирования ионно-имплантированных слоев и глубинных профилей внедряемых элементов при реализации импульсной ИИ из лазерной плазмы.
4. Впервые комбинированным лазерным методом получены структуры Pt/Pt⁺/SiC и установлена зависимость их электрофизических свойств в водородосодержащей газовой среде от их химического состава, условий получения и температуры среды.

Практическая ценность.

1. Представленные в работе результаты могут быть использованы в научных исследованиях в НИЯУ МИФИ, МГТУ «Станкин», НИТУ МИСиС и других научных организациях, занимающихся исследованиями в области получения современных функциональных, в том числе газосенсорных, структур.
2. Результаты экспериментальных исследований и разработанные математические модели могут быть использованы при создании лазерными методами новых структур с заданными и контролируемыми на наноуровне характеристиками.
3. Результаты экспериментальных исследований электрофизических свойств структур, полученных лазерными методами, выявленные условия, позволяющие формировать стабильные сенсорные структуры, могут быть использованы для создания эффективных датчиков водорода, функционирующих в осложненных условиях эксплуатации.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты экспериментальных исследований и математического моде-

лирования атомарных потоков Pt, а также структурных исследований тонких пленок платины при реализации различных конфигураций методики ИЛО, в том числе ИЛОЭ.

2. Результаты экспериментальных исследований и математического моделирования лазерно-иницированных ионных потоков платины, образующихся при разлете импульсной лазерной плазмы от мишени до подложки во внешних импульсных электрических полях, при варьировании условий включения высоковольтных импульсов (ВВ).
3. Результаты экспериментального исследования и разработанные модели формирования глубинных распределений платины при легировании карбида кремния из импульсной лазерной плазмы в импульсном электрическом поле.
4. Результаты экспериментального исследования электрофизических свойств структур Pt/Pt⁺/n-6H-SiC, полученных лазерными методами, с выявлением условий и факторов, позволяющих формировать структуры с эффективной реакцией на водород в газовой смеси при повышенных температурах и взрывоопасных концентрациях водорода.

Достоверность научных положений, результатов и выводов.

Полученные экспериментальные и теоретические результаты реализованы в рамках строгого технического контроля и воспроизводимы. При выполнении работы применялись сертифицированные подложки 6H-SiC достаточно высокого структурного совершенства, позволяющего использовать высокоинформативные аналитические методы для изучения ионно-иницированных структурных и химических изменений под воздействием импульсной лазерной плазмы.

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных методик исследования функциональных структур, глубокой систематизацией результатов комплексного исследования и сопоставлением результатов экспериментальных и расчетных теоретических исследований; ясностью трактовкой новых результатов, непротиворечивостью опубликованным данным. Обработка результатов экспериментальных исследований проводилась с применением современных математических моделей.

Личный вклад соискателя заключается в постановке задачи, проведении экспериментальных исследований по созданию новых тонкопленочных слоев и ионно-имплантированных структур на основе карбида кремния, обработке и интерпретации данных комплексных исследований процессов, происходящих в импульсной лазерной плазме и созданных структурах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованной литературы. Материалы диссертации изложены на 161 странице, содержат 3 таблицы, 67 рисунков и список цитируемой литературы из 74 наименований.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на ежегодных научных сессиях НИЯУ МИФИ в 2010–2012 гг. (г. Москва); International Conference on Lasers, Applications, and Technologies LAT-2010 (Kazan, 2010);

Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, 2009); International Conference «Fundamentals of Laser Assisted Micro&Nanotechnologies» (г. Санкт-Петербург, 2010); Курчатовской молодежной научной школе (г. Москва, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, направленных на изучение процессов, протекающих при ИЛО тонкопленочных структур и ИИ в SiC кристаллы, представляющие собой перспективный современный полупроводниковый материал для создания газовых сенсоров, применимых для мониторинга взрывоопасных и экологически вредных газов. Сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны научная новизна и практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ состояния исследований, проводимых в России и за рубежом по формированию тонкопленочных структур методами ИЛО и ионной имплантации из лазерной плазмы, их практической ценности, существующих на сегодняшний день способов усовершенствования и модернизации данных методов с целью получения качественно новых сенсорных структур. Рассмотрены результаты реализации методики ИЛОЭ, функциональные и электрофизические свойства структур, полученных лазерными методами на карбидокремниевых подложках и современные механизмы регистрации газов в существующих сенсорных устройствах и обоснован выбор карбида кремния вследствие его уникальных физических характеристик в качестве перспективного материала для создания сенсорных структур. Проанализированы результаты современных исследований по применению МОП-структур на основе карбида кремния в качестве газовых детекторов.

Выявлено активное развитие исследований в области получения функциональных тонкопленочных, в том числе наноструктурированных, материалов для газовых сенсоров на платформе MSiC и металл-оксид-SiC (MOSiC). Установлены проблемы, принципиально ограничивающие возможности применения структур типа MSiC и MOSiC для создания датчиков, работоспособных при повышенных температурах (выше 500 °C). Выявлено, что количество исследований в области формирования ионно-легированных структур для SiC газовых датчиков сильно ограничено и нет полной ясности в вопросе о целесообразности и эффективности применения таких материалов в газосенсорных структурах.

На основе анализа научных информационных источников обоснована важность проведения исследований по изучению лазерных методов формирования функциональных слоев на карбидокремниевых подложках. Эти методы заметно отличаются от традиционных методов нанесения тонких пленок

нок физическими характеристиками осаждаемых плазменно-паровых пучков и возможностью их регулирования в широких пределах, в том числе возможностью проведения высокоэнергетической ионной имплантации.

Во второй главе приведено описание функционирования экспериментального оборудования, разработанного для получения тонкопленочных и ионно-имплантированных структур. При получении тонкопленочных структур лазерный эрозионный факел из мишени направлялся на SiC-кристалл по нормали к его поверхности (рис. 1). Использовалось излучение лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны излучения 1,06 мкм и длительность импульса ~10 нс. Лазерный флюенс составлял 50 – 100 кДж/м².

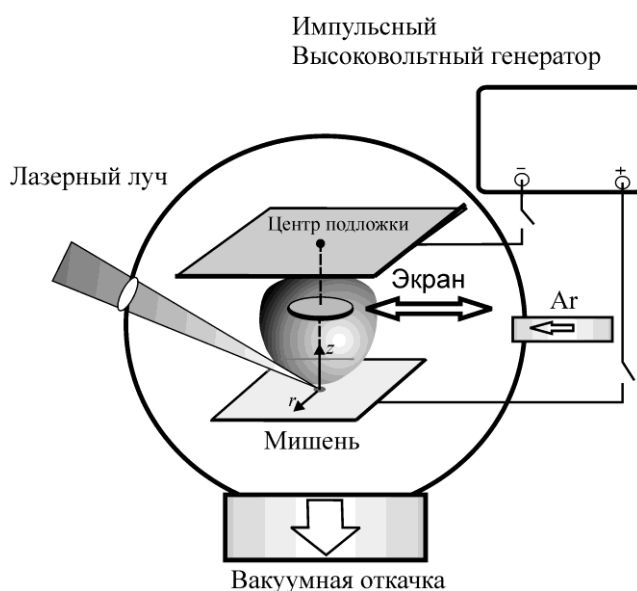


Рис. 1. Схема экспериментальной методики для получения тонкопленочных и ионно-имплантированных структур из лазерного факела.

В ряде случаев перед подложкой устанавливался экран, предотвращающий осаждение капельной фракции микронных размеров. При осаждении с экраном полученная пленка платины обладала достаточно гладкой поверхностью без микрочастиц (рис. 2).

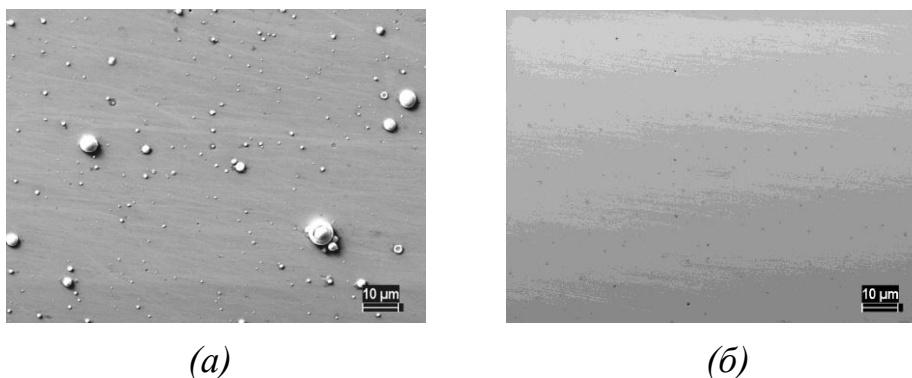


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) пленки Pt, осажденной на SiC подложке методами ИЛО (а) и ИЛОЭ (б).

Для повышения эффективности рассеяния лазерного факела в теневую область в камеру напускался буферный газ аргон до заданного давления.

При получении ионно-имплантированных структур во время движения плазмы к держателю мишени (или подложки) подключался ВВ импульс требуемой полярности. Амплитуда импульса составляла 50–70 кВ, длительность ~10 мкс. Высоковольтный импульс с помощью системы синхронизации включался через определенное время после лазерного импульса, что оказывало влияние на энергетический спектр имплантируемых ионов и дозу имплантации (в импульсе).

В результате варьирования условий облучения был определен режим, обеспечивающий стабильную работу методики ИИ из лазерной плазмы. Полная энергия лазерного импульса выбиралась из диапазона 5–14 мДж, лазерный флюенс при этом составлял 30–50 кДж/м².

Экспериментальная установка позволяла проводить исследования лазерного факела, необходимые для установления характеристик нейтральной компоненты и ионного потока. Для измерения скоростного спектра атомов в факеле использовалась методика осаждения лазерного факела на вращающийся диск. Осажденные пленки исследовались методом обратного Резерфордского рассеяния ионов гелия (ОРРИ), что позволяло определить количество атомов, осаждаемых на диск через определенное время после лазерного облучения мишени. Математическая обработка полученных спектров позволила определить скоростное распределение атомов Pt в лазерном факеле (рис. 3).

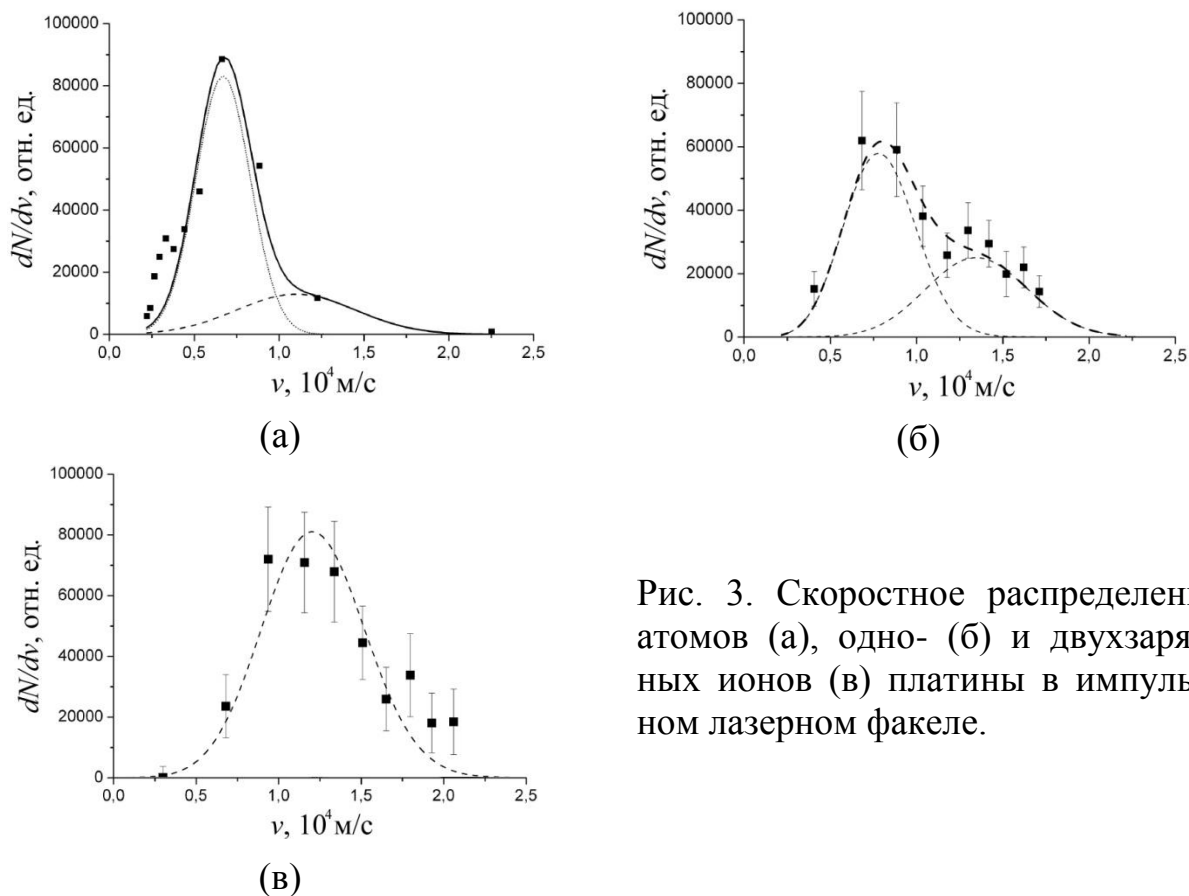


Рис. 3. Скоростное распределение атомов (а), одно- (б) и двухзарядных ионов (в) платины в импульсном лазерном факеле.

Для исследования ионного потока в импульсной лазерной плазме из Pt мишени использовался многосеточный детектор-анализатор с задерживающим потенциалом. При обработке скоростных спектров предполагалось, что на поздних стадиях разлета в лазерном факеле для атомов, а также для одно- и двухзарядных ионов устанавливаются «смещенные» максвелловские распределения по скоростям \mathbf{v} :

$$f_i(\mathbf{v}) = N_i \left(\frac{m_i}{2\pi k T_i} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m_i (\mathbf{v} - \mathbf{u}_i)^2}{2k T_i} \right), \quad (1)$$

где N_i – плотность частиц (атомов, ионов) с массой m_i , а индекс i обозначает сорт частиц, k – постоянная Больцмана, T_i – температура, \mathbf{u}_i – дрейфовая скорость потока.

В результате математической обработки установлено, что для низкоскоростного потока атомов ($v = 7$ км/с), ($kT = 5$ эВ), для высокоскоростного потока ($v = 11$ км/с), ($kT = 24$ эВ). В скоростном распределении однозарядных ионов присутствовали две компоненты, распространяющиеся с дрейфовой скоростью ($v = 5,5$ км/с), ($kT = 11$ эВ) и ($v = 11$ км/с), ($kT = 20$ эВ). Для двухзарядных ионов было определено ($v = 12,5$ км/с), ($kT = 25$ эВ). Согласно результатам анализа энергетического спектра ионов соотношение количества двух- и однозарядных ионов в потоке оценивалось величиной $\sim 0,33$. При этом количество низкоскоростных однозарядных ионов примерно в 1,5 раза превышало количество высокоскоростных однозарядных ионов

Архитектура структур, созданных лазерными методами на SiC подложках, показана на рис. 4. Использовались пластины электронного 6H-SiC без эпитаксиального слоя (производство ООО «Полупроводниковые кристаллы»). Для получения омического контакта предварительно на тыльную поверхность SiC подложки методом ИЛО наносилась пленка Ni, которая затем отжигалась в вакууме при температуре ~ 900 °С в течение 15 мин. Площадь тылового Ni-контакта на пластинах составляла 10^{-4} м².

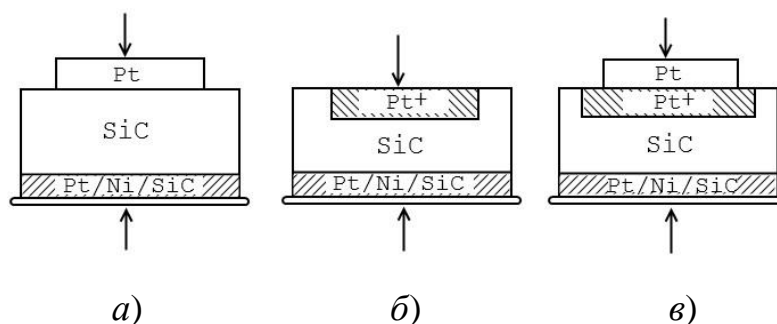


Рис. 4. Схемы структур, сформированных на SiC подложке с омическим контактом: а) тонкая металлическая пленка, б) ионно-имплантированный слой, в) комбинация пленки и ионно-имплантированного слоя.

В конце главы приведены экспериментальная методика измерения вольтамперных и динамических характеристик сформированных структур и описана методика обработки полученных данных.

В третьей главе приведены основные результаты экспериментальных исследований структурного состояния тонких металлических пленок и контактных слоев, сформированных ИЛО на карбидокремниевые кристаллы с применением экрана и без него. Рассмотрена разработанная компьютерная модель, описывающая процессы ИЛО и ИЛОЭ.

Исследования пленок Pt методом СЭМ показали, что применение противokaпельного экрана позволило получать пленки, имеющие нанокристаллическую структуру и не содержащие частиц микронных размеров. При этом согласно данным исследований методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) нанорельеф пленок, сформированных беспрепятственным осаждением лазерного факела и осаждением в тени экрана, различался (рис. 5). Для выявления особенностей рельефа пленки Pt наносились на полированные подложки кремния. Морфология пленки указывала на то, что при беспрепятственном осаждении лазерного факела формировалась однородно-структурированная пленка, состоящая из нанокристаллов с латеральными размерами ~50 нм. В тени экрана возникали области (кристаллы/блоки) субмикронных размеров, которые состояли из нанокристаллов с характерными размерами ~50 нм. В обоих случаях высота неровностей не превышала 2 нм.

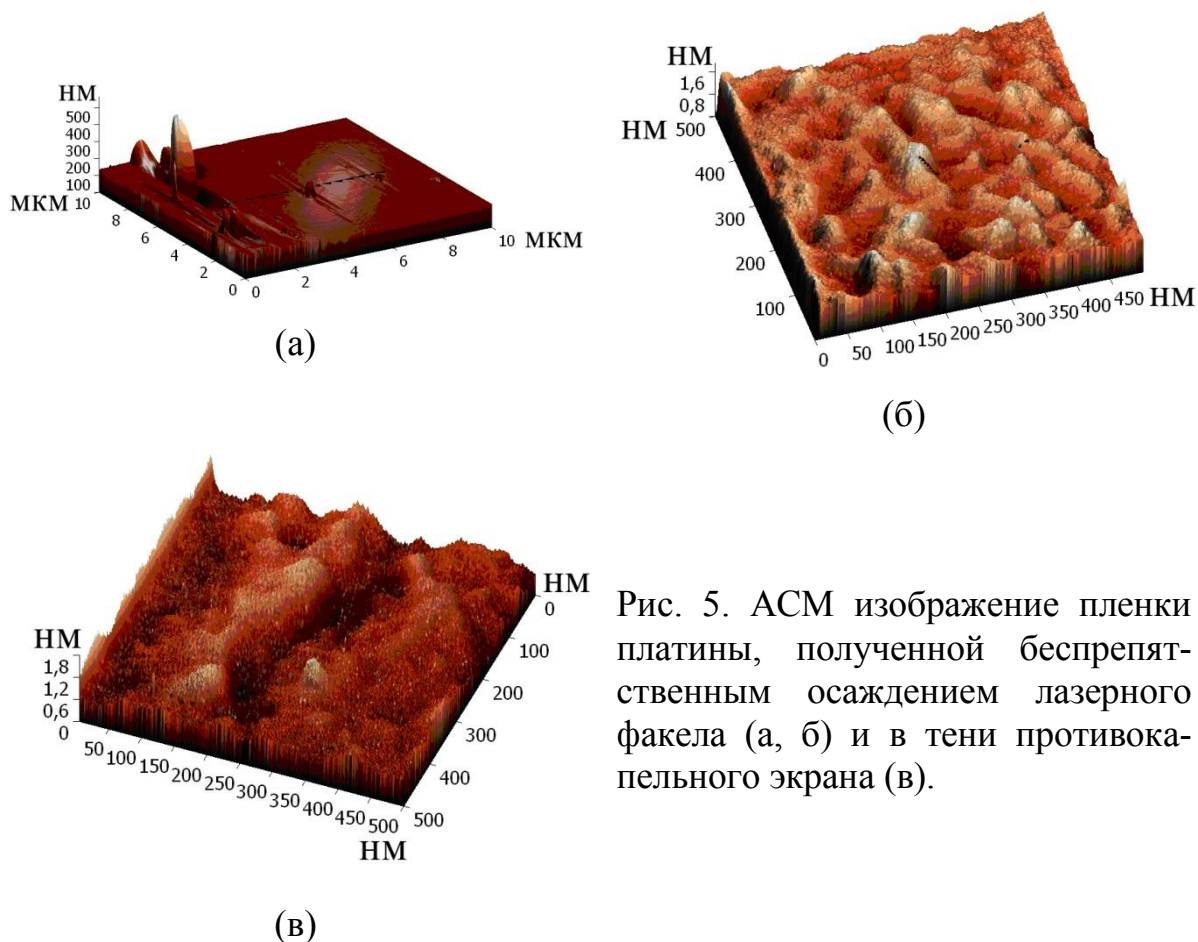


Рис. 5. АСМ изображение пленки платины, полученной беспрепятственным осаждением лазерного факела (а, б) и в тени противokaпельного экрана (в).

Моделирование процессов осаждения лазерного факела из Pt мишени в тени экрана проводилось по специальной программе, учитывающей физиче-

ские характеристики лазерно-иницированного потока атомов. Модель, основанная на одном из вариантов метода прямого статистического моделирования Монте-Карло, имитировала проникновение атомарного потока в неподвижную инертную газовую среду, сопровождающееся упругими столкновениями атомов и молекул газа. Для задания начальных условий в задаче разлета лазерного факела использовались результаты экспериментальных измерений скоростного спектра атомов.

При описании столкновений рассматривались две модели: модель молекул твердых сфер (ТС или *HS – Hard Sphere*) и модель молекул изменяемых твердых сфер (ИТС или *VHS – Variable Hard Sphere*). Модель ИТС описывает изотропное рассеяние с учетом кинетической энергии E сталкивающихся частиц.

Сравнение экспериментальной зависимости толщины пленки платины от расстояния от центра зоны осаждения с расчетными зависимостями показало (рис. 6), что применение в расчетном эксперименте модели ИТС позволило получить результаты, которые наиболее хорошо совпадали с результатами физического эксперимента. Анализ расчетных энергетических распределений показал (рис. 7), что в теневой области верхняя граница энергетического распределения осаждаемых низкоскоростных атомов составляет 50 эВ, а высокоскоростных атомов, в отличие от осаждения без экрана, не превышает 100 эВ. Большая часть атомов при осаждении обладает энергией не более 20 эВ, что не превышает энергию смещения атомов из узлов кристаллической решетки.

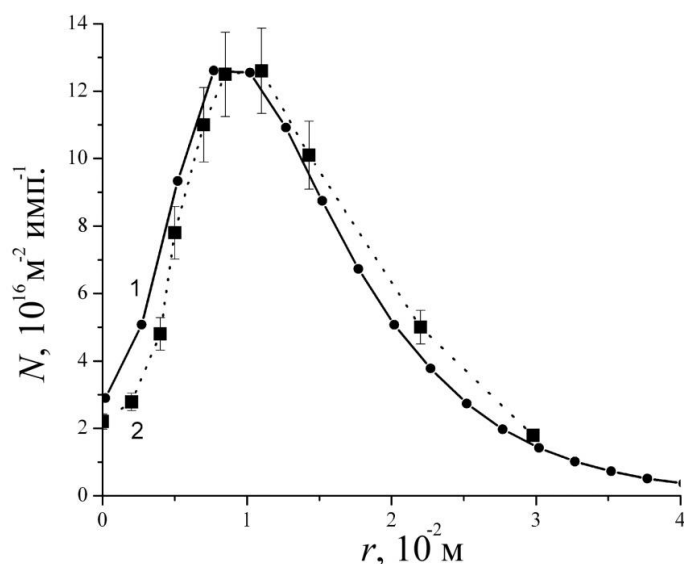


Рис. 6. Сравнение модельного распределения платины по поверхности подложки (1) с результатами эксперимента (2).

На рис. 6 и 7 видно, что в тени экрана существенно понижается скорость осаждения, уменьшается энергетика падающего потока атомов Pt и уширяется угловая диаграмма, а также отсутствует бомбардировка растущей пленки

высокоскоростными ионами лазерной плазмы. Эти факторы оказывали существенное влияние как на формирование структуры самой пленки, так и межфазной границы с SiC-подложкой, что проявилось при исследовании электрофизических свойств структуры Pt/SiC (глава 5).

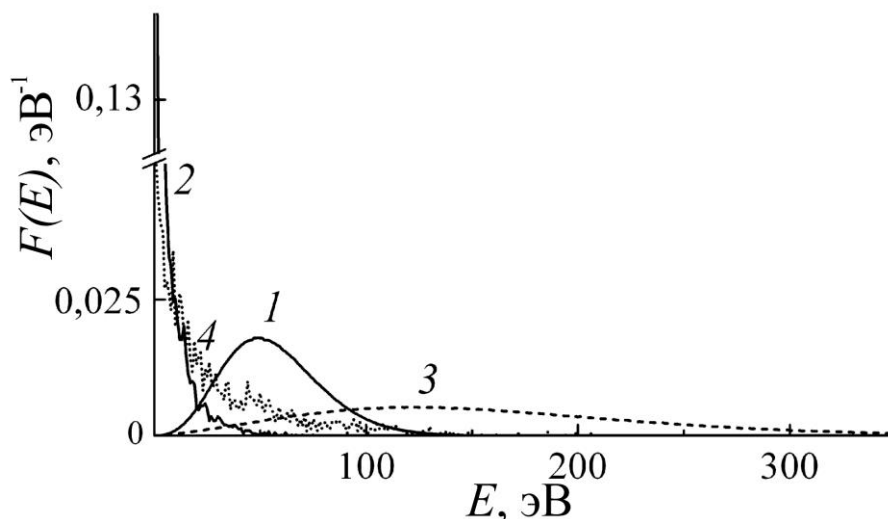


Рис. 7. Расчетные энергетические распределения атомов Pt при различных условиях осаждения: 1 – низкоскоростная компонента в вакууме; 2 – низкоскоростная компонента в тени экрана; 3 – высокоскоростная компонента в вакууме; 4 – высокоскоростная компонента в тени экрана.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований ионных пучков из импульсной лазерной плазмы в зависимости от схемы подключения и времени задержки ВВ импульса относительно лазерного. Согласно экспериментальным данным стабильный ионный сигнал формировался в случае включения ВВ импульса с некоторой задержкой после лазерного импульса. При этом амплитуда сигнала и полный заряд (доза имплантации) возрастали при увеличении задержки до 5 мкс, а затем снижались (рис. 8).

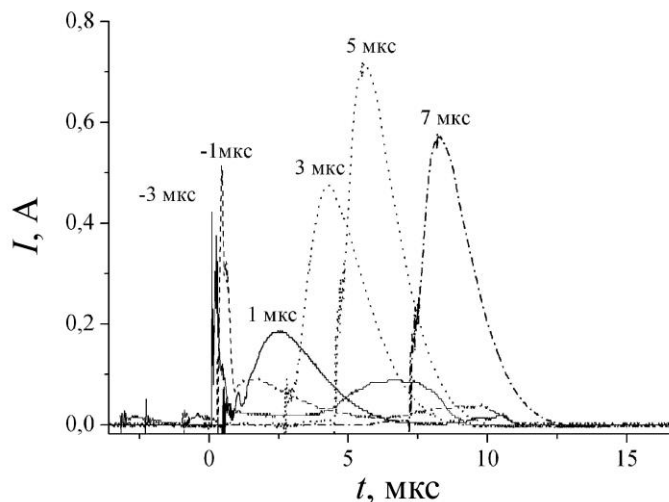


Рис. 8. Осциллограммы импульсов тока, измеренные на подложке при различных условиях подключения ВВ импульса к мишени.

Анализ формы ионных сигналов не позволял выявить условия, при которых имплантация двухзарядных ионов платины протекала наиболее эффективно. Для определения условий эффективной ИИ Pt^{2+} , а также достаточно точного расчета энергетического спектра имплантируемых ионов была разработана математическая модель, описывающая разлет лазерной плазмы в импульсном электрическом поле. Моделирование проводилось методом «частиц в ячейках» *PIC (Particle-in-Cell)*. При котором совместно решались уравнения движения электронов и ионов и уравнения Пуассона для потенциала самосогласованного электрического поля, рассчитываемого на узлах пространственной сетки. Для задания начальных условий при моделировании использовались результаты экспериментальных исследований ионного потока с помощью детектора-анализатора.

Моделирование позволило получить информацию о временной эволюции и энергетическом распределении имплантируемых ионов, динамике набора дозы имплантируемых ионов, пространственном распределении компонент плазмы и потенциала электрического поля в различные моменты времени при варьировании свойств плазмы и параметров включаемого ВВ импульса. Сравнение экспериментальных и модельных зависимостей импульса тока свидетельствует о корректности созданной математической модели (рис. 9).

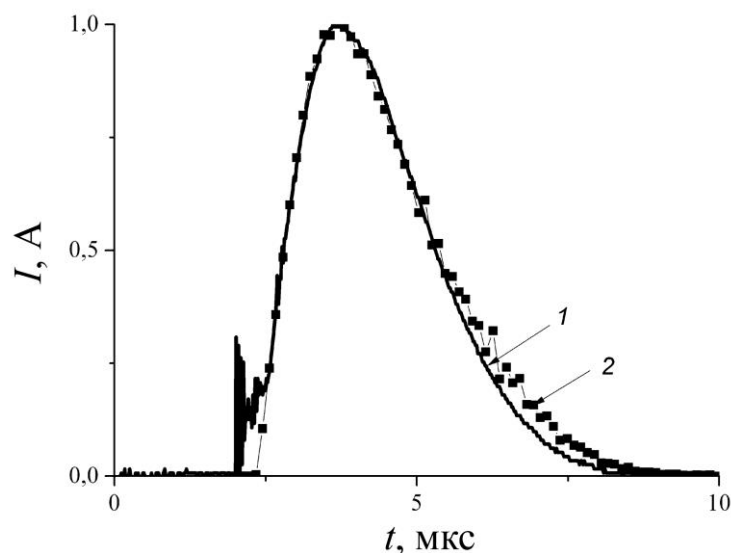


Рис. 9. Сравнение экспериментального (1) и модельного (2) импульса тока, возникающего на подложке при включении ВВ импульса через 2 мкс после лазерного импульса.

Математическое моделирование ионного потока показало, что энергетический спектр имплантируемых ионов и имплантируемая доза существенно зависели от времени задержки ВВ импульса (рис. 10 и 11). Наиболее высокие энергии ионов реализуются при задержке 2–3 мкс. На расчетном распределении виден вклад от двух- и однозарядных ионов, а максимальная энергия

ионов достигает 100 кэВ. При увеличении задержки имплантируются в основном однозарядные ионы, и, как следствие, энергетическое распределение сужается до диапазона 1–50 кэВ.

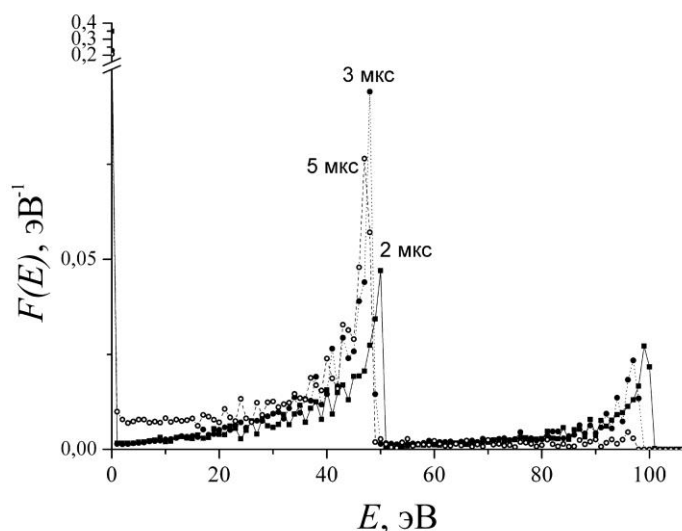


Рис 10. Модельное энергетическое распределение ионов платины при различных временах задержки (указаны над кривыми) включения ВВ импульса после лазерного импульса.

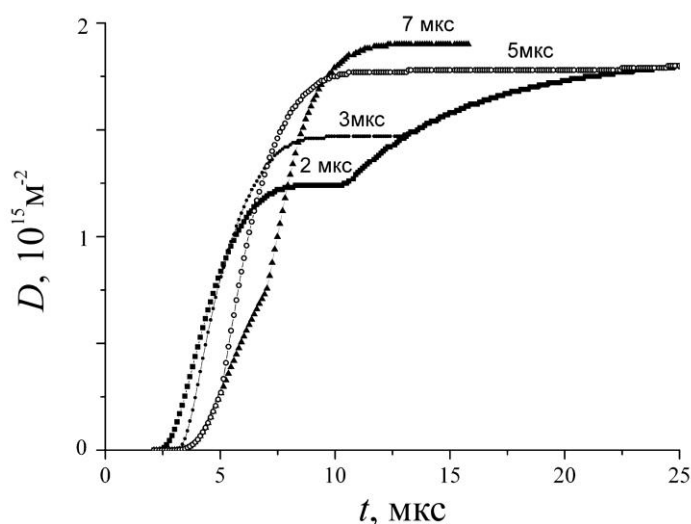


Рис. 11. Модельная скорость набора дозы ионов платины при различных временах задержки (указаны над кривыми) включения ВВ импульса после лазерного импульса.

Наибольшая доза имплантации должна достигаться при задержке 5 мкс, однако при такой задержке двухзарядные ионы ускоряются полем лишь на стадии его нарастания. Основной модельный поток Pt^{2+} достигает подложку до включения поля.

ОРРИ исследования показали, что в случае холодной ИИ на поверхности кристалла формировался слой с полностью разупорядоченной структурой. Максимальная концентрация Pt на поверхности составляла 15 ат.% и спадала до нулевого значения на глубине 50 нм. Горячая ИИ платины с низкой дозой вызывала увеличение степени дефектности поверхностного слоя монокристалла, однако полной аморфизации не наблюдалось. Увеличение дозы горячей ИИ вызывало увеличение глубины нарушенного слоя, однако степень дефектности его не возрастала. В глубинном распределении выделялось две

области: высоколегированная область толщиной ~ 50 нм с концентрацией до 20 ат.%, и область с характерным диффузионным профилем, простирающимся на глубину более 200 нм (рис. 12).

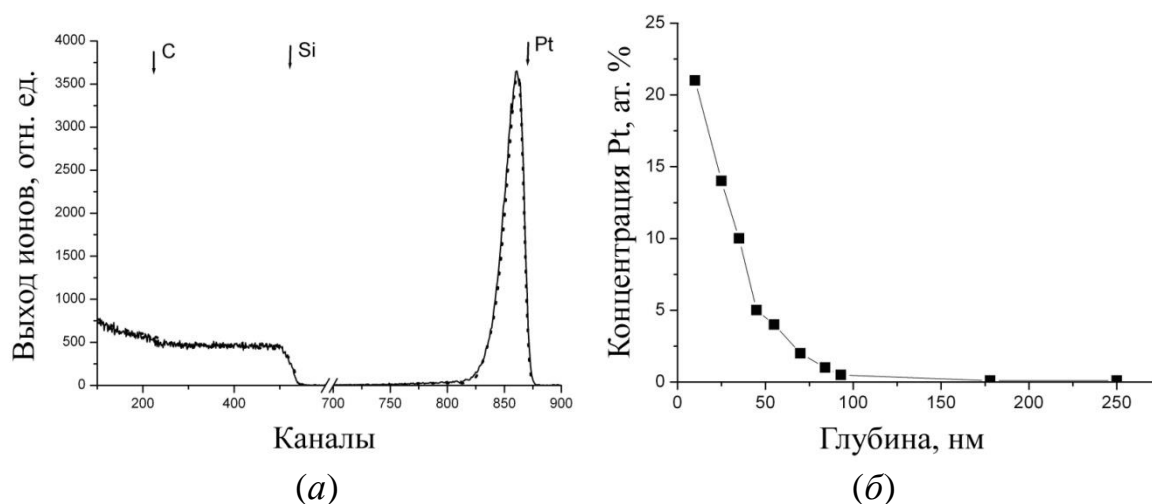


Рис. 12. Модельный (пунктир) и экспериментальный ОРПИ спектры для SiC, имплантированного ионами Pt до высокой дозы ($\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$) при повышенной температуре ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) подложки (а); рассчитанный концентрационный профиль платины в SiC кристалле (б).

Исследования методом СЭМ показали, что холодная ИИ и горячая ИИ с низкой дозой не вызвали заметных изменений топографии поверхности SiC-пластин, в случае высокодозовой горячей ИИ обнаружены признаки формирования слоя с развитой поверхностью, состоящего из химического соединения на основе Pt и SiC (рис. 13).

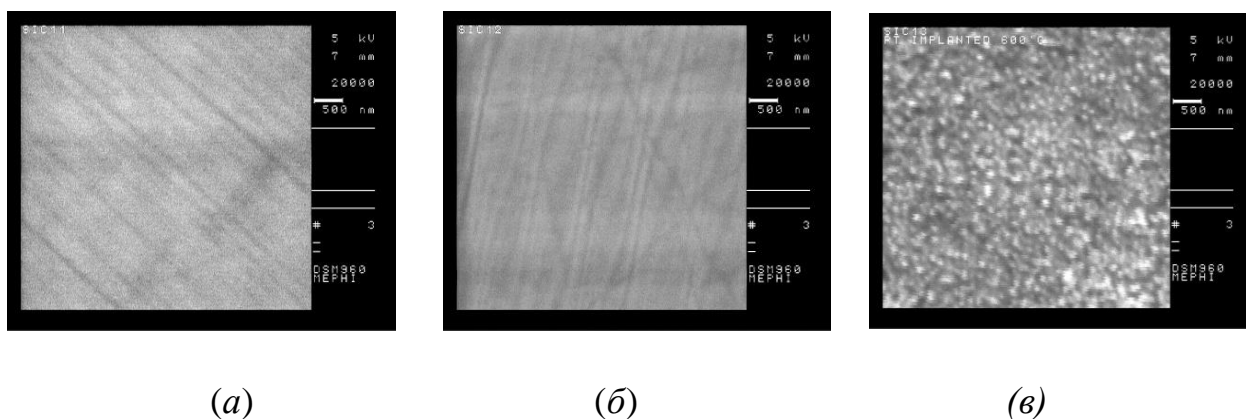


Рис. 13. СЭМ-изображения поверхности SiC кристаллов после холодной (а), низкодозовой горячей (б) и высокодозовой горячей (в) ионной имплантации Pt из импульсной лазерной плазмы.

Проведено сравнение результатов холодной и горячей высокодозовой ИИ с точки зрения эффективности легирования поверхностного слоя SiC-подложки, указывающее на существенное влияние термостимулированной радиационно-ускоренной диффузии платины при горячей ИИ. Внедрение платины на глубину до 250 нм при концентрации ~0,1 ат.% в условиях горячей ИИ не вызывало существенного искажения атомной решетки монокристалла SiC.

Проведенные РФЭС исследования не позволили выявить явных различий не только в химическом состоянии элементов при холодной и горячей ИИ, но и в глубинном распределении внедренной платины. Согласно РФЭС измерениям в ионно-имплантированных слоях в карбидокремниевой подложке атомы платины образовывали фазовые включения, состав которых и структурное состояние аналогичны силициду платины PtSi.

Приведен результат расчета концентрационного распределения ионов платины, внедренных в аморфный SiC из лазерной плазмы, проводившийся с учетом расчетного энергетического распределения (рис. 14).

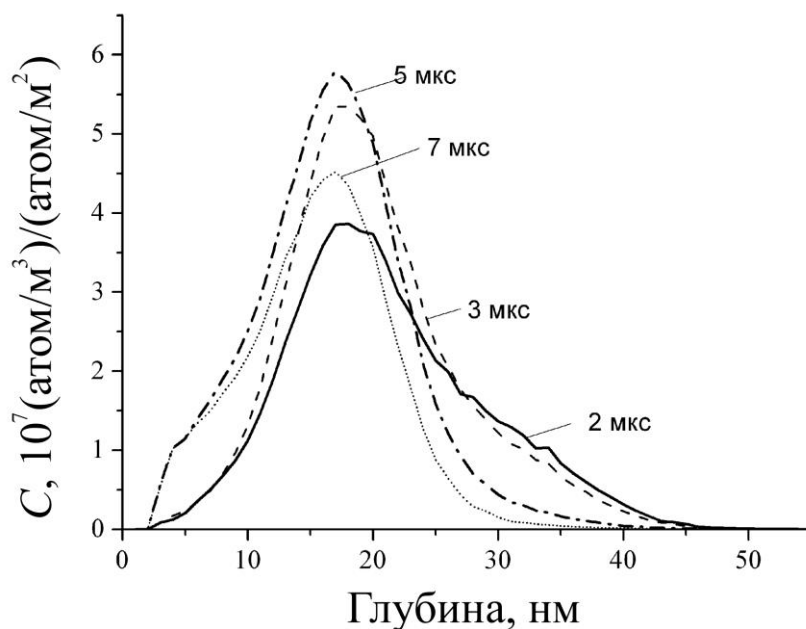


Рис. 14. Модельные глубинные распределения атомов Pt, имплантированных из импульсной лазерной плазмы при варьировании задержки включения ВВ импульса (указано на рисунке).

При задержке 2 мкс может формироваться наиболее «пологий» концентрационный профиль платины и достигается максимальная глубина модифицированного слоя. Модельный профиль простирается до 50 нм. При задержке 3 мкс глубина легирования уменьшается не существенно, при этом заметно возрастет концентрация в максимуме распределения за счет эффективного внедрения всего ионного потока из плазменного импульса. Это обуславлива-

ет резкий рост градиента концентрации в глубоко легированных слоях SiC. При увеличении задержки до 5 мкс и заметно падает глубина легированного слоя.

Сравнение экспериментального глубинного распределения с модельным указало на основное отличие, заключающееся в высокой концентрации Pt в приповерхностном слое толщиной 20 нм (рис. 15). Для получения реального модельного профиля предполагалось, что поверхностный слой подложки подвергался эффективному легированию атомами отдачи. По этой причине имплантация ионов сопровождалась образованием на поверхности SiC высоколегированного слоя, содержащего ~10 ат.% Pt. Модельное распределение затем использовалось в программе моделирования спектров ОРПИ. Модельные ОРПИ спектры сравнивались с экспериментальными спектрами, и результаты указывали на хорошее совпадение модельного и экспериментального ОРПИ спектров.

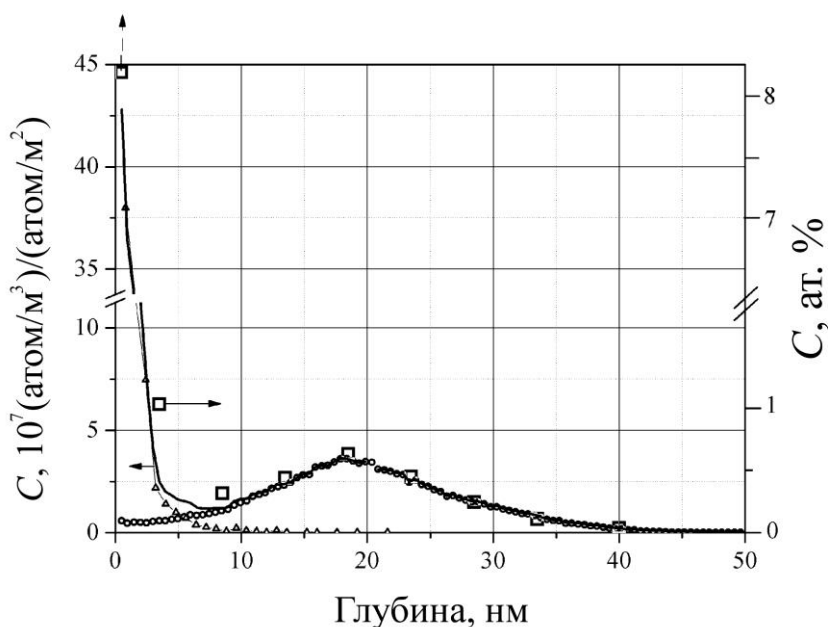


Рис. 15. Модельное распределение (сплошная кривая) Pt в SiC при низкодозовой имплантации, учитывающее внедрение Pt из пленки (треугольники). Квадратами указаны значения концентрации платины, использованные для построения ОРПИ спектра.

В пятой главе приведены результаты экспериментальных исследований электрофизических и газосенсорных свойств тонкопленочных, ионно-имплантированных и комбинированных структур. ВАХ образцов, полученных ИЛО и ИЛОЭ, указывали на диодные свойства структур. Прямые ветви имели функциональный вид (2) при $V > \eta kT/e$ примерно с одинаковыми коэффициентами идеальности $\eta = 1,9$, но с разными значениями I_0 (рис. 16).

$$I(U) = I_0 \exp \frac{eV}{\eta kT}, \quad (2)$$

$$I_o = SAT^2 \left(\exp \frac{-e\Phi}{kT} \right), \quad (3)$$

где V – напряжение; n – коэффициент идеальности; k – постоянная Больцмана; T – температура; I_o – ток насыщения; S – площадь контакта; A – эффективная постоянная Ричардсона, равная $k^2 m / \hbar^3$ (\hbar – постоянная Планка), и при эффективной массе электрона $m = 0,7m_o$ (здесь m_o – масса свободного электрона) составляющая $10^6 \text{ A}/(\text{м} \cdot \text{град})^2$; Φ – высота потенциального барьера; e – заряд электрона.

Изменение условий осаждения лазерного факела оказало влияние на высоту потенциального барьера: при осаждении Pt с экраном высота потенциального барьера со стороны металла составляла 0,73 эВ, а в случае осаждения без экрана – 0,67 эВ. Это связано с изменением поверхностной плотности электронов и концентрации поверхностных состояний акцепторного типа. При обратном смещении ВАХ не выходят на насыщение по току, а нарастают линейно, сублинейно и суперлинейно.

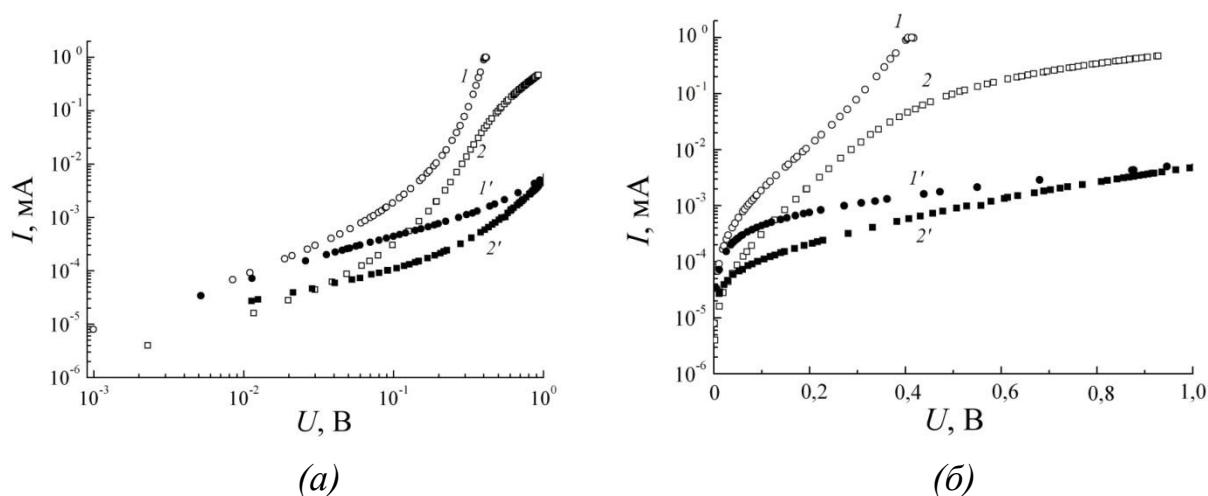


Рис. 16. Прямые (1, 2) и обратные (1', 2') ветви ВАХ структуры Pt/SiC, представленные в полулогарифмическом (а) и логарифмическом масштабах (б); 1, 1' — ИЛО Pt в вакууме; 2, 2' — ИЛОЭ пленки Pt в аргоне.

На рис. 17 представлены ВАХ, измеренные для структуры Pt/SiC, полученных методом ИЛОЭ, на воздухе и в водородосодержащей смеси при температуре 500 °С. Из графика видно, что структура сохраняла диодность даже при температуре 500 °С и высоких напряжениях смещения. Относительное увеличение тока в присутствии водорода достигала 50%, причем абсолютная величина изменения тока росла с увеличением напряжения смещения и при 4 В составила 8 мА.

Механизм влияния водородосодержащей среды на токопрохождение в структуре Pt/SiC состоит в том, что осажденный слой металлической каталитической Pt способствует разложению молекулярного водорода на атомарный, который проникает к интерфейсу с SiC, снижая высоту потенциального

барьера.

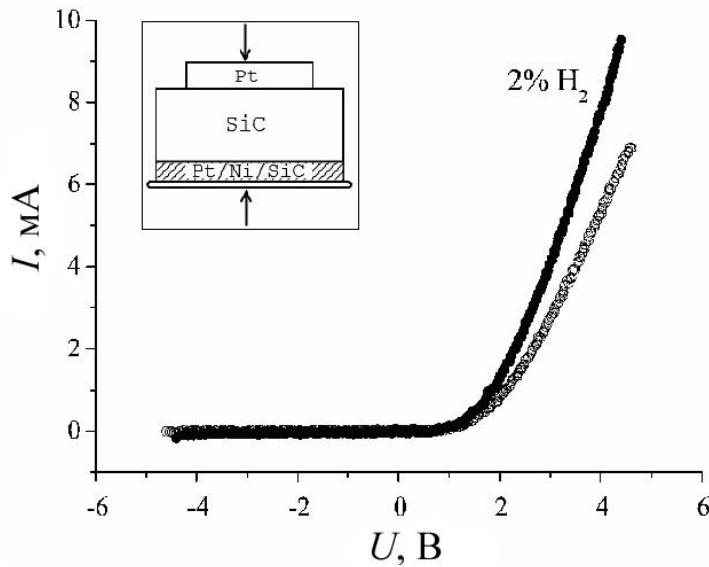


Рис. 17. ВАХ для образца Pt/SiC, измеренные на воздухе и смеси воздуха с водородом (2%) при 500 °С

ВАХ ионно-имплантированных структур слабо изменялись в водородосодержащей среде. Заметная реакция проявлялась лишь при высоких концентрациях водорода (~ 8% в азоте) и температуре образца не менее 300 °С. После замены водородосодержащей газовой смеси на азот параметры ВАХ восстанавливались (рис. 18).

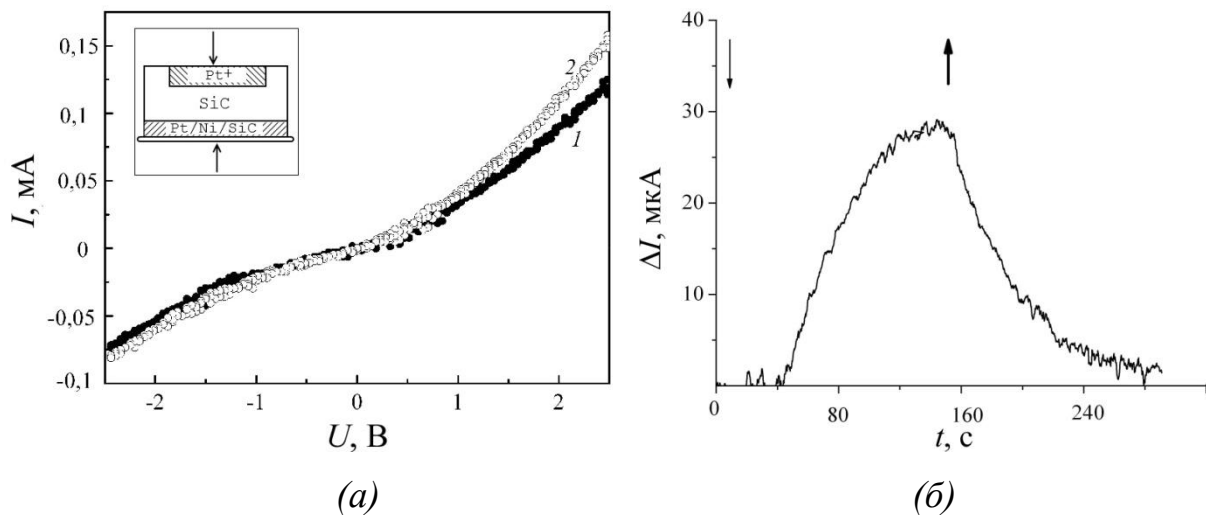


Рис. 18. ВАХ, измеренные в атмосфере азота (1) и смеси азота с водородом (2) при 500 °С для структуры, полученной ИИ Pt с дозой 10^{19} м^{-2} (а); изменение тока при подаче и удалении водорода (б).

ВАХ ионно-имплантированных структур симметричны по полярности подаваемого напряжения. Зависимости тока от напряжения близки к линейным, что указывает на слабое влияние на токопрохождение барьера на границе модифицированный слой – SiC по причине внедрения атомов Pt в глубокие слои кристалла и изменения токопрохождения в этих слоях.

В случае чрезмерно высокой дозы ионов платины ($\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$) домини-

рвала твердофазная реакция пленки платины с SiC-подложкой, в результате чего образовывался неоднородный тонкий слой, состоящий из силицидов платины и графита. Такой образец не проявлял заметной реакции на водород вследствие выведения большей части атомов Pt на границе с SiC из каталитически активного состояния в химически-связанное с атомами Si состояние.

Для повышения чувствительности ионно-имплантированных структур после ионного легирования до различных доз (10^{20} ; $4 \cdot 10^{19}$; 10^{19} м^{-2}) на их поверхность осаждалась пленка Pt. Эта пленка должна была повысить площадь контакта, увеличивая тем самым активную область детектора и, как следствие, повысить величину токов через детекторную структуру. Так же осажденный слой должен был повысить эффективность процессов диссоциации молекул водорода для последующего их проникновения во внутренние слои структуры и взаимодействия с внедренными атомами Pt.

Установлено, что структуры, полученные комбинированным методом, имели намного лучшую воспроизводимость результатов измерений, их сенсорные свойства не ухудшались после длительного нагрева и многократного воздействия газовой смеси в отличие от структур Pt/SiC, на которых наблюдалось разрушение пленки платины (рис. 19).

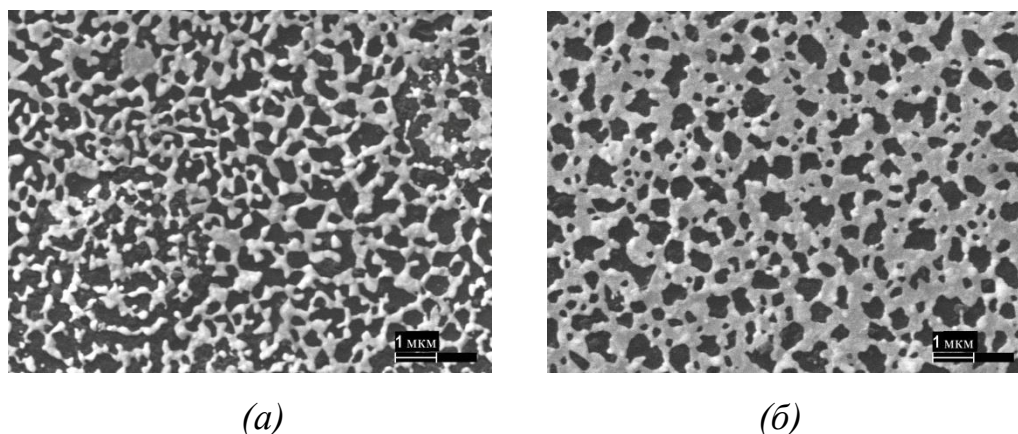


Рис. 19. СЭМ изображения поверхностных структур Pt/SiC (a) и Pt/Pt⁺/SiC(б) после длительных испытаний в смеси воздуха с водородом при 500 °С.

Наилучшую чувствительность проявил образец, полученный комбинированным методом с дозой имплантации $4 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ (рис. 20). Относительное увеличение тока в 2-х процентной смеси водорода с воздухом достигало 3,5.

Установлено, что в реакции комбинированной структуры Pt/Pt⁺/SiC на водород могут быть задействованы следующие механизмы. На поверхности каталитического металла происходит диссоциация водорода. Атомарный водород проникает в SiC и изменяет величину объемного заряда и, следовательно, высоту потенциального барьера. Помимо этого водород изменяет сопротивление высокоомного слоя при захвате атомарного водорода акцепторными состояниями атомов Pt.

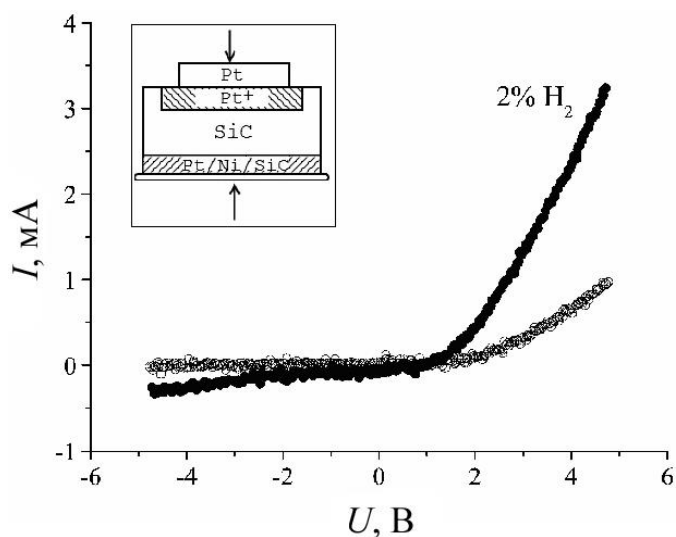


Рис. 20. ВАХ для образца Pt/Pt⁺(4·10¹⁹ м⁻²)/Si, измеренные в воздухе и смеси воздуха с водородом при 500 °С.

О наличии двойного эффекта, состоящего в изменении высоты потенциального барьера и сопротивления последовательно соединенного высокоомного слоя, свидетельствует вид токовой зависимости разности напряжений (ΔU), измеренных до и после подачи водорода (рис. 21).

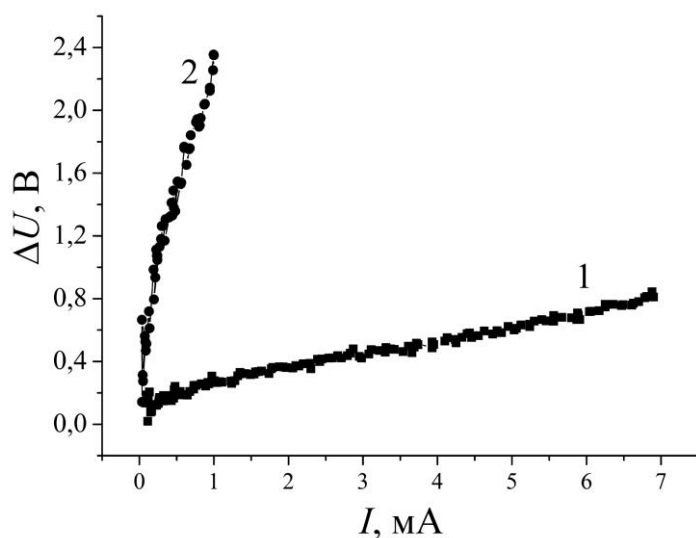


Рис. 21. Токовые зависимости разности напряжений до и после подачи водорода для образцов Pt/SiC (1) и Pt/Pt⁺(4·10¹⁹ м⁻²)/SiC (2).

Основные выводы

1. Показано, что усовершенствование методики ИЛО путем использования теневого экрана позволяет получать не содержащие капель пленки Pt, изменяет распределение толщины пленок по поверхности подложки и их морфологию. Происходит уменьшение размеров нанокристаллов до 20 нм и их агломерация в субмикронные блоки.
2. Показано, что изменение структуры карбида кремния при ИЛОЭ обусловлено изменением энергетического распределения и угловой диаграммы осаждающихся атомов Pt. Эти изменения обеспечивают повышение качества интерфейса в диодной структуре Pt/SiC.
3. Установлено, что наложение интенсивных импульсных электрических

- полей на стадии движения лазерной плазмы от Pt мишени к SiC подложке позволяет реализовать высокоэнергетическую имплантацию ионов Pt.
4. Показано, что энергетическое распределение имплантируемых ионов зависит от начальных характеристик плазмы (динамики разлета и зарядового состава), а также времени включения ВВ импульсов. Включение ВВ импульсов с амплитудой 50 кВ и задержкой ~ 1 мкс позволяет провести имплантацию двухзарядных ионов платины и повысить верхнюю границу их энергетического распределения в нестационарной плазме до 100 кэВ.
 5. Показано, что глубинное распределение ионов платины в SiC кристалле формируется под влиянием процессов внедрения, которые хорошо описываются моделью торможения ионов в твердых телах, а также ионного перемешивания осаждаемой пленки Pt с подложкой. Пленка образуется из нейтральной компоненты лазерного факела.
 6. Установлено, что имплантация Pt при комнатной температуре вызывает формирование поверхностного аморфного слоя карбида кремния. При повышении температуры до 500 °С упорядоченная структура SiC частично сохраняется, а Pt проявляет склонность к кластеризации. При повышении дозы высокотемпературной имплантации формируется слой силицида платины.
 7. Установлено, что электрофизические свойства структуры Pt/SiC проявляют выраженную реакцию на водород при температурах до 500 °С, однако быстро деградируют со временем из-за разрушения пленки Pt и включения механизма детектирования на барьерном эффекте.
 8. Показано, что нарушение сплошности пленки Pt не оказывает негативного влияния на сенсорные свойства структуры, полученной комбинированным методом, сочетающим ИЛОЭ с ИИ. Структура Pt/Pt⁺/SiC изменяет электрофизические характеристики вследствие влияния водорода на токопрохождение в имплантированном слое.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, А.Г. Гнедовец, В.В. Зуев, М.В. Демин, В.В. Григорьев. Ионная имплантация платины из импульсной лазерной плазмы для формирования детектора водорода на кристалле *n*-6H-SiC // Физика и техника полупроводников, 2011, т. 45, вып. 5, с. 694–701.
2. В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, А.Г. Гнедовец, В.В. Зуев, М.В. Демин. Влияние энергетических параметров осаждаемого лазерно-инициированного потока атомов платины на характеристики тонкопленочной структуры Pt/*n*-6H-SiC // Физика и техника полупроводников, 2010, т. 44, вып. 4, с. 556–563.
3. Р.И. Романов, В.В. Зуев, В.Ю. Фоминский, М.В. Демин, В.В. Григорьев. Электрофизические характеристики тонкопленочных структур, создан-

- ных импульсным лазерным осаждением металлов Au, Ag, Cu, Pd, Pt, W, Zr на кристалл n -6H-SiC // Физика и техника полупроводников. 2010, т. 44, вып. 9, с. 1229–1235.
4. Р.И. Романов, В.В. Зуев, В.Ю. Фоминский, М.В. Демин, В.В. Григорьев. Электрофизические свойства диодных структур, полученных импульсным лазерным осаждением на кристаллы 6H-SiC // В сб.: Докл. Межд. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела». – Минск, 2009, т. 2, с. 148–150.
 5. V. Yu. Fominski, A. G. Gnedovets, R. I. Romanov, M. V. Demin. Reactive pulsed laser deposition of WO_x layers for SiC-based hydrogen sensor fabrication// Proc. SPIE 7994, 799410 (2010).
 6. V. Yu. Fominski, A. G. Gnedovets, R. I. Romanov, M. V. Demin. Laser-based processes of ion implantation for Pt^+ /SiC gas sensor formation// Proc. SPIE 7994, 799411 (2010).
 7. М.В. Демин, Р.И. Романов, Д.В. Фоминский, В.В. Зуев. Влияние условий импульсного лазерного осаждения на электрофизические свойства структуры Pt/ n -6H-SiC // Анн. докладов «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010», т. 2, с. 171.
 8. В.В. Зуев, М.В. Демин, В.Ю. Фоминский. Электрофизические свойства диодных структур, созданных импульсным лазерным осаждением металлов на кристаллы SiC // Анн. докладов «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010», т. 2, с. 176.
 9. A. G. Gnedovets, V. Yu. Fominski, R. I. Romanov, M. V. Demin. Electrical Characteristics of Metal-Semiconductor Structures Formed on SiC Crystal by Pulsed Laser Deposition of Pt at Varied Conditions // In.: Proc. of Intern. Conf. «Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies», St. Petersburg, 2010, p. 84).
 10. М.В. Демин, В.Ю. Фоминский, В.В. Зуев. Структура и газосенсорные свойства ионно-имплантированных слоев на кристалле SiC, формируемых из импульсной лазерной плазмы // В сб.: Анн. докладов «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011», т. 2, с. 74.
 11. М.В. Демин, В.Ю. Фоминский, В.В. Зуев. Химическое состояние водородо-чувствительных слоев, полученных ионной имплантацией Pt в SiC // Анн. докладов «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012», т. 2, с. 74.