

## **Особенности формирования тонкопленочных слоев металлооксида в газо-сенсорной структуре Pt/WO<sub>x</sub>/SiC методом импульсного лазерного осаждения**

**В. Ю. Фоминский, Р. И. Романов, В. Н. Неволин, А. Г. Гнедовец**

---

Исследовано влияние режимов реактивного импульсного лазерного осаждения (ИЛО) тонких пленок WO<sub>x</sub> на сенсорные свойства структуры металл – оксид – карбид кремния, потенциально применимой для мониторинга взрывоопасных, в частности водорода, и экологически вредных газов при повышенных температурах. Пленки осаждали из W-мишени в молекулярном кислороде при комнатной температуре и подвергали высокотемпературному отжигу. Рассмотрены особенности получения пленок при беспрепятственном осаждении лазерного факела и при осаждении факела, рассеянного на буферном газе. Слабо выраженные различия структурного и химического состояния пленок WO<sub>x</sub>, возникающие при варьировании условий осаждения, оказывали существенное влияние на свойства сенсора. Осаждение WO<sub>x</sub> рассеянным факелом при давлении кислорода ~10 Па позволило более чем на порядок повысить величину отклика сенсора на водород при температурах 150 – 500 °С. Проведено математическое моделирование динамики лазерного факела из W-мишени в кислороде заданного давления, которое позволило выявить факторы, оказывающие существенное влияние на свойства металлооксидных пленок при реализации различных способов ИЛО.

**Ключевые слова:** оксид вольфрама, тонкие пленки, реактивное импульсное лазерное осаждение, сенсор водорода, карбид кремния, микро- и нано-структура.

---

The effect of the regimes of reactive pulsed laser deposition (PLD) of WO<sub>x</sub> thin films on gas sensing performance of a metal-oxide-silicon carbide device, a potentially applicable for monitoring explosive gases, in particular hydrogen, and environmentally harmful gases at elevated temperatures is investigated. The films were deposited from a tungsten target in oxygen at room temperature and subjected to high temperature annealing. The features of the film deposition under free laser plume expansion and the deposition of the plume scattered in the buffer gas were considered. Weak differences in the structural and chemical state of the WO<sub>x</sub> films arising from the variation of deposition conditions have a significant influence on the properties of the sensor. Deposition of WO<sub>x</sub> by scattered plume at an oxygen pressure of ~10 Pa has allowed to increase the value of the sensor response to hydrogen at temperatures of 150 – 500 °C more than one order of magnitude. Mathematical modeling of the dynamics of the laser plume expansion from W target at a given oxygen pressure has allowed to identify the factors that have significant influence on the properties metal oxide films fabricated using various schemes of PLD.

**Keywords:** tungsten oxide, thin solid films, reactive pulsed laser deposition, hydrogen sensor, silicon carbide, micro- and nano-structure.

### **Введение**

Пленки триоксида вольфрама (WO<sub>3</sub>) привлекают большое внимание исследователей в первую очередь как хромогенный материал, имеющий широкие перспективы применения в самых различных областях науки и техники. Интерес к выявлению и реализации механизма электрохромных и газохромных реакций

пленок WO<sub>3</sub> обуславливает интенсивное развитие исследований, посвященных как всестороннему изучению факторов (микро- и наноструктурные особенности, химический состав, совершенство кристаллической структуры и пр.), определяющих эффективность этих реакций, так и развитию новых методов получения пленок с улучшенными функциональными характеристиками. В последнее время

газочувствительные свойства пленок  $WO_3$  активно используют при создании резистивных и полупроводниковых сенсоров взрывоопасных и экологически вредных газов [1, 2]. Наиболее перспективной платформой для создания полупроводниковых газовых сенсоров для экстремальных условий эксплуатации признается структура металл – оксид – SiC (MOSiC) [2], применение в которой широкозонного полупроводника (карбида кремния) обеспечивает существенное увеличение температур функционирования (до  $\sim 900^\circ\text{C}$ ), а также повышенную радиационную и химическую стойкость сенсоров. В качестве металлического электрода обычно используется каталитически активный металл (Pt, Pd). Оксидная пленка может обладать как хорошими диэлектрическими свойствами (например,  $SiO_2$ ), так и полупроводниковыми свойствами, которые, как у триоксида вольфрама, также могут зависеть от химического состава газовой среды.

Для получения пленок  $WO_3$ , применяемых в MOSiC-структурах, используются в основном методы реактивного ионно-плазменного (магнетронного) распыления [3] или термического испарения порошка  $WO_3$  в кислороде [4]. В настоящее время нет полной ясности в вопросе о требованиях к физико-химическому состоянию пленки  $WO_3$ , обеспечивающих наилучшие сенсорные характеристики MOSiC-структуры в различных газах в широком диапазоне температур. Согласно опубликованным данным чувствительность сенсора Pt/ $WO_3$ /SiC к водороду может зависеть от толщины пленки  $WO_3$  [4], а также присутствия легирующего элемента, например, титана [2]. Системные исследования по вопросу получения тонких пленок  $WO_x$  с наилучшими функциональными свойствами для MOSiC-сенсоров практически отсутствуют. Представляет интерес изучить особенности применения в MOSiC-сенсорах пленок  $WO_x$ , формируемых импульсным лазерным осаждением. Принципиальная возможность получения пленок  $WO_x$  методом ИЛО, а также их структурные и химические характеристики исследованы в ряде работ [5–7]. Сделано предположение, что пленки триоксида вольфрама, формируемые методом ИЛО, 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  $WO_3$ . При умеренных температурах осаждения (от комнатной до  $250^\circ\text{C}$ ) в химическом состоянии согласно исследованиям методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии преобладал  $W^{6+}$ . При повышении температуры химическое состояние ухудшалось, что

проявлялось в появлении вольфрама с валентностью  $W^{5+}$ .

Однако этих характеристик недостаточно для того, чтобы априори прогнозировать электрофизические характеристики лазерно-осажденных пленок  $WO_x$  в MOSiC-структурах при высокотемпературном детектировании различных газов, в частности — водорода. Механизм токопрохождения в таких структурах является многофакторным явлением, а характеристики сенсора зависят не только от объемных свойств оксидного слоя, но и контактных явлений на границах металл – оксид и оксид – SiC [8]. Известно, что ИЛО выделяется среди других методов осаждения высокой энергетикой осаждаемых частиц (атомов и ионов). Как следствие могут проявляться различные эффекты, обусловленные особенностями формирования межфазных границ (контактных слоев) при ИЛО [9]. Например, в [10] показано, что в сенсорных структурах платиновые электроды, полученные методом ИЛО, обладали гораздо лучшим сцеплением с оксидом кремния при повышенных температурах по сравнению с электродом, полученным ионно-плазменным распылением.

Цель работы — исследование особенностей формирования тонких пленок  $WO_x$  при варьировании условий реактивного ИЛО, и изучение влияния структурных характеристик этих пленок на сенсорные свойства детекторов водорода на основе карбида кремния.

### **Подготовка эксперимента**

Пленки  $WO_x$  осаждали на кристаллы *n*-6H-SiC при комнатной температуре и подвергали высокотемпературному отжигу. Затем наносили тонкую пленку каталитически активного металла для получения структуры Pt/ $WO_x$ /SiC. Оказалось, что, несмотря на термическую постобработку тонкопленочных слоев  $WO_x$ , сенсорные свойства структуры Pt/ $WO_x$ /SiC достаточно сильно зависели от условий их низкотемпературного осаждения. Для изменения условий роста пленок  $WO_x$  на SiC кристаллах ИЛО проводили как традиционным способом при варьировании давления кислорода в диапазоне 2 – 10 Па, так и с применением противокапельного экрана [9, 11]. В теневой области за экраном рост пленок протекал в основном в результате осаждения рассеянного на буферном газе потока атомов. Использование экрана позволило более чем на порядок повысить величину отклика структуры Pt/ $WO_x$ /SiC на водород (1%  $H_2$  в воздухе) при  $300^\circ\text{C}$ . Для выяснения факторов, оказывающих важное влияние на структуру пленок при осаждении, а также свойства

межфазной границы оксид – SiC моделировали динамику и осаждение лазерного факела из W-мишени в условиях, имитирующих условия получения пленок  $WO_x$ .

### Экспериментальное исследование импульсного лазерного осаждения пленок $WO_x$

Для получения пленок  $WO_x$  проводили облучение металлической W-мишени лазерными импульсами наносекундной длительности с длиной волны 1,06 мкм в атмосфере молекулярного кислорода, давление которого варьировали в диапазоне 2 – 10 Па. Энергия лазерного излучения составляла 50 мДж, а плотность энергии в пятне фокусировки на мишени достигала 9 Дж/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов — 25 Гц. Пленки металлоксида формировали на подложках, установленных на расстоянии  $z = 5$  см от мишени (рис. 1). Применяли два способа осаждения пленок. В первом случае лазерно-иницированный поток распространялся беспрепятственно от мишени до подложки, во втором случае на пути разлета факела на расстоянии  $z = 2$  см от мишени устанавливали дисковый экран диаметром 5 мм, который защищал подложку от осаждения микрочастиц. За экран осаждали поток атомов, рассеиваемых на достаточно большие углы в столкновениях с молекулами буферного газа. В качестве подложек использовали пластины кремния и карбида кремния, а также кристаллы NaCl. Выбор подложки определяли применяемым в дальнейшем методом исследования пленок  $WO_x$ . Осаждение

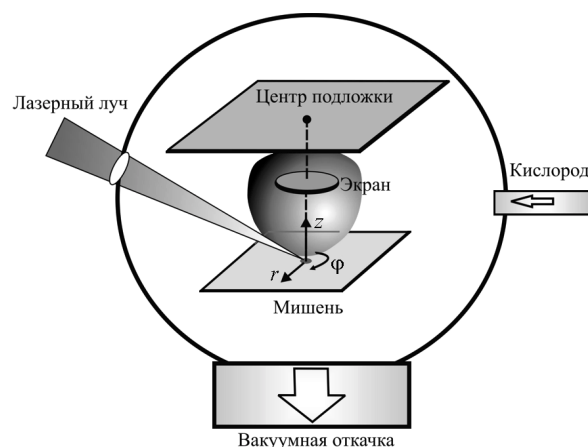


Рис. 1. Принципиальная схема ИЛО, использованная для получения пленок  $WO_x$  и иллюстрирующая применение экрана для предотвращения осаждения на подложку крупных частиц из облучаемой мишени. Показана система координат, использования при моделировании разлета лазерного факела.

пленок проводили при комнатной температуре подложки.

Создаваемая пленка имела определенную структуру и толщину, которые зависели от расстояния  $r$  от центра зоны осаждения. Зависимости скорости осаждения атомов вольфрама в пленке  $WO_x$ , а также значения  $x$  от  $r$  при различных условиях ИЛО измеряли методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Исследовали пленки, полученные на полированных кремниевых подложках (рис. 2, 3). В случае ИЛО без экрана повышение давления кислорода вызывало слабое снижение скорости осаждения атомов W по всей поверхности подложки, а также увеличение концентрации кислорода в пленке. Если при давлениях кислорода до 5 Па формировались пленки субстехиометрического состава ( $x < 3$ ), то при давлении 10 Па на всей поверхности подложки образовывались пленки с составом, близким к триоксиду вольфрама.

В случае применения экрана в теневой области могли формироваться пленки триоксида вольфрама даже при относительно низком давлении кислорода (~ 2 Па), что объяснялось невысокой скоростью осаждения W в этой области. При повышении

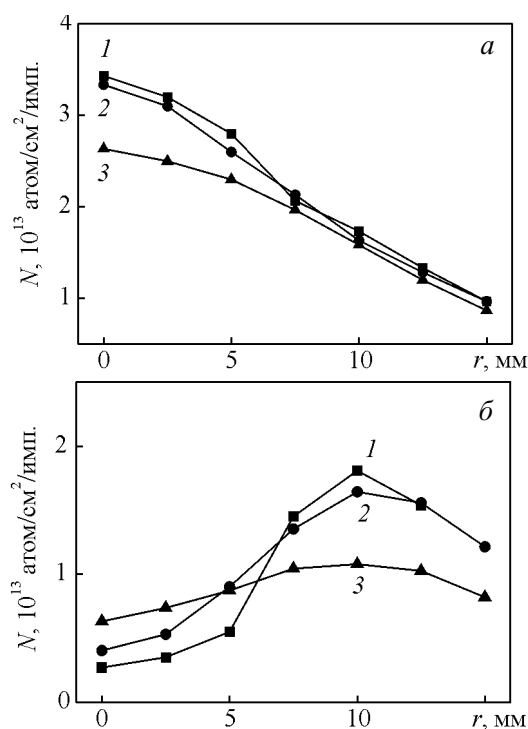


Рис. 2. Скорость осаждения атомов вольфрама на различном удалении от центра подложки при формировании пленок  $WO_x$  методом ИЛО без экрана (а) и с применением экрана (б) при следующих давлениях кислорода: 1 – 2 Па, 2 – 5 Па, 3 – 10 Па.

давления до 5 Па скорость осаждения  $W$  в теневой области возрастала, однако химическое совершенство металлооксида ухудшалось. При давлении кислорода, равном 10 Па, в теневой области вновь формировался триоксид вольфрама, однако в целом по поверхности подложки окислительный процесс протекал менее эффективно, чем в случае осаждения без экрана. Следует отметить, что ИЛО с использованием экрана при давлении кислорода 10 Па обеспечивало относительно однородное распределение  $W$  в центральной зоне подложки диаметром более 3 см. При получении пленок  $WO_x$  при давлении 10 Па без экрана скорость осаждения в центральной зоне подложки примерно в 4 раза выше, чем в теневой области. Однако поверхностное распределение  $W$  в этом случае характеризовалось более выраженным градиентом: при удалении от центра зоны осаждения на 1,5 см толщина пленки уменьшалась примерно в 3 раза.

Топографию поверхности пленок  $WO_x$  в центре зоны осаждения исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Пленки, полученные методом ИЛО без экрана, имели достаточно плотную

структуру с гладкой поверхностью во всем диапазоне давлений кислорода. На поверхности этих пленок можно было обнаружить редкие частицы размером до 0,5 мкм. При повышении давления до 10 Па на поверхности с характерным размером неровностей  $\sim 0,5$  нм возникали отдельные “холмы” высотой 1–10 нм и латеральным размером до 50 нм (рис. 4а). Такой характер структурирования мог быть обусловлен частичной кристаллизацией пленки, либо осаждением кластеров, возникающих в лазерном факеле при движении от мишени до подложки в газе достаточно высокого давления.

Для пленок  $WO_x$ , полученных методом ИЛО с применением экрана, рельеф сильно зависел от давления газа. При давлении до 5 Па пленки характеризовались достаточно гладким рельефом и отсутствием как субмикронных, так и наноразмерных частиц. В пленках, полученных при давлении 10 Па, отмечено формирование достаточно развитого нанорельефа поверхности с характерным размером неровностей по высоте до 2 нм (рис. 4б). Это может указывать как на кристаллизацию (на наноуровне) структуры, так и на изменение условий роста аморфной фазы, вызывающее формирование относительно неплотной структуры. Нельзя исключить и процессы кластеризации в лазерном факеле, также обуслав-

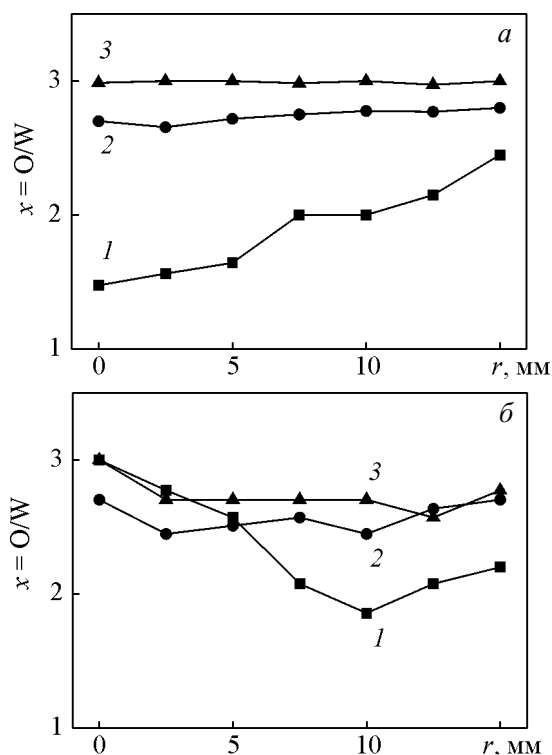


Рис. 3. Отношение концентраций атомов кислорода и вольфрама на различном удалении от центра подложки при формировании пленок  $WO_x$  методом ИЛО без экрана (а) и с применением экрана (б) при следующих давлениях кислорода: 1 – 2 Па, 2 – 5 Па, 3 – 10 Па.

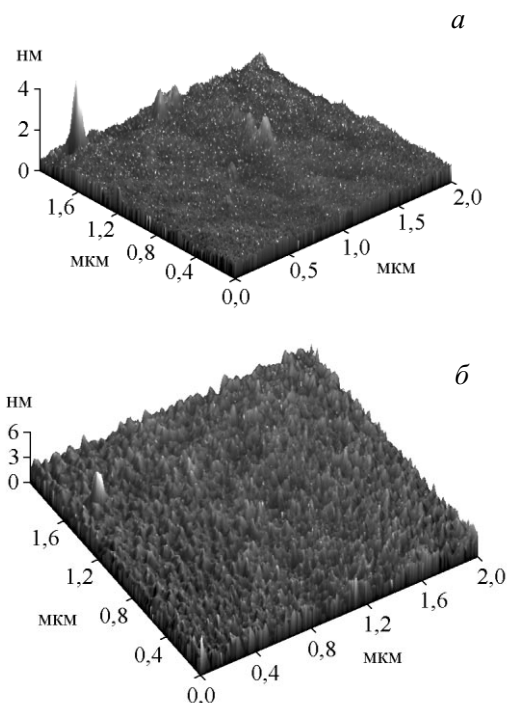


Рис. 4. АСМ изображения пленок  $WO_x$ , полученных методом ИЛО без экрана (а) и с применением экрана (б) в кислороде при давлении 10 Па.

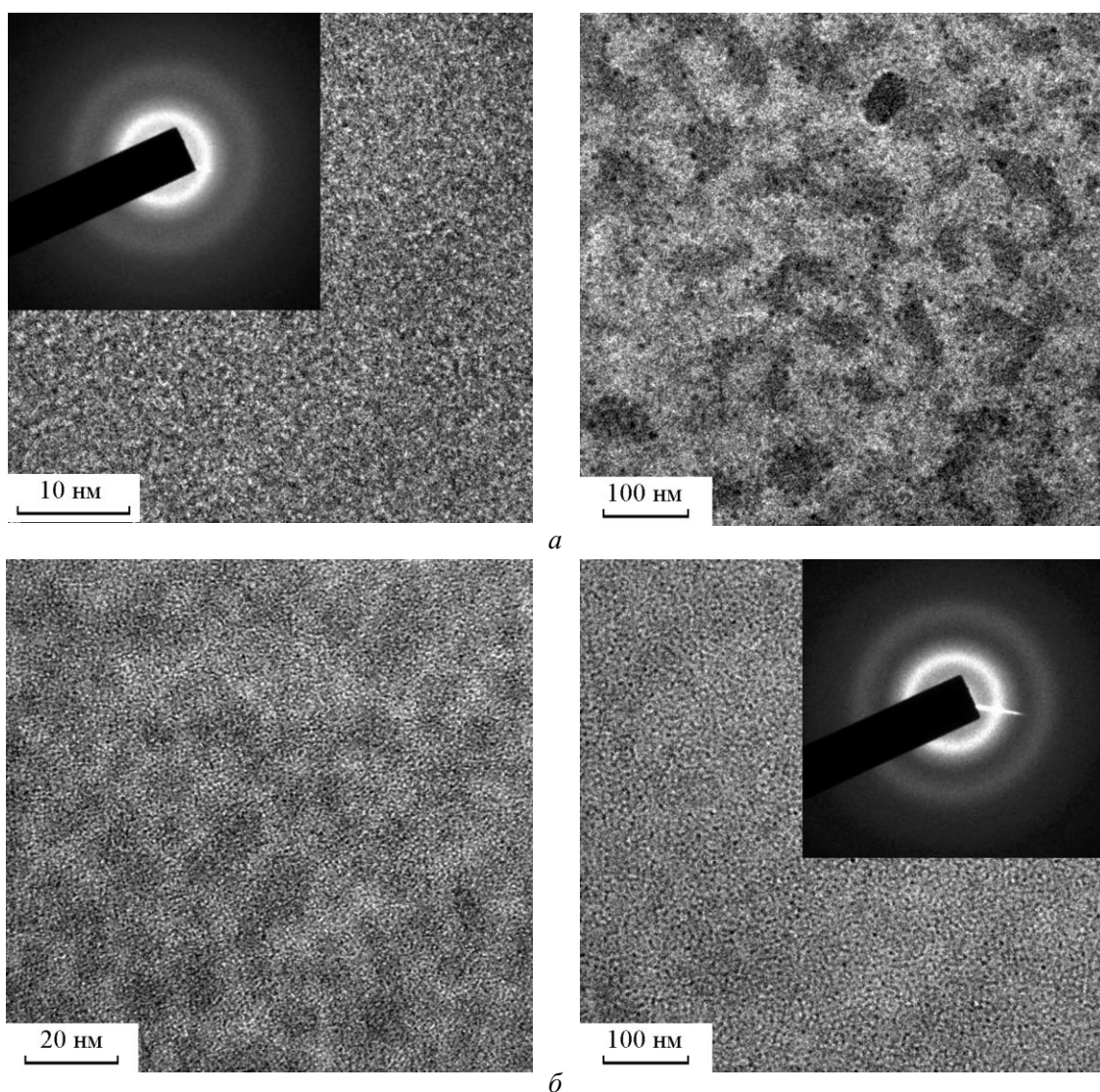


Рис. 5. ПЭМ/МД-изображения с различным увеличением пленок  $WO_x$ , полученных методом ИЛО без экрана (а) и с применением экрана (б) в кислороде при давлении 10 Па.

ливающие образование относительно рыхлой структуры пленки.

Исследование структуры пленок  $WO_x$ , полученных на кристаллах NaCl в центре зоны осаждения, проводили методом просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции (ПЭМ/МД) (рис. 5). Согласно дифракционным исследованиям, все пленки, полученные при давлениях кислорода выше 5 Па, имели аморфную структуру. Однако контраст ПЭМ-изображения пленок, полученных традиционным способом ИЛО, несколько отличался от контраста пленок, полученных в теневой области за экраном. В первом случае выявлялась сильная неоднородность контраста на субмикронном уровне,

а в nano-масштабе контраст выглядел вполне однородно. Во втором случае контраст был однородным на субмикронном уровне, а при высоком увеличении проявилась неоднородность, характерная для островковой или нанокластерной структуры.

Пленки  $WO_x$ , осажденные на SiC-кристаллы и использованные в экспериментах по формированию MOSiC-сенсорных структур, исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Проблема применения этой методики для исследования тонких пленок  $WO_x$  на SiC-подложках заключалась в том, что пленки  $WO_x$  достаточно прозрачны для используемого лазерного излучения, а карбид кремния имеет характерные КРС-линии на

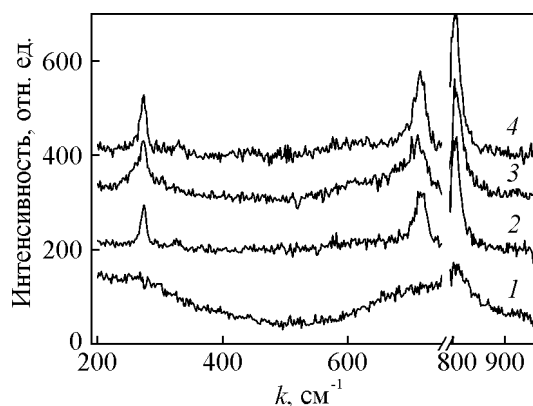


Рис. 6. КРС-спектры пленок  $WO_x$  на SiC подложке до (1, 3) и после отжига (2, 4). Осаждение пленок проводилось при давлении кислорода 10 Па без использования экрана (1, 2), а также в тени экрана (3, 4).

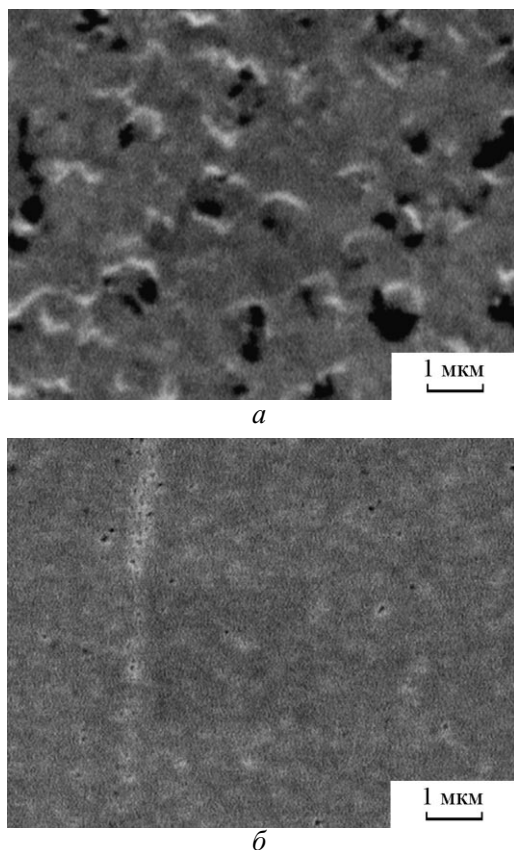


Рис. 7. СЭМ-изображения пленок  $WO_x$  на SiC-подложке после отжига: а — осаждение без экрана при давлении кислорода 2 Па, б — осаждение с экраном при давлении 10 Па.

длинах волн, близких к основным КРС-линиям триоксида вольфрама. Для получения информации о пленках  $WO_x$  проводили вычитание спектров, измеренных для  $WO_x/SiC$ -системы и для чистой

SiC-подложки. КРС-исследования подтвердили, что полученные методом ИЛО пленки  $WO_x$  имели сильно разупорядоченную упаковку атомов, для которой характерны КРС-спектры с двумя сильно уширенными полосами в области волновых чисел  $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$  (O–W–O изгибающая мода) и  $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$  (W–O растягивающая мода) [7]. Однако структурное состояние пленок, осажденных в тени экрана, оказалось более совершенным, чем у пленок, полученных при беспрепятственном осаждении факела. На это указывала форма КРС-спектров (рис. 6), в которых в случае качественной упаковки атомов в моноклинную  $\gamma$ -фазу  $WO_3$  должны появляться достаточно узкие линии на  $270, 710$  и  $807 \text{ cm}^{-1}$ . Такие линии в форме уширенных полос обнаружены на КРС-спектрах пленок, осажденных в тени экрана, и в виде узких пиков на КРС-спектрах всех пленок после высокотемпературного отжига.

Согласно КРС-данным, пленки, полученные как беспрепятственным осаждением факела, так и в тени экрана, после отжига обладали во многом схожим (по параметрам КРС-спектров) состоянием. Однако исследования пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали (рис. 7), что совершенство атомной упаковки в пленках, полученных беспрепятственным осаждением, объяснялось формированием микрокристаллической структуры. Латеральные размеры зерен достигали 1 мкм. Такой эффект не наблюдался на пленках, полученных в тени экрана. Поверхность пленок оставалась относительно гладкой на микроуровне, что указывало на формирование нанокристаллической структуры.

Для выявления факторов, оказывающих влияние на структурообразование пленок  $WO_x$  при варьировании условий ИЛО, проводили моделирование движения факела из W-мишени в различных по давлению кислорода условиях и расчет основных параметров атомарного потока как при беспрепятственном осаждении на подложку, так и в тени экрана.

#### Исследование и моделирование динамики лазерного факела в буферном газе при получении пленок $WO_x$

Предварительно проводили измерения скоростного спектра атомов W в лазерном факеле по методике осаждения лазерно-иницированного потока на вращающийся диск. На пути распространения лазерного факела располагали пластину с щелью, ширина которой не превышала 0,3 мм. За щелью устанавливали диск диаметром 20 см. Частота вращения диска составляла 140 Гц. Для достаточно

точного измерения скоростного спектра требовалось реализовать многократное облучение мишени. Воспроизводимость условий осаждения факела на диск достигали с помощью специальной электронно-механической системы синхронизации. Пленку, образующуюся на вращающемся диске после заданного числа лазерных импульсов, исследовали методом РОР.

Экспериментально измеренное скоростное распределение атомов вольфрама достаточно хорошо описывалось "смещенным" максвелловским распределением

$$f(\mathbf{v}) = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2kT} \right],$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса атомов,  $N$  — плотность,  $T$  — температура,  $\mathbf{u}$  — массовая скорость. Для основных параметров распределения найдены следующие значения:  $kT \sim 16$  эВ,  $u \sim 8$  км/с. Модельное распределение не захватывало высокоскоростную компоненту потока (атомы, двигающиеся со скоростями более 15 км/с). Предполагалось, что эта компонента скоростного распределения образовалась в результате осаждения высокоскоростного ионного потока. Проведено измерение времяпролетных ионных импульсов и их математическая обработка по модели Кейли-Дрейфуса [12], которая показала, что в скоростном распределении ионов в вакууме преобладает поток со следующими параметрами максвелловского распределения  $kT \sim 50$  эВ,  $u \sim 20$  км/с.

Анализ эффективности прохождения лазерной плазмы через молекулярный кислород проводили по методике измерения времяпролетных сигналов

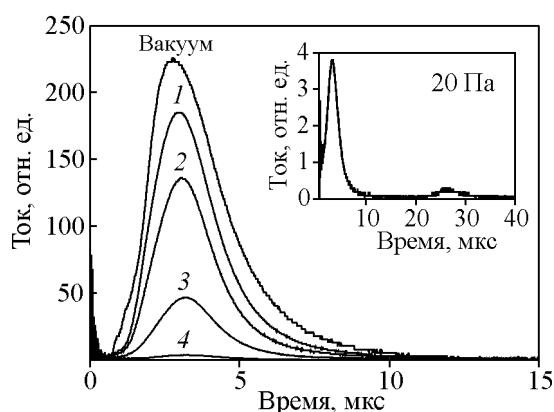


Рис. 8. Ионные сигналы, измеренные при импульсном лазерном облучении W-мишени в молекулярном кислороде различного давления: 1 — 2 Па, 2 — 5 Па, 3 — 10 Па, 4 — 20 Па. На вставке — увеличенное изображение сигнала, измеренного при давлении 20 Па.

лазерной плазмы в газе различного давления. Детектор ионов устанавливали на расстоянии 5 см от вольфрамовой мишени. Результаты измерения ионных сигналов представлены на рис. 8. Видно, что ионный сигнал заметно разделялся на две компоненты при давлениях кислорода более 20 Па, что указывало на возможность формирования ударной волны. При меньших давлениях ионы эффективно проникали через газ, а, следовательно, могли оказать существенное влияние на структуру и химический состав пленок, а также свойства границы раздела  $WO_x - SiC$ .

Компьютерное моделирование разлета лазерного факела основывалось на одном из вариантов метода прямого статистического моделирования Монте-Карло (ПСММК или DSMC — Direct Simulation Monte Carlo), в котором рассматривали только столкновения атомов испаренного лазером вещества мишени с молекулами буферного газа, а взаимные столкновения испаренных атомов между собой при пролете от мишени до подложки не учитывали. Считали, что буферный газ оставался невозмущенным. Благодаря осевой симметрии разлета лазерного факела задачу рассматривали в постановке 2D3V, то есть для каждой частицы задавали две пространственные координаты ( $r, z$ ) и три компоненты скорости ( $v_r, v_z, v_\phi$ ). Достаточно подробное описание модели дано в [13].

В расчетах моделировали движение  $\sim 10^6$  компьютерных частиц с шагом по времени  $\Delta t \sim 10^{-7}$  с. Для вывода макроскопических параметров течения (плотности, температуры и др.) использовали пространственную сетку  $100 \times 100$  ячеек. Область моделирования ( $5 \times 5$  см<sup>2</sup>) считали равномерно заполненной молекулами буферного газа с заданной температурой  $T_g$  и плотностью  $N_g$  (или давлением  $P_g = N_g kT_g$ ). В численных экспериментах температуру газа принимали равной  $T_g = 300$  К, и исследовали диапазон давлений от идеального вакуума до 10 Па.

Вероятность столкновения атомов факела и молекул газа находили из зависимости

$$W_{vg} = 1 - \exp(-N_g \sigma_{vg} \Delta s),$$

где  $\sigma_{vg}$  — сечение упругого столкновения,  $\Delta s = v\Delta t$  — путь, пройденный атомом пара за время  $\Delta t$ , индексы  $v$  и  $g$  обозначают лазерно-испаренные атомы мишени и газ, соответственно.

При описании столкновений использовали полуэмпирическую модифицированную модель упругого рассеяния молекул изменяемых твердых сфер [14], описывающую изотропное рассеяние с учетом кинетической энергии  $E$  сталкивающихся частиц. Согласно этой модели сечение столкновения изменяется как

$$\sigma_{vg}(E) = \sigma_{ref} (E / E_{ref})^{-w}, E > E_{ref}$$

$$\sigma = \sigma_{ref}, E \leq E_{ref}$$

где  $\sigma_{ref} = \sigma(E_{ref})$  — сечение столкновений при заданной энергии  $E_{ref}=1$  эВ. В расчетах использовали значение показателя  $w = 0,24$ . Опорное сечение  $\sigma_{ref}$  задавали по результатам вычисления сечения столкновения твердых сфер для табличных значений атомных радиусов выбранных элементов. Для случая рассеяния атомов W на молекулах  $O_2$  выбрано сечение  $\sigma_{ref}=0,32 \text{ nm}^2$ .

Разработанная модель ИЛО с использованием экрана позволяла проводить расчет латерального распределения осаждаемых атомов, энергетический спектр и угловые диаграммы падения атомов на поверхность подложки. В численных экспериментах плотность атомов на начальном этапе разлета модельного потока (при  $t = t_0$ ) оценивали по результатам экспериментального измерения количества осажденных атомов по всей поверхности подложки в вакууме. Затем проводили пересчет, обеспечивающий совпадение модельной и экспериментально измеренной скорости осаждения в центре зоны на подложке.

На рис. 9 представлены модельные распределения скорости осаждения атомов W по поверхности подложки в случае ИЛО с применением экрана. Проводили моделирование динамики низкоскоростной компоненты лазерного факела. Расположение экрана и его размеры воспроизводили экспериментальные условия осаждения. Модельные распределения достаточно хорошо совпадали с экспериментальными (рис. 2). Моделирование высокоскоростной компоненты показало, что она слабо рассеивается в теньевую зону. Следует отметить, что

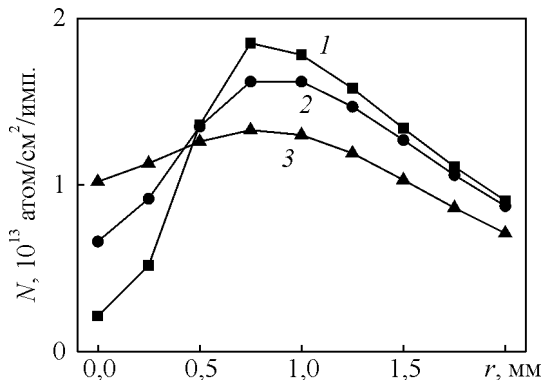


Рис. 9. Расчетные скорости осаждения атомов W на различном удалении от центра подложки при формировании пленок  $WO_x$  методом ИЛО с применением экрана при следующих давлениях кислорода: 1 – 2 Па, 2 – 5 Па, 3 – 10 Па.

модель предсказывала более эффективное рассеяние низкоскоростных атомов W в теньевую область, чем это наблюдали в эксперименте. Так в модели при давлении кислорода 10 Па скорость осаждения атомов W в центре теньевой области оказалась только в 1,3 раза ниже, чем на краю этой области. В эксперименте отношение скоростей осаждения в этих участках подложки составило 1,6. Основная причина некоторого несоответствия модели и эксперимента могла заключаться в упрощении механизма рассеяния атомов W на молекулах  $O_2$ . Эти упрощения заключались в выборе сферической формы двуатомной молекулы, а также игнорировании неупругих и реактивных столкновительных процессов атомов W с молекулами  $O_2$ . Нельзя также исключить механизм диссоциации двуатомных молекул на атомы под влиянием излучения плазмы и в результате столкновений с атомами W. Рассеяние атомов W на атомарном кислороде должно протекать не столь эффективно, как на молекулярном кислороде.

Согласно расчетам в молекулярном кислороде при давлении 10 Па на расстоянии 5 см от мишени существенно изменялось скоростное распределение

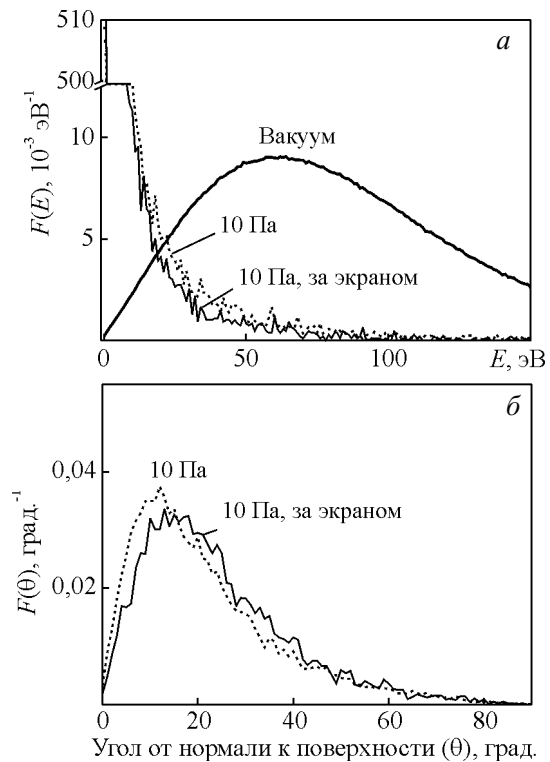


Рис. 10. Расчетные энергетические (а) и угловые (б) распределения атомов W, осаждающихся в центре подложки при формировании пленок  $WO_x$  методом ИЛО без экрана в вакууме и в кислороде, а также с применением экрана в кислороде.



осаждаемых атомов W, а также их угловая диаграмма. При этом энергетическое и угловое распределение падающих на подложку атомов W в низкоскоростном потоке во многом совпадают при различных способах осаждения (рис. 10). Поэтому основное различие в общей картине осаждения заключалось в том, что в тени экрана на поверхность практически не попадают ионы и атомы с энергиями более 200 эВ, не испытавшие столкновений с молекулами газа. Известно, что бомбардировка осаждаемого слоя высокоэнергетическими ионами и атомами может существенно изменить атомную упаковку в формируемой пленке [15]. Структура формирующегося при лазерном осаждении слоя определяется также угловой диаграммой падающих на поверхность атомов. При появлении в осаждаемом потоке атомов с углами столкновения с поверхностью  $\theta$ , превышающими  $\sim 30^\circ$ , пленка может становиться рыхлой, и на подложке в результате “теневого эффекта” могут образовываться отдельные изолированные кластеры [15].

Оксид вольфрама формировался, вероятно, в результате химического взаимодействия поверхностного слоя осаждаемой W пленки с кислородом. Этот процесс во многом зависит от реакционной активности газа. При использовании экрана активация газа, вероятно, несколько снижалась, что могло быть обусловлено уменьшением эффективной области (объема) образования активированного кислорода (атомов, ионов, возбужденных молекул). Часть вещества лазерного факела, осаждающаяся на экране, выпадала из процесса активирования среды, протекающего при прохождении факела через газ. Экран задерживал также большую часть рентгеновского и ультрафиолетового излучения плазмы, которое может также активировать молекулярный кислород.

#### **Электрофизические и газо-сенсорные свойства структуры Pt/WO<sub>x</sub>/SiC**

Для получения сенсорной MOSiC-структуры использовали электронный 6H-SiC без эпитаксиального слоя, предоставленный ООО “Полупроводниковые кристаллы”. Удельное сопротивление составляло  $\rho = 0,03 - 0,2$  Ом·см. Толщина пластины была 350 мкм, плоскость среза с одной стороны была полированной, с другой — шлифованной. Предварительно на шлифованную (тыловую) поверхность SiC-подложки методом ИЛО наносили пленку никеля, которая затем отжигали в вакууме при температуре  $\sim 900^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. После отжига наносили тонкую пленку платины. Такая обработка обеспечивала формирование электрического контакта,

который обладал омическими свойствами по отношению к процессам токопрохождения в системе MOSiC, создаваемой на полированной стороне SiC-пластины. Площадь тылового контакта на пластинах составляла 1 см<sup>2</sup>. Осаждение тонких пленок WO<sub>x</sub> на полированную поверхность SiC-пластины проводили через круглую диафрагму диаметром 2 мм, плотно прижатую к пластине. Пластины предварительно промывали в спирте и дистиллированной воде. Отверстие для формирования пленки WO<sub>x</sub> всегда располагалось в центре зоны осаждения, проводимого различными способами ИЛО. Толщина пленок WO<sub>x</sub> составляла 100 нм. Структуры WO<sub>x</sub>/SiC подвергали отжигу при 600°C на воздухе в течение 1 ч. Затем методом ИЛО без использования экрана в вакууме на металлооксидную пленку наносили тонкую ( $\sim 10$  нм) пленку платины.

Для измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) сформированных структур использовали металлические контакты в виде иглы, прижатой к сенсорной области (пленке платины), и диска диаметром 0,5 см на плоскости нагревателя (с обратной стороны SiC пластины). ВАХ изучали в динамическом режиме с использованием источника переменного напряжения пилообразного или синусоидального вида, так и при постоянном напряжении. Сигнал с нагрузочного сопротивления, последовательно соединенного с исследуемой структурой, и подаваемое переменное напряжение регистрировали цифровым запоминающим осциллографом Velleman PSC500A. Это позволяло наблюдать текущие изменения ВАХ созданных структур при варьировании химического состава газовой среды и температуры. После измерения ВАХ на воздухе в камеру с сенсором напускали дозированную порцию водорода и регистрировали изменения ВАХ. Измерения проводили при температурах от 150 до 500°C.

Электрофизические исследования показали, что все структуры Pt/WO<sub>x</sub>/SiC, созданные методом ИЛО, обладали диодными ВАХ и заметно изменяли электрические свойства при концентрациях водорода в воздухе от 0,1 до 3%. Однако величина отклика во многом зависела от условий получения металлооксидных слоев. Наиболее эффективно на водород реагировали структуры, в которых пленка WO<sub>x</sub> формировалась методом ИЛО в кислороде при давлении 10 Па. При этом использование экрана позволило увеличить величину отклика примерно в 15 раз. В качестве примера на рис. 11 представлены прямые ветви ВАХ, измеренные как на воздухе, так и в смеси 1% H<sub>2</sub> с воздухом при 300°C. Величину отклика оценивали как отношение величины изменения тока к начальному току  $\Delta I/I$  при фиксированном

напряжении (выбрано 4 В). Для Pt/WO<sub>x</sub>/SiC-структуры, полученной методом ИЛО без экрана, ΔI/I составляло ~35, а методом ИЛО с экраном ΔI/I ~500. При этом способ получения металлооксидного слоя оказывал существенное влияние на токопрохождение в этой структуре на воздухе без водорода. В H<sub>2</sub>-содержащем воздухе токопрохождение не столь сильно зависело от условий осаждения WO<sub>x</sub>-слоя, при этом динамика отклика на водород этих структур также во многом совпадала и по фронту нарастания тока (при подаче водорода) и по скорости восстановления токопрохождения (на стадии удаления водорода из измерительной камеры).

Одним из принятых показателей качества MOSiC-сенсора является изменение (сдвиг) напряжения ΔV под влиянием детектируемого газа при измерении электрического сигнала (отклика структуры) в режиме постоянного тока. Сравнительные исследования этой величины для MOSiC-сенсоров водорода с различным металлооксидным слоем показали [2], что наибольшая величина сдвига напряжения достигается

у сенсора на основе диоксида титана, содержащего в объеме платину. Все металлооксидные слои создавали методом ионно-плазменного распыления. При токе 90 мкА введение водорода (1% H<sub>2</sub> в синтетическом воздухе) вызывало сдвиг напряжения до 2,84 В при температуре 250°C. Анализ качества структур Pt/WO<sub>x</sub>/SiC, полученных методом ИЛО, по этому параметру, показало, что даже сенсоры, в которых слой WO<sub>x</sub> создавали методом ИЛО без экрана при давлении кислорода 10 Па, не уступали MOSiC-сенсорам с диоксидом титана. На рис. 11а видно, что ΔV составляет примерно 2,8 В при токе ~10 мкА. С увеличением тока ΔV заметно возрастало. Для структуры Pt/WO<sub>x</sub>/SiC, в которой металлооксидный слой создавали методом ИЛО с экраном, величина отклика по параметру ΔV заметно выше, чем у этой же структуры, созданной без применения экрана (рис. 11б).

Таким образом, изменение условий низкотемпературного импульсного лазерного осаждения тонкого слоя триоксида вольфрама заметно проявилось при исследовании электрофизических и сенсорных свойств структуры Pt/WO<sub>x</sub>/SiC, хотя в процессе получения сенсора использовали высокотемпературный отжиг пленки металлооксида на SiC-подложке. Следует предположить, что на стадии осаждения формировались важные структурные и химические особенности как в объеме пленки WO<sub>x</sub>, так и на границе раздела этой пленки с SiC-подложкой. В [16] проведены исследования пленок WO<sub>3</sub>, полученных термическим испарением, которые показали, что структурные изменения и окислительный процесс в объеме этих пленок при повышении температуры существенно зависели от начального состояния пленок, фиксируемого после осаждения. Различия структурного и химического состояния пленок WO<sub>x</sub>, формируемых в различных условиях ИЛО, выявлены экспериментально. При высоком давлении кислорода (~10 Па) за экраном формировалась менее плотная (дефектная) структура с развитым на нанорельефном по сравнению с более плотной структурой пленки, полученной при таком же давлении без экрана. При проведении обычного ИЛО бомбардировка пленки высокоскоростными атомами и ионами вызывала аморфизацию структуры и накоплению механических напряжений, хотя химический состав был близок к стехиометрическому. Кристаллизация такой плотной и напряженной структуры проявлялась в формировании микрокристаллитов WO<sub>3</sub>. Неплотная, но более совершенная (нанокристаллическая) структура пленки, полученной за экраном, при отжиге могла эффективнее насыщаться кислородом и трансформироваться в более совершенное состояние без существенного

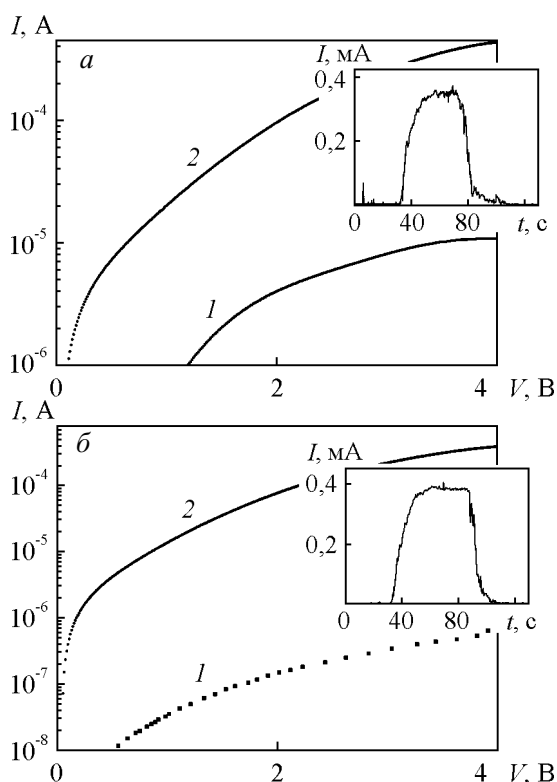


Рис. 11. Прямые ветви ВАХ, измеренные при 300°C на воздухе (1) и в смеси 1% H<sub>2</sub> с воздухом (2) для структур Pt/WO<sub>x</sub>/SiC, в которых металлооксидный слой формировался методом ИЛО без экрана (а) и с применением экрана (б) в кислороде при давлении 10 Па. На вставках показана динамика изменения тока под влиянием водорода при напряжении 4 В.

изменения размеров кристаллитов. Можно предположить возможность одновременного роста нанокристаллов  $WO_3$  по всему объему этой пленки. Эффективное окисление и наноструктурность обеспечивали высокое сопротивление пленки  $WO_3$ . Наличие кислородных вакансий и границ крупных зерен может вызвать повышение токопрохождения в пленках, полученных без экрана.

Моделирование процессов ИЛО показало, что при беспрепятственном осаждении лазерного факела поверхность SiC подложки бомбардируется высокоскоростными атомами и ионами при всех выбранных давлениях кислорода. Такая бомбардировка может вызывать образование дефектов кристаллической решетки SiC-подложки, а также инициировать транспортные и химические процессы на границе оксид – полупроводник. В теневой области за экраном такая бомбардировка практически отсутствует. Различия в свойствах межфазных границ могут вызвать изменение токопрохождения и различную реакцию на водород, который способен замещать кислород на этих состояниях и изменять электрофизические свойства структуры Pt/ $WO_x$ /SiC. Для выяснения всех возможных механизмов детектирования водорода такой структурой требуются всесторонние дополнительные исследования.

### **Заключение**

Реактивное импульсное лазерное осаждение позволяет формировать тонкопленочные слои триоксида вольфрама для полупроводниковой структуры Pt/ $WO_3$ /SiC, которая проявляет качественные сенсорные свойства при высокотемпературном детектировании водорода. При создании сенсора, как правило, проводится длительный отжиг металлооксидного слоя на SiC подложке при температуре 600°C. Однако для реализации качественных свойств сенсора необходимо оптимизировать условия низкотемпературного осаждения функциональных слоев. Наилучшими сенсорными свойствами обладала структура, в которой импульсное лазерное осаждение пленки  $WO_x$  проводили при повышенном давлении кислорода (до 10 Па) с применением противокapelного экрана. Экран не только предотвратил осаждение крупных частиц (капель), но и существенно снизил эффективность бомбардировки подложки и пленки высокоскоростными атомами и ионами. Это обусловило изменение условий формирования границы раздела оксид – SiC, а также определенные тонкие различия квазиаморфного состояния пленок. После отжига такие структурные различия проявились в эффективности токопрохождения и величине

отклика сенсорной структуры в водородосодержащей газовой среде.

*Исследования проводились в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы и при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации ведущей научной школы (НШ-3746.2010.2).*

### **Литература**

1. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Найден Ю.П., Новиков В.А., Севастьянов Е.Ю., Рудов Ф.В., Черников Е.В. Влияние золота на свойства сенсоров диоксида азота на основе тонких пленок  $WO_3$ . Физика и техника полупроводников, 2010, т. 44, с. 383 – 389.
2. Trinchi A., Kandasamy S., Wlodarski W. High temperature field effect hydrogen and hydrocarbon gas sensors based on SiC MOS devices. Sensors and Actuators B, 2008, v. 133, p. 705 – 716.
3. Kandasamy S., Trinchi A., Wlodarski W., Comini E., Sberveglieri G. Hydrogen and hydrocarbon gas sensing performance of Pt/ $WO_3$ /SiC MROSiC devices. Sensors and Actuators B, 2005, v. 111 – 112, p. 111 – 116.
4. Nakagomi S., Okuda K., Kokubun Y. Electrical properties dependent on  $H_2$  gas for new structure diode of Pt-thin  $WO_3$  – SiC. Sensor and Actuator B, 2003, v. 96, p. 364 – 371.
5. Soto G., De La Cruz W., Dnaz J.A., Machorro R., Castillyn F.F., Farnas M.H. Characterization of tungsten oxide films produced by reactive pulsed laser deposition. Applied Surface Science, 2003, v. 218, p. 281 – 289.
6. Yamamoto S., Inouye A., Yoshikawa M. Structural and gasochromic properties of epitaxial  $WO_3$  films prepared by pulsed laser deposition. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2008, v. 266, p. 802 – 806.
7. Filipescu M., Orlando S., Russo V., Lamperti A., Purice A., Moldovan A., Dinescu M. Morphological and structural studies of  $WO_x$  thin films deposited by laser ablation. Applied Surface Science. 2007, v. 253, p. 8258 – 8262.
8. Ghosh R.N., Tobias P., Golden B. Influence of interface states on high temperature SiC sensors and electronics. Mat. Res. Soc. Symp., 2003, v. 742, p. K7.5.1 – K7.5.8.
9. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Зуев В.В., Демин М.В. Влияние энергетических параметров осаждаемого лазерно-инициированного потока атомов платины на характеристики тонкопленочной структуры Pt/n-6H-SiC. Физика и техника полупроводников, 2010, №4, с. 556 – 563.
10. Samman A., Gebremariam S., Rimai L., Zhang X., Hangan J., Auner G.W. Silicon-carbide MOS capacitors with laser-ablated Pt gate as combustible gas sensors. Sensors and Actuators B, 2000, v. 63, p. 91–102.
11. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением

- противокапельного экрана. Журнал технической физики, 2009, т. 79, вып. 11, с. 120 – 127.
12. Kelly R., Dreyfus R.W. Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with Knudsen-layer formation taken into account. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1988, v. 32, p. 341 – 345.
  13. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных композитных покрытий II. Моделирование разлета лазерного факела. Физика и химия обработки материалов, 2010, № 1, с. 54 – 65.
  14. Mahieu S., Van Aeken K., Depla D. In: Reactive Sputter Deposition, ed. by D. Depla, S. Mahieu. Berlin: Springer, 2008, p. 198.
  15. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных композитных покрытий. III. Моделирование атомной структуры. Физика и химия обработки материалов, 2010, № 2, с. 46 – 52.
  16. Penner S., Liu X., Klotzer B., Klausner F., Jenewein B., Bertel E. The structure and composition of oxidized and reduced tungsten oxide thin films. Thin Solid Films. 2008, v. 516, p. 2829 – 2836.

***Фоминский Вячеслав Юрьевич** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физики тонких пленок, наноструктур и пучковых технологий модифицирования поверхности. E-mail: vyfominskij@terphi.ru (адрес для переписки).*

***Романов Роман Иванович** — Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ” (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области импульсного лазерного осаждения тонкопленочных структур различного функционального назначения. E-mail: limpro2003@mail.ru.*

***Неволин Владимир Николаевич** — Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии наук (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора. Специалист в области физики тонких пленок и наноструктур. E-mail: nevolin@sci.lebedev.ru.*

***Гнедовец Алексей Григорьевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук. Специалист в области физики плазмы, лазерной технологии и математического моделирования. E-mail: agg@imet.ac.ru.*