

УДК 621.383.52

## Полупроводниковые фотодетекторы с палладиевым контактом как детекторы водорода и водородосодержащих газов

С. В. Слободчиков, Х. М. Салихов, Е. В. Руссу  
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*Полупроводниковые фоточувствительные диодные структуры с палладиевым контактом (диоды Шоттки, гетеропереходы) могут быть использованы как сенсоры водорода и водородосодержащих газов. Установлено, что интегральная фоточувствительность таких структур изменяется в атмосфере водорода. В Pd-n-InP-фотодиодных структурах изменение фотоЭДС в смеси воздух + 0,3 рт.Н<sub>2</sub> достигает 1,5–2,0 порядка величины. В Pd-SiO<sub>2</sub> — InGaAs-n-InP-структурах изменение фотоЭДС в газовой смеси с 5 % Н<sub>2</sub> в спектральном интервале 1,30–1,55 мкм составляет более порядка величины. Гибридная структура Pd-p-InP-p-InGaAs показывает изменение фотоЭДС в 7–10 раз в газовой смеси с 0,05 % Н<sub>2</sub>. Механизм действия водорода на фотоЭДС структур определяется изменением высоты барьера Шоттки, а также (иногда) изменением коэффициента пропускания фотоносителей.*

В связи с разработкой сенсоров водорода и водородосодержащих газов значительное внимание уделялось полупроводниковым диодным структурам с палладиевым контактом [1–3]. Действие таких детекторов основано на изменении их электрических характеристик (таких, как прямой или обратный ток, емкость, пороговое напряжение транзистора) в соответствующей газовой среде. В данной работе расширены такие исследования, уделено особое внимание влиянию водорода на фотоЭДС (или фототок) фоточувствительных диодных структур с палладиевым контактом. В качестве объектов исследования были использованы диодные структуры, созданные на основе кристаллов InP и InGaAs. Изучение электрических и фотоэлектрических свойств таких структур, механизма токопереноса, фотогенерации и изменение их в атмосфере водорода позволило оценить потенциальные возможности фотодетекторов для практических применений.

### Диодные структуры на основе InP

Структуры были получены либо электрохимическим осаждением, либо вакуумным испарением Pd. В первом случае использовались n-InP кристаллы с  $n = (1 - 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , во втором — p-InP с  $p = 10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В обоих методах кристаллы вначале очищались и химически полировались в растворе состава: 5 % Br + 95 % CH<sub>3</sub>COOH. Комплексный электролит, содержащий PdCl<sub>2</sub>, использовался для электрохимического осаждения Pd, толщина слоя

которого составляла  $\sim 500 \text{ \AA}$ . Вакуумное осаждение Pd ( $\sim 400 \text{ \AA}$ ) выполнялось на субстрат, нагретый до  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  при остаточном давлении газа  $10^{-6}$  торр.

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) для обоих видов структур, измеренные в воздушной среде без водорода и в атмосфере, содержащей 0,03 % Н<sub>2</sub>. Рис. 2 демонстрирует спектральные кривые фоточувствительности для структуры Pd — промежуточный слой — n-InP в тех же

условиях. ВАХ в зависимости  $\lg I = f(V)$  не имеет линейных участков. Эта форма ВАХ и ее трансформация в атмосфере  $H_2$  связаны со специфическими особенностями механизма токопереноса в структуре фотодетектора, представленной на рис. 1, б. Проведенные рядом авторов исследования процессов окисления и фазовых переходов на поверхности InP, возникающих в результате технологических обработок, выявили присутствие тонких естественных окислов и, в частности,  $n-In_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , фосфатов типа  $InPO_4$ , а также включения  $Pd_xInP_y$  или  $PdIn$ .

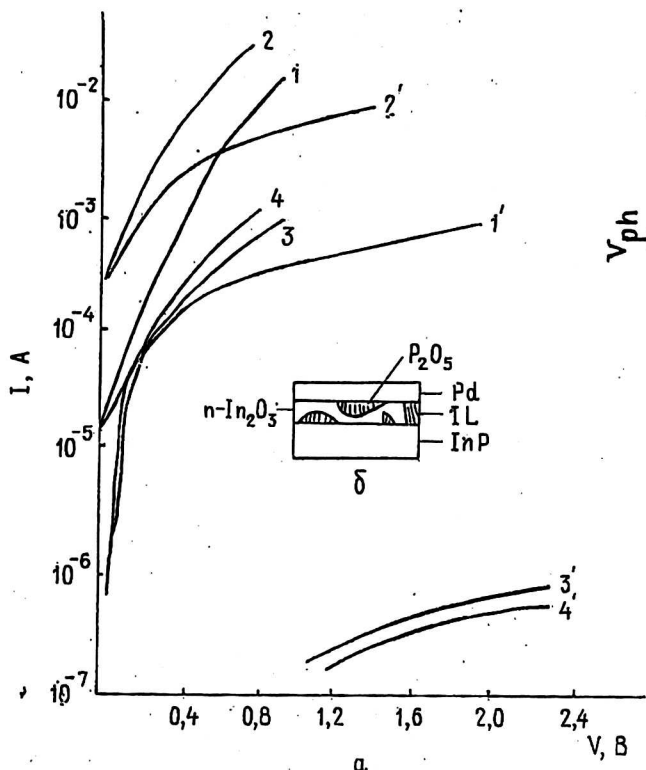


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики структур Pd-n(p)-InP:

- а — 1, 1' — Pd-n-InP с электрохимическим Pd без  $H_2$ ;
- 2, 2' — в газовой среде с 0,03 %  $H_2$ ; 3, 3' — Pd-p-InP с испаренным Pd без  $H_2$ ; 4, 4' — в  $H_2$ -атмосфере;
- б — структурная схема с электрохимическим Pd

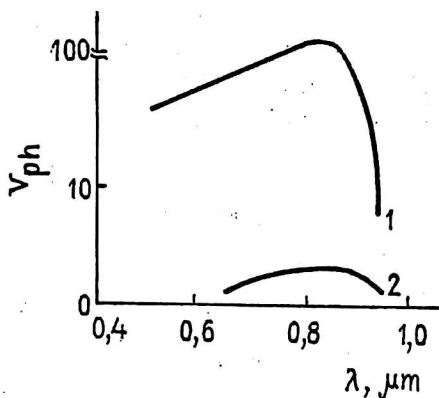


Рис. 2. Спектральные кривые фотоЭДС Pd-n-InP:  
1 — без  $H_2$ ; 2 — в газовой среде с 0,03 %  $H_2$

Естественно предположить, что в таких структурах процессы туннелирования через промежуточные слои должны быть важны. Изменяющийся наклон ВАХ возможно связан с неоднородностью толщины диэлектрического слоя  $P_2O_5$ . При этом образование островков низкого сопротивления  $n-In_2O_3$  способствует наблюдаемой неоднородности. Из рис. 2 следует, что в структурах наблюдается резкое изменение фотоЭДС в присутствии водорода. При содержании  $H_2$  в 0,03 % в газовой смеси фотоЭДС падает на два и более порядка. Изменение же (увеличение) обратного тока (например, при 0,5 В) составляет не более чем один порядок. Эти данные демонстрируют высокую чувствительность фотоэлектрического метода детектирования водорода.

### Диодные структуры на основе InGaAs

Структуры создавались на  $n$ -InP субстрате ( $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) газофазной эпитаксией  $n$ - $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  ( $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Слой InGaAs имеет толщину 2–3 мкм. Далее путем вакуумного осаждения ( $10^{-5}$  торр) создавался слой  $\text{SiO}_2$  толщиной 400–500 Å и, наконец, осаждался слой Pd толщиной 400–500 Å. Прямой ток ВАХ имел форму  $I = \alpha V^2$ , т. е. ток, вероятно, определяется монополярной инжекцией электронов и ограничивается пространственным зарядом. На рис. 3 показано увеличение прямого и обратного токов в газовой смеси с 5 %  $\text{H}_2$  в воздухе, которое составляет 1,5 (при 0,3 В) и 3 (при 0,5 В). Чувствительность фотоЭДС к  $\text{H}_2$  существенно выше. ФотоЭДС уменьшается более чем на порядок (рис. 4). Начальная и конечная фотоЭДС наибольшие при  $\lambda = 1,3$ –1,5 мкм. Время релаксации фотоимпульса после импульсной инжекции водорода составляет ~60 с.

Рис. 3. Структурная схема InGaAs фотодетектора (а); вольт-амперные характеристики с прямым (+ на Pd) (1, 3 правая шкала на ординате) и обратным (2, 4) смещениями без  $\text{H}_2$  (1, 2) и в атмосфере воздух +5 %  $\text{H}_2$  (3, 4) (б).

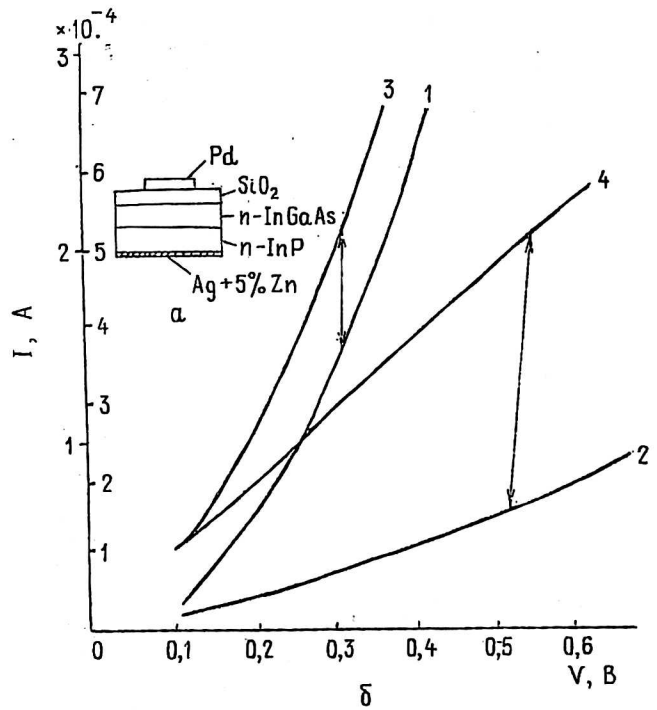
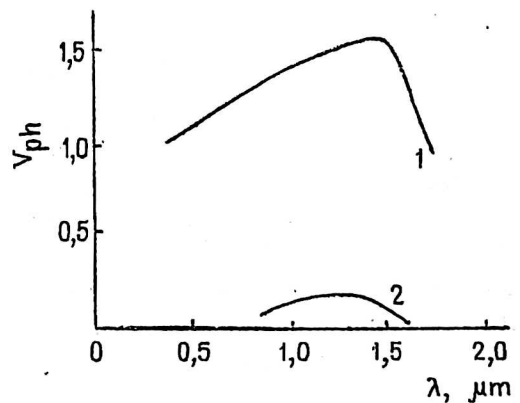


Рис. 4. Спектральные кривые фотоЭДС InGaAs фотодетектора:

1 — без  $\text{H}_2$ ;  
2 — в газовой смеси воздух +5 %  $\text{H}_2$



### Гибридная изотипная гетероструктура $p$ -InP- $p$ -InGaAs с Pd- $p$ -InP Шоттки барьером

Изотипная гетероструктура выращена на  $p$ -InP субстрате ( $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) газофазной эпитаксией в хлоридной системе In-HCl-GaAs- $\text{H}_2$ . Слой  $p$ - $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  толщиной 1,5 мкм с концентрацией дырок  $p = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и их подвижностью  $\sim 100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  выращен на  $p$ -InP-буферном слое ( $p = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Далее выращивается слой  $p$ -InP с  $p = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Барьерный контакт к этому последнему слою создавался осаждением палладия в вакууме с остаточным давлением газа  $\sim 10^{-5}$  торр; площадь контакта

$s = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ , а его толщина  $d = 400 \text{ \AA}$ . Омический контакт к  $p$ -InP создавался вакуумным осаждением сплава Ag + 5 % Zn.

Общая схема структуры представлена на рис. 5, а. Очевидно, что токоперенос через гибридную структуру определяется особенностями токопрохождения через ее компоненты — Шоттки диод Pd- $p$ -InP и гетеропереход  $p$ -InP- $p$ -InGaAs. Вольт-амперная характеристика типичного образца представлена на рис. 5, б. При прямых смещениях (знак “—” на Pd) ток может быть выражен

$$I \sim \exp(qV/nkT) \quad (1)$$

с коэффициентом  $n = 3-3,5$ . Остальные символы имеют обычное значение. Обратная ветвь лучше аппроксимируется степенным законом  $I \sim V^m$ , где  $m = 3-4$ .

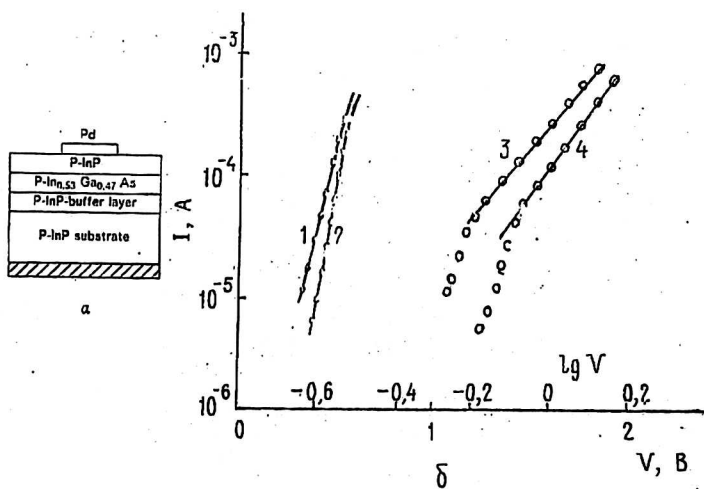
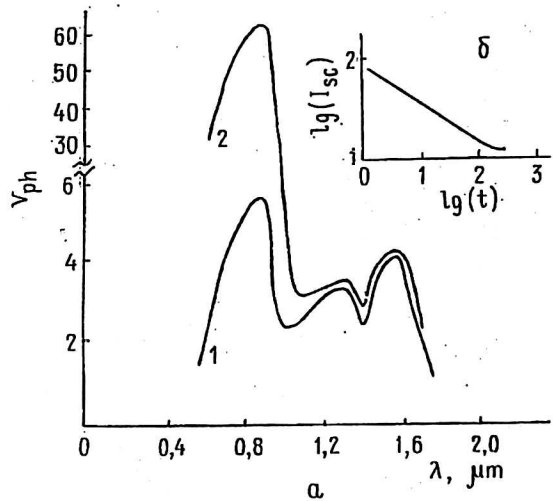


Рис. 5. Схема гибридной структуры изотипного гетероперехода  $p$ -InP- $p$ -InGaAs с Pd- $p$ -InP диодом Шоттки (а); вольт-амперные характеристики с прямым (- на Pd) (1, 2) и обратным (3, 4) смещениями без  $\text{H}_2$  (1, 3) и в атмосфере воздух +0,05 %  $\text{H}_2$  (2, 4) (б)

Обратные ветви структуры измерены в стандартной воздушной среде (см. рис. 5, б, кривая 3) и в условиях импульсного действия смеси воздуха и  $\text{H}_2$  в концентрации 500 ppm (0,05 %) (см. рис. 5, б, кривая 4). Наиболее сильное уменьшение обратного тока при действии  $\text{H}_2$ , составлявшее порядок величины, наблюдалось при малых смещениях. С ростом обратного смещения относительное изменение темного тока уменьшается. При  $V = 1,6 \text{ В}$ , например, оно составляет только 25 %. Спектр фотоЭДС гибридной структуры показан на рис. 6, а. На кривой 1 видны области фоточувствительности диода Шоттки 0,6–0,94 мкм с максимумом при  $\lambda_{\text{max}} = 0,9 \text{ мкм}$  и изотипного

гетероперехода 1,0—1,7 мкм с основным максимумом при  $\lambda_{\max} = 1,55$  мкм и дополнительным — при  $\lambda_{\max} = 1,35$  мкм. Фоточувствительность одного порядка величины в двух главных максимумах составляет в различных образцах  $I_{\text{ph}} \sim 6 \cdot 10^{-2}$  А/Вт для  $\lambda_{\max} = 0,9$  мкм и  $I_{\text{ph}} \sim (2-4) \cdot 10^{-2}$  А/Вт — для  $\lambda_{\max} = 1,55$  мкм. Основное изменение фотоЭДС (или фототока) под действием газовой смеси с 0,05 %  $\text{H}_2$ , как и ожидалось, происходит в области фоточувствительности диода Шоттки. ФотоЭДС при  $\lambda_{\max} = 0,9$  мкм увеличивается в 7—10 раз (см. рис. 6, а, кривая 2).

Рис. 6. Спектральные кривые гибридной структуры без  $\text{H}_2$  (1) и в атмосфере воздух + 0,05 %  $\text{H}_2$  (а); релаксация фототока после импульсного действия смеси воздух + 0,05 %  $\text{H}_2$  (б)



Рассмотрим возможные причины изменения фотоЭДС и электрических характеристик диодных структур в атмосфере водорода. ФотоЭДС разомкнутой цепи МДП-структуры, созданной на  $p$ -типа полупроводнике, может быть представлена следующим образом [4]:

$$V_{\text{oc}} = [1 + \delta \epsilon_s / W_{\epsilon_s}] (kT/q) \ln[(I_{\text{sc}} / I_{\text{po}}) \exp(b_p \chi_p^{1/2} \delta) + 1] + \delta / \epsilon_i] q D_s (f_s - f_{\text{so}}), \quad (2)$$

- где  $\delta$  — толщина слоя изолятора;  
 $\epsilon_s$  и  $\epsilon_i$  — диэлектрические константы полупроводника и изолятора, соответственно;  
 $I_{\text{sc}}$  и  $I_{\text{po}}$  — ток короткого замыкания и темновой ток насыщения, соответственно;  
 $b_p$  — туннельная константа;  
 $\chi_p$  — высота барьера для дырок;  
 $D_s$  — плотность поверхностных состояний;  
 $f_s$  и  $f_{\text{so}}$  — вероятность их заполнения при протекании тока и в условиях равновесия.

Из (2) следует, что основными факторами, изменяющими величину  $V_{\text{oc}}$ , являются высота барьера Шоттки  $\phi_b$  (через экспоненциальную зависимость  $I_{\text{po}}$  от  $\phi_b$ ), коэффициент пропускания  $b_p \chi_p^{1/2} \delta$ , ток короткого замыкания  $I_{\text{sc}}$  и плотность поверхностных состояний.

Предполагаем, что основными факторами, определяющими изменение характеристик в атмосфере водорода в структурах  $\text{Pd}-n\text{-InP}$ , являются уменьшение  $\phi_b$  и изменение  $b_n \chi_n^{1/2} \delta$ . Изменение  $\phi_b$  может быть объяснено образованием дипольного слоя, формируемого в интерфейсе  $\text{Pd}$  — изоляторный слой заряженными ионами водорода [1]. Предполагается, что положительный за-

ряд диполя ориентирован в направлении изолятора. Благодаря такому изменению зарядового состояния МДП-системы, высота барьера  $\phi_b$  увеличивается в  $p$ -InP. Например, исследования емкости гибридных структур подтвердили, что  $\phi_b$  в  $Pd-p$ -InP диодах увеличивается более чем на 0,1 эВ.

В InGaAs диодных структурах увеличение прямого и обратного токов и уменьшение фотоЭДС в атмосфере  $H_2$  определяется падением  $\phi_b$  и увеличением коэффициента инжекции In/I при инжекции носителей в дрейфовом приближении. В гибридных структурах уменьшение обратных токов связывается с увеличением  $\phi_b$  диодов  $Pd-p$ -InP. В диодах  $Pd-p$ -InP обратный ток увеличивается со смещением, и рост тока связывается с генерационной компонентой в области пространственного заряда:

$$I_q = q n_i W_1 S / 2 \tau_r, \quad (3)$$

где  $n_i$  — собственная концентрация;  
 $\tau_r$  — время жизни носителей;  
 $W_1$  — толщина слоя объемного заряда;  
 $S$  — площадь диода.

Когда (3) преобладает, то  $I \sim (V_{do} + V)^{1/2}$ , где  $V_{do}$  — диффузионный потенциал.

Компонента  $\sim (V_{do} + V)^{1/2}$  вносит главный вклад в обратный ток гибридной структуры при малых смещениях  $V$  и, таким образом, изменение тока в атмосфере  $H_2$  должно быть наибольшим как результат вышеупомянутого увеличения  $\phi_b$ .

Увеличение фотоЭДС под действием  $H_2$  практически безынерционно, однако спад достигает 3 мин. Кинетика спада фототока аналитически может быть представлена

$$I_{sc} \sim t^{-(1-\alpha)}, \quad (4)$$

где  $\alpha = 0,6$ .

Такая аналитическая зависимость является следствием влияния захвата и генерации неравновесных фотоносителей глубокими уровнями вблизи поверхностного слоя  $p$ -In-P. Мы полагаем, что диффундирующие ионы водорода, абсорбируемые палладием, помимо формирования дипольного слоя у барьера металл — полупроводник, индуцируют серию дополнительных глубоких уровней или они “активируют” существующие уровни. Плотность этих уровней, очевидно, убывает от поверхности в глубину объема  $p$ -InP. Релаксационный процесс (4) — стохастический и связан с проводимостью путем прыжков из одного локализованного состояния в другое. Поскольку расстояния между ними и скорости перехода различны, то существует широкий разброс времен перехода. Оценки показывают, что глубина уровней захвата составляет  $E_t = 0,55-0,6$  эВ.

Релаксация фототока после действия  $H_2$  связана с освобождением водородных ионов. Перенос световых или темновых носителей тока в области пространственного заряда и затем через границу металл — полупроводник определяется беспорядочным захватом, генерацией и рекомбинацией на глубоких, включая индуцированные, “временных” уровнях.

Таким образом, показано, что полупроводниковые ИК-фотодетекторы с палладиевым контактом могут быть использованы и как детекторы водорода и водородосодержащих газов. Влияние водорода на вольт-амперные характеристики и фотоЭДС фотодетекторов на основе InP и InGaAs диодных структур с палладиевым контактом исследовано. Установлено, что изменение элек-

трических характеристик и фотоЭДС в атмосфере  $H_2$  определяется, главным образом, изменением высоты барьера Шоттки и коэффициентом пропускания.

### Л и т е р а т у р а

1. Lundstrom I., Shivaraman M. S., Svensson C. M.//J. Appl. Phys. 1975. № 46. P. 3876.
2. Jamamoto N., Tonomura S., Matsuoka T., Tsubomura H.//Ibid. 1981. № 52. P. 6227.
3. Jousuf M., Kuliev B., Lalevic B., Poteat T. L.//Solid-State Electron. 1982. № 25. P. 753.
4. Srivastava G. P., Bhatnagar P. K., Dhariwal S. R.//Ibid. 1979. № 22. P. 581.

## The semiconductor photodetectors with palladium contact as detectors of the hydrogen and hydrogen-containing gases

S. V. Slobodchikov, Kh. M. Salikhov, E. V. Russu  
A. F. Ioffe Physico-Technical Institute RAN, St.-Petersburg, Russia

*The semiconductor photo-sensitive diode structures with palladium contact (Schottky diodes, heterojunctions) can be used as a sensors of the hydrogen and hydrogen-containing gases. It was found that integral photo-sensitivity of such structures changed in atmosphere of the hydrogen. In Pd-n-InP photodiode structures the variation of the photo-emf at  $H_2$  in the air 0,3 pm reach 1,5–2,0 orders of the magnitude. In Pd-SiO<sub>2</sub>-InGaAs-n-InP photodiode structures the variation of photo-emf in gaseous mix with 5 %  $H_2$  in spectral interval 1,30–1,55  $\mu\text{m}$  reach more order of the magnitude. In hybrid structure Pd-p-InP-p-InGaAs the change of photo-emf in gaseous mix with 0,05 %  $H_2$  at  $\lambda = 0,9 \mu\text{m}$  makes up factor 7–10. The mechanism action of hydrogen on photo-emf is determined mainly of variation Shottky barrier and also sometimes of changing transparency coefficient of photocarriers.*