

06;11

Влияние модификации покровного слоя на свойства водородочувствительных диодных гетероструктур с квантовой ямой Pd/GaAs/InGaAs

© С.В. Тихов, И.А. Карпович, Ю.Ю. Гущина, Л.А. Истомин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: Tikhov@phys.unn.ru

Поступило в Редакцию 10 января 2007 г.

Исследовано влияние развитого нанорельефа поверхности покровного слоя, модифицированной анодным окислением и/или травлением, на характеристики водородочувствительных диодных гетероструктур с квантовой ямой Pd/GaAs/InGaAs. Показано, что значительное увеличение чувствительности и быстродействия таких структур в основном связано с уменьшением эффективного расстояния от модифицированной поверхности, на которой происходит ионная хемосорбция атомарного водорода, до упруго сжатого слоя квантовой ямы InGaAs, задерживающего диффузию водорода, что увеличивает его концентрацию на этой поверхности.

PACS: 81.07.-b, 81.07.St

Диодные структуры с барьером Шоттки на основе Si, GaAs и некоторых других полупроводников с каталитически активным Pd контактом используются в качестве водородных сенсоров [1]. В [2] сообщалось об увеличении чувствительности к водороду диодов Pd/GaAs при встраивании в область барьера напряженных слоев квантовых ям InGaAs. В настоящей работе показано, что модификация покровного слоя этих структур путем создания развитого нанорельефа его поверхности перед нанесением Pd контакта приводит не только к увеличению чувствительности, но и к повышению быстродействия водородных сенсоров на основе этих структур. Ранее увеличение чувствительности к водороду при подобной модификации поверхности было обнаружено на диодных структурах Pd/Si [3].

Гетероструктура с одной КЯ $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ шириной 9 nm выращивалась на полуизолирующей подложке (100) GaAs с отклонением от

точной ориентации на 3° в направлении $[110]$ методом газофазной МОС-гидридной эпитаксии [2]. Предварительно на подложке выращивался буферный слой n -GaAs толщиной $\approx 1 \mu\text{m}$ с концентрацией электронов $\approx 2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Покровный слой GaAs имел толщину 300 nm. Модификация поверхности покровного слоя осуществлялась двумя способами: анодным окислением покровного слоя в 3%-ном растворе винной кислоты на глубину $\approx 130 \text{nm}$ (толщина окисла $\approx 200 \text{nm}$) с последующим травлением окисла в растворе NH_4OH или путем травления покровного слоя примерно на такую же глубину в полирующем (однородный GaAs) травителе состава $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:15). Для предотвращения химического взаимодействия Pd с GaAs, сильно ухудшающего сенсорные характеристики диодных структур, на поверхности перед нанесением Pd создавался туннельно-тонкий ($\approx 4 \text{nm}$) слой собственного термического окисла путем окисления образца на воздухе (300°C , 30 min).

Морфология поверхности GaAs исследовалась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) в контактном режиме. По АСМ-изображениям поверхности определялись средняя высота неровностей $\langle h \rangle$ и их поверхностная концентрация. Влияние водорода на вольт-амперные характеристики и кинетику релаксации тока изучалось при импульсном воздействии на структуру потока воздушно-аргоновой смеси с концентрацией водорода $0.005 \div 0.5 \text{ vol.}\%$ по методике, описанной в работе [4]. Измерения проводились в интервале температур от 25 до 100°C .

На рис. 1 показаны АСМ-изображения исходной и модифицированной поверхности покровного слоя. На относительно гладкой исходной поверхности (а) видны только ступени роста высотой $\sim 1 \text{nm}$, обусловленные отклонением ростовой поверхности подложки от плоскости (100). Шероховатость поверхности значительно увеличивалась после анодного окисления и травливания окисла (b) или только травления покровного слоя (c). После травливания анодного окисла высота неровностей $\langle h \rangle = 25 \text{nm}$, а их поверхностная плотность $\sim 5 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$. Еще более шероховатая поверхность возникала после глубокого травления исходной поверхности: высота неровностей $\langle h \rangle = 130 \text{nm}$ и поверхностная плотность $\sim 2 \cdot 10^9 \text{cm}^{-2}$. Связь образования сильно шероховатой поверхности с влиянием на процессы окисления и травления покровного слоя встроенного под ним слоя КЯ подтверждается тем, что при модификации буферного слоя и монокристалла GaAs подобной шероховатости поверхности не возникает, а также тем, что после

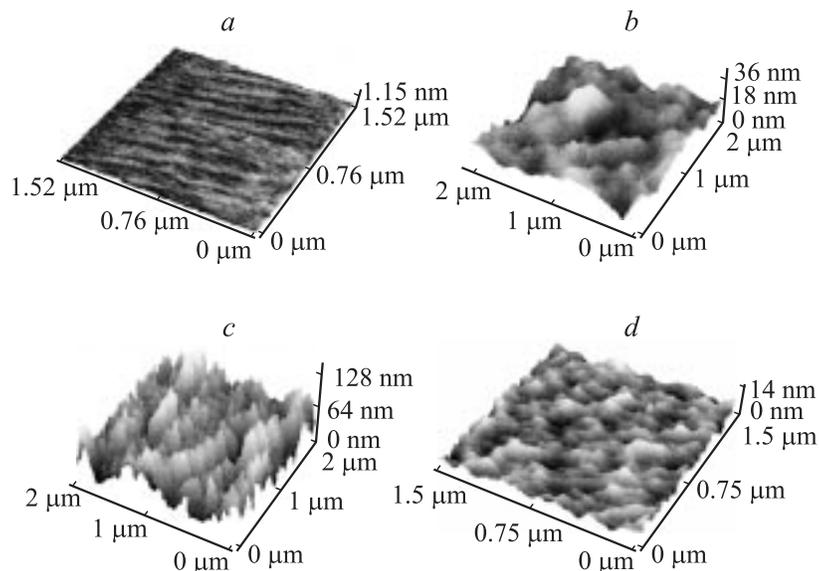


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности покровного слоя гетероструктуры GaAs/InGaAs: *a* — исходная поверхность, *b* — после анодного окисления и травливания окисла, *c* — после глубокого травливания покровного слоя, *d* — после травливания слоя квантовой ямы.

стравливания слоя КЯ поверхность травления становится постепенно более гладкой. Так, после травления на глубину 500 nm высота неровностей уменьшилась на порядок (рис. 1, *d*). Появление ярко выраженного нанорельефа поверхности покровного слоя после описанных выше обработок, вероятно, обусловлено влиянием на физико-химические процессы окисления и травления покровного слоя полей упругих напряжений и дефектов в этом слое, создаваемых напряженным слоем КЯ.

В таблице приведены некоторые электрофизические и сенсорные характеристики диодных структур на исходной и модифицированной посредством анодного окисления поверхности: высота барьера Шоттки в металле ϕ_B , коэффициент неидеальности вольт-амперной характеристики m , определенная по значению m [5] плотность поверхностных состояний на границе окисел/GaAs $N_{s,s}$, стационарное значение

Некоторые параметры диодных структур Pd/GaAs/InGaAs

Поверхность	$\langle h \rangle$, nm	φ_B , eV	m	N_{ss} , $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$	Δj_s , A/cm ²	τ_a , s
Исходная	0.4	0.82	1.2	$9 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{-4}$	43
Модифицированная	24	0.75	2.2	$60 \cdot 10^{11}$	$37 \cdot 10^{-4}$	4

увеличения обратного тока Δj_s при воздействии водорода и время нарастания тока τ_a , характеризующее быстроедействие сенсора. Величины Δj_s и τ_a определялись при напуске газовой смеси с концентрацией водорода 0.5% при 60°C.

Из таблицы видно, что модификация поверхности приводит к уменьшению высоты барьера на 0.07 eV, увеличению фактора неидеальности от 1.2 до 2.2, чувствительности к водороду и быстроедействия примерно в 10 раз. На модифицированной поверхности значительно увеличилась плотность поверхностных состояний.

На рис. 2 показаны кривые нарастания и спада обратного тока в координатах $\lg(1 - \Delta j/\Delta j_s)$ и $\lg(\Delta j/\Delta j_s)$, t при адсорбции и десорбции водорода соответственно. Из них видно, что нарастание тока при адсорбции водорода имеет экспоненциальный характер с временем релаксации τ_a , которое, как было установлено, уменьшается обратно пропорционально концентрации водорода и экспоненциально уменьшается при повышении температуры. Энергия активации адсорбции 0.45 eV не зависит от модификации поверхности, а также от концентрации водорода и совпадает с энергией активации для диодных структур на однородном GaAs [5]. Таким образом, процесс адсорбции можно характеризовать одним типом центров адсорбции [6]. Релаксация тока при десорбции водорода происходит значительно медленнее и почти не зависит от модификации поверхности.

Чувствительность к водороду барьеров Шоттки Pd/GaAs в основном обусловлена ионной хемосорбцией атомарного водорода на границе окисел/GaAs, при которой протоны остаются на границе, а электроны переходят в GaAs [2,6]. Некоторый вклад в увеличение чувствительности к водороду в структурах с модифицированной поверхностью может вносить увеличение реальной площади контакта, а также плотности центров хемосорбции атомарного водорода на границе термический окисел–модифицированная поверхность, на что указывает увеличение плотности поверхностных состояний. Однако эти факторы не являются

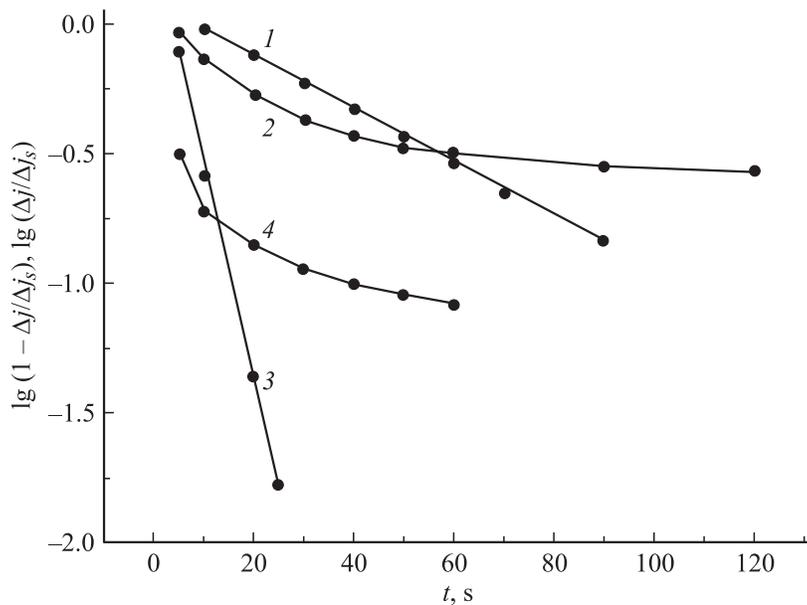


Рис. 2. Кинетика изменения обратного тока диодных структур при адсорбции (1, 3) и десорбции (2, 4) водорода. Исходная поверхность — 1, 2; модифицированная поверхность — 3, 4. Измерения при температуре 60°С и концентрации водорода 0.5%.

определяющими в повышении чувствительности, а на быстроедействие второй фактор, скорее, должен оказывать противоположное влияние. Основной вклад в увеличение чувствительности и быстроедействия при модификации поверхности вносит уменьшение эффективного расстояния от этой границы до упруго сжатого слоя квантовой ямы InGaAs, который образует для мигрирующих атомов водорода потенциальный барьер, задерживающий его диффузию и, следовательно, увеличивающий его концентрацию на границе [2]. Это показали исследования, проведенные на диодах с разной толщиной d_c выращенного покровного слоя с гладкой поверхностью. Чувствительность и быстроедействие сначала увеличиваются с ростом d_c в интервале 3 ÷ 20 nm, а при дальнейшем увеличении d_c до 300 nm уменьшаются до значений, характерных для диодов на однородном слое GaAs. Максимальное уве-

личение чувствительности (до 3 порядков) и быстродействия (в 7 раз) на этих структурах наблюдалось при $d_c \approx 20$ nm. Развитый нанорельеф модифицированного покровного слоя, особенно наличие впадин между холмами, где он имеет минимальную толщину, повышает быстродействие сенсоров благодаря более быстрому установлению диффузионного профиля концентрации водорода в тонком слое, отделяющем напряженный слой КЯ от модифицированной границы. Повышению быстродействия, вероятно, также способствует образование при анодном окислении пор в слое GaAs, также приближающих слой КЯ к центрам адсорбции водорода. Как показали АСМ исследования, глубина пор может достигать 100 nm, латеральные размеры — 400 nm, а поверхностная плотность — 10^9 см⁻².

Увеличение чувствительности и быстродействия при более низких температурах и концентрациях водорода в диодных структурах с квантовой ямой и модифицированной поверхностью позволяет получать приемлемые характеристики водородного сенсора даже при комнатной температуре (быстродействие ~ 20 s при концентрации водорода 0.5%).

Авторы выражают благодарность Б.Н. Звонкову за выращивание квантово-размерных гетероструктур.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ (грант 06-02-16159) и Минобрнауки РФ (проект РНП.2.1.1.2741).

Список литературы

- [1] Евдокимов А.В., Муришудли М.Н., Ржанов А.Е. и др. // Зарубежная электронная техника. 1988. № 2 (321). С. 3–39.
- [2] Карпович И.А., Тихов С.В., Шоболов Е.Л., Звонков Б.Н. // ФТП. 2002. Т. 36. В. 5. С. 582–586.
- [3] Тихов С.В., Павлов Д.А., Шиляев П.А., Шоболов Е.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 9. С. 1–5.
- [4] Тихов С.В., Лесников В.П., Подольский В.В., Шилова Н.В. // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 11. С. 120–125.
- [5] Родерик Э.К. Контакты металл-полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 207 с.
- [6] Гаман В.И., Дученко Н.О., Каныгина В.М. // Изв вузов. Физика. 1988. № 1. С. 69–83.