

06;11;12

## Диодные структуры $n(p)$ -InP- $n$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pd как потенциальные сенсоры ближнего ИК излучения, влажности и водорода

© С.В. Слободчиков, Х.М. Салихов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 26 августа 1999 г.

На основе  $n(p)$ -InP методом электрохимического осаждения Pd созданы диодные структуры с промежуточными слоями  $n$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Показано, что при импульсном действии водяного пара фотоэдс структур изменяется на 60–400%, а при действии H<sub>2</sub> может изменяться на 1.5–2 порядка.

Структуры  $n(p)$ -InP- $n$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pd являются потенциальными сенсорами ближнего ИК излучения, влажности и водорода.

Создание газоанализаторов на основе различных полупроводниковых диодных структур представляет большой интерес для использования в системах контроля в промышленности, сельском хозяйстве, экологии. В ряде наших предыдущих работ было показано, что изменение фотоэлектрических характеристик диодных структур, например фотоэдс, приводит к большому росту чувствительности сенсора, в частности, при детектировании водорода [1–3].

В настоящей работе приводятся результаты исследований диодных структур с палладиевым контактом на основе  $n(p)$ -InP как потенциальных сенсоров тройного назначения, а именно: для детектирования ближнего ИК излучения, влажности и водорода.

Диодные структуры создавались на кристаллах  $n$ -InP с  $n = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $p$ -InP с  $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Предварительный этап включал отработанный процесс холодного травления поверхности субстрата. Вначале поверхность очищалась последовательно ацетоном, серной кислотой, раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O (1 min), далее проводилась полировка в травителе Br (5%)+CH<sub>3</sub>COOH (95%) и снова упомянутые выше операции очистки. На втором этапе проводилось электрохимическое осаждение Pd из электролита, в

состав которого входили  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Процесс проводился при температуре  $5\text{--}60^\circ\text{C}$ , плотности тока  $1\text{ mA/cm}^2$ ; толщина слоя  $\text{Pd} \sim 400\text{ \AA}$ . Омические контакты к  $n\text{-InP}$  создавались электрохимическим осаждением никеля, а к  $p\text{-InP}$  — напылением сплава  $\text{Ag/Zn}$ .

Из литературных данных [4–6] следует, что важными компонентами промежуточного слоя между  $\text{Pd}$  и  $n(p)\text{-InP}$  являются окислы индия и фосфора: первый — хорошо проводящий полупроводник  $n\text{-In}_2\text{O}_3$  с шириной запрещенной зоны  $E_G \approx 3.6\text{ eV}$ , а второй — изолятор с предполагаемой  $E_G = 8\text{ eV}$ . В [6] также электрохимическим травлением получена структура, содержащая окислы  $n\text{-In}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а проведенные нами ранее исследования электрических и фотоэлектрических характеристик структур, выдержанных длительное время на воздухе [7], выявили важную роль обоих окислов в механизме токопереноса. Спектральная фоточувствительность структур (рис. 1, *a*) определяется генерацией фотоносителей в субстрате  $n(p)\text{-InP}$  (рис. 1, *b*), т.е. охватывает спектральный интервал  $\lambda = 0.6\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$  с  $\lambda_{\text{max}} = 0.8\text{ }\mu\text{m}$ . Результаты импульсного действия водяного пара и водорода оказались следующие.

На структурах на основе  $n\text{-InP}$  под действием  $0.5\text{ }\mu\text{m H}_2$  фотоэдс падает на 1.5–2 порядка (кривые 1, 2, рис. 1); импульсное действие водяного пара увеличивает фотоэдс на 100–400% при изменении влажности от 30 до 100%.

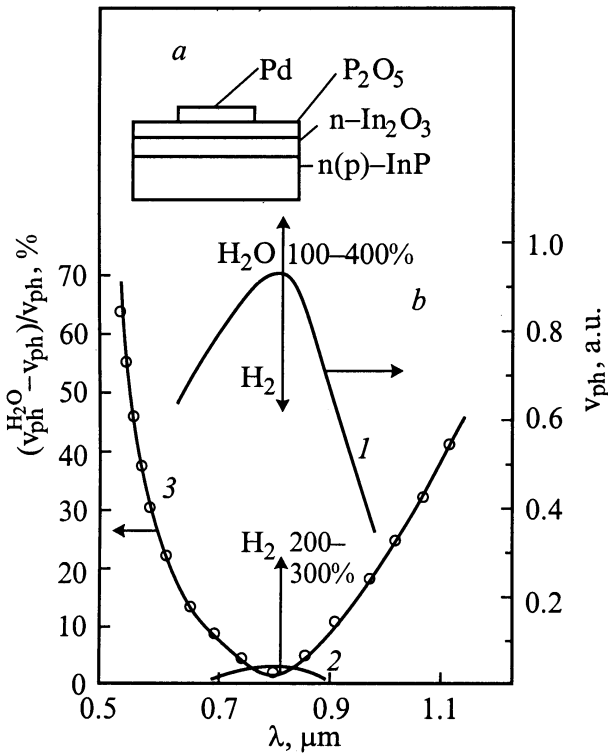
На структурах с субстратом на основе  $p\text{-InP}$  под действием импульса  $\text{H}_2$  (100%) фотоэдс возрастает на 200–300%; водяной пар увеличивает фотоэдс в коротковолновой и длинноволновой областях спектра на 50–70% и мало изменяет ее при  $\lambda_{\text{max}}$  (кривая 3, рис. 1, *b*).

Остановимся на возможных механизмах изменения токопереноса, приводящих к эффектам высокой чувствительности к влажности и водороду.

Фотоэдс при малых уровнях сигнала можно приближенно представить

$$V_{ph} \approx I_{ph} \cdot R_0, \quad (1)$$

где  $I_{ph}$  — ток короткого замыкания,  $R_0$  — сопротивление при нулевом смещении. Изменение фотоэдс должно быть следствием изменения того и другого, либо преимущественным изменением одного из этих параметров. Как известно,  $\text{P}_2\text{O}_5$  является сильным поглотителем водяных паров и это должно привести к изменению свойств окисла и, что очень важно,



**Рис. 1.** *a* — технологическая схема диодной структуры; часть *b*: *1* — спектральная кривая фотоэда, *2* — спектральная кривая структуры  $n\text{-InP-n-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Pd}$  после запуска  $0.5 \text{ рт H}_2$ , *3* — рост фотоэда (в %) при импульсном действии водяного пара в зависимости от длины волны возбуждающего света, структура  $p\text{-InP-n-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Pd}$ .

к изменению характеристик гетерограниц  $n\text{-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  и  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Pd}$ . Опыты показали, что изменения как прямых, так и обратных токов под действием "импульса" водяных паров практически не происходят. В этой связи следует предположить, что рост фотоэда обусловлен в основном ростом  $I_{ph}$ , т.е. изменением характеристик неравновесных неосновных носителей тока. Фототок с учетом промежуточного слоя  $\text{P}_2\text{O}_5$  может

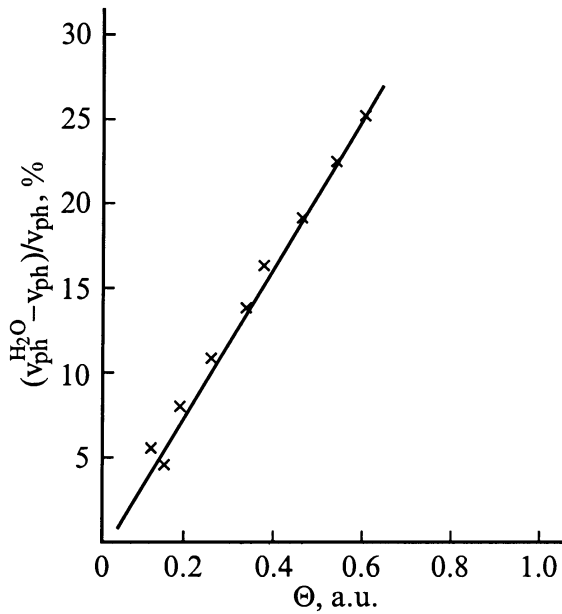
быть представлен

$$I_{ph} = \frac{I_{ph0}}{1 + D\sigma_{n,p}f_s \exp(b_{n,p}\chi_{n,p}^{1/2}\delta)}, \quad (2)$$

где  $I_{ph0}$  — фототок диода Шоттки без промежуточного слоя;  $D$  — плотность связанных состояний на гетерогранице  $n$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  $\sigma_{n,p}$  — сечения захвата неосновных носителей;  $b_{n,p}$  — туннельные коэффициенты;  $\chi_{n,p}$  — высота барьера полупроводник-изолятор;  $\delta$  — толщина окисла P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При поглощении водяных паров, вероятно, нельзя ожидать заметного изменения коэффициента прозрачности  $b_{n,p}\chi_{n,p}^{1/2}\delta$  окисла P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. И наоборот, следует ожидать кардинального изменения предэкспоненциального множителя  $D\sigma_{n,p}f_s$ , который отражает рекомбинационные характеристики неосновных носителей тока. Можно предположить, что в отсутствие импульса водяного пара велик рекомбинационный поток неосновных носителей на связанные состояния с плотностью  $D$ , находящиеся на гетерогранице  $n$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При этом в (2)  $D\sigma_{n,p}f_s \exp(b_{n,p}\chi_{n,p}^{1/2}\delta) > 1$ . Под действием импульса пара существенно уменьшается  $D$ , что ведет к увеличению времен жизни неосновных носителей  $\tau_{n,p}$ . Возможный механизм такого изменения определяется взаимодействием молекул H<sub>2</sub>O со связанными состояниями гетерограницы. По некоторым данным [8] при адсорбции H<sub>2</sub>O на поверхности InP в основном не наблюдается диссоциации молекул H<sub>2</sub>O, хотя некоторая частичная не исключается. Известно, что поглощение воды ухудшает характеристики P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> как изолятора, приводя, в частности, к увеличению проводимости. С учетом этих факторов, можно предположить, что молекулярное поглощение H<sub>2</sub>O приводит к "разрыхлению" решетки окисла и образованию новых "дефектных" состояний на гетерогранице и в объеме P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Эти новые состояния подавляют влияние исходных состояний, снижая их концентрацию  $D$ . Поскольку можно считать, что в этом процессе  $D \sim \frac{1}{N_0}$ , где  $N_0$  — концентрация поглощенных молекул на гетерогранице, то

$$I_{ph} \sim \frac{I_{ph0} \cdot N_0}{\sigma_{n,p}f_s \exp(b_{n,p}\chi_{n,p}^{1/2}\delta)}, \quad (3)$$

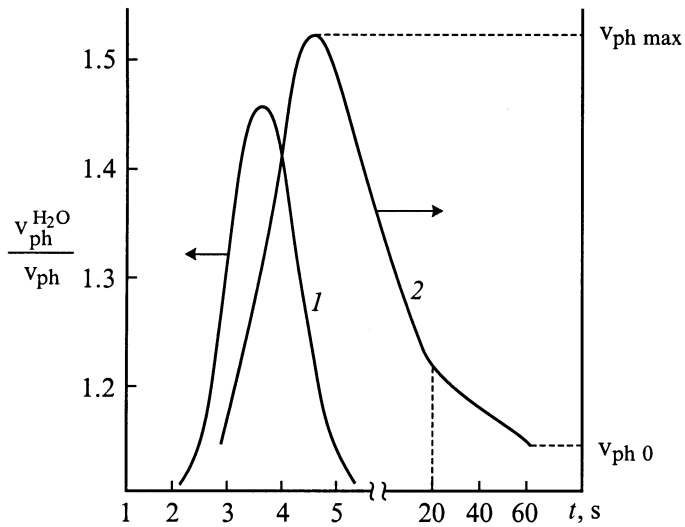
т. е. фототок должна быть пропорциональна концентрации водяных паров. На рис. 2 представлена соответствующая линейная характеристика.



**Рис. 2.** Изменение фотоэдс (в %) в зависимости от концентрации водяного пара, структура  $p\text{-InP}-n\text{-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Pd}$ .

Из рис. 3 видно, что времена релаксации импульса фотоэдс, регистрирующего импульс водяного пара для структур на основе  $p\text{-InP}$ , примерно одинаковы как на восходящей ветви, так и спадающей и составляют 1–2 с. На структурах на основе  $n\text{-InP}$  спадающая ветвь может иметь затянутый хвост релаксации, достигающий 60 с. Вероятно, структуры этого вида имеют дополнительные глубокие центры захвата.

Изменение фотоэдс под импульсным действием  $H_2$  — рост на структурах с субстратом  $p\text{-InP}$  и падение на структурах с субстратом на  $n\text{-InP}$  — аналогично поведению фотоэдс в структурах на основе  $n(p)\text{-Si}$  [9] и определяется изменением высоты барьера Шоттки. Опыты по измерению времени релаксации обратного тока и фотоэдс после импульса  $H_2$  на структурах с  $p\text{-InP}$  показали противоположно симметричное изменение этих характеристик. Зависимость фотоэдс от



**Рис. 3.** Импульсы фотоэдс, регистрирующие "импульсы" водяного пара: 1 — структура на основе  $p\text{-InP}$ , 2 — структура на основе  $n\text{-InP}$ .

электрических характеристик

$$V_{ph} \sim \frac{kT}{q} \ln \left[ \frac{I_{ph}}{I_{p0} \exp(-bp\chi_p^{1/2}\delta)} + 1 \right]. \quad (4)$$

Отсюда непосредственно следует, что уменьшение темпового обратного тока, определяемого  $I_{p0} \exp(-bp\chi_p^{1/2}\delta)$ , ведет к росту фотоэдс, и наоборот.

Полученные в данной работе результаты показывают возможность создания на основе структуры  $n(p)\text{-InP-n-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Pd}$  детектора тройного назначения: ближнего ИК излучения, влажности и водорода. Совершенно ясно, однако, что для повышения эффективности таких многофункциональных детекторов необходимы оптимизация как технологических характеристик структуры, так и электрических характеристик составляющих ее элементов.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.М. Мариновой за помощь в технологии создания структур.

## Список литературы

- [1] Ковалевская Г.Г., Кратена Л., Мередов М.М., Маринова А.М., Слободчиков С.В. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 12. С. 55.
- [2] Ковалевская Г.Г., Маринова А.М., Слободчиков С.В. // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 11. С. 155.
- [3] Слободчиков С.В., Ковалевская Г.Г., Мередов М.М., Пенцов А.В., Руссу Е.В. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 15. С. 1.
- [4] Geib K.M., Wilmsen C.M. // J. Vac. Sci. Techn. 1980. V. 17. P. 952.
- [5] Wager J.F., Ellsworth D.L., Goodnick S.M., Wilmsen // J. Vac. Sci. Techn. 1981. V. 19. P. 513.
- [6] Laughlin D.H., Wilmsen C.M. // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. N 10. P. 915.
- [7] Мередов М.М., Ковалевская Г.Г., Руссу Е.В., Слободчиков С.В. // ФТП. 1992. Т. 26. В. 9. С. 1590.
- [8] Hughes G.J., Humphreys T.P., Montgomery V., Williams R.N. // Vacuum. 1981. V. 31. N 10–12. P. 539.
- [9] Ковалевская Г.Г., Мередов М.М., Руссу Е.В., Салихов Х.М., Слободчиков С.В. // ЖТФ. 1993. Т. 63. В. 2. С. 185.