

06;12  
©1995 г.

## БАРЬЕР ШОТТКИ Pd/*n*-GaAs КАК ФОТОДЕТЕКТОР ВОДОРОДА

*С.В.Тихов, В.П.Лесников, В.В.Подольский, М.В.Шилова*

Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета им.Н.И.Лобачевского,  
603600, Нижний Новгород, Россия  
(Поступило в Редакцию 13 июля 1994 г.  
В окончательной редакции 26 декабря 1994 г.)

При атмосферном давлении в потоке воздушно-аргонной смеси исследованы кинетика и стационарный фотовольтаический эффект (ФВЭ) в барьере Шоттки (БШ) Pd/*n*-GaAs на основе эпитаксиальных пленок и монокристаллов полупроводника под воздействием водорода с концентрацией  $\lesssim 7.8 \cdot 10^{-2}$  объемных % в диапазоне температур 300–420 К. Установлена высокая чувствительность БШ к H<sub>2</sub> ( $\approx 2.5 \cdot 10^{-4}$  %), а при  $T \gtrsim 400$  К и высокое быстродействие  $\sim 1-10$  с. Показано, что механизм влияния H<sub>2</sub> на ФВЭ связан с уменьшением высоты БШ, происходящим в основном из-за уменьшения работы выхода из Pd. Процессы адсорбции и десорбции H<sub>2</sub> описываются изотермой Темкина. Из кинетических кривых ФВЭ определены значения энергии связи водорода на внешней ( $\approx 1.96$  эВ) и внутренней ( $\approx 1.50$  эВ) границах Pd в условиях измерений.

Микроэлектронные датчики водорода и водородосодержащих газов на основе барьера Шоттки (БШ) интенсивно разрабатываются в последнее время [1] для решения ряда экологических проблем, техники безопасности, контроля технологических процессов и т. д. Новый способ детектирования и измерения этих газов по отклику фотоэдс был предложен и исследован в работах [2–4] для БШ на основе InP, InGaAs и Si. В настоящей работе представлены данные по влиянию водорода на фотоэдс холостого хода  $V_{xx}$  в БШ Pd/*n*-GaAs. В литературе имеются сведения о влиянии водорода на вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные (ВФХ) характеристики БШ Pd/GaAs [1,5].

БШ получались на основе монокристаллов (М) и эпитаксиальных пленок (ЭП) *n*-GaAs ориентации (100) с концентрацией свободных электронов  $n_0 \approx 6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. ЭП толщиной  $\approx 1$  мкм выращивались методом *MOS* гидридной эпитаксии на подложках *n*<sup>+</sup>-GaAs. Финишная обработка полупроводников производилась кипячением в ацетоне для

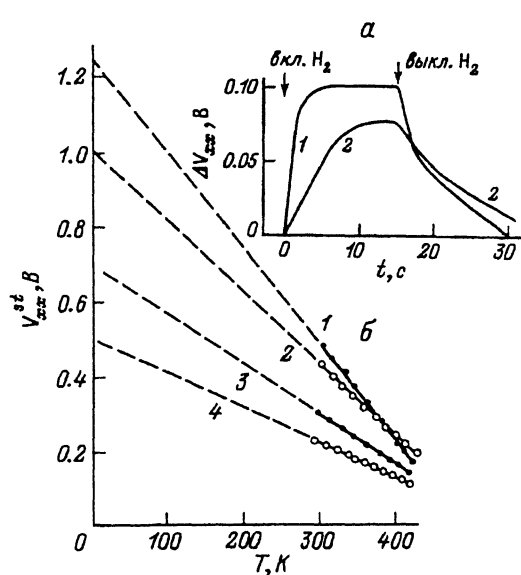


Рис. 1. Зависимости  $\Delta V_{xx}(t)$  при  $T = 387 \text{ К}$  для БШ Pd/n-GaAs (М) ( $p_{\text{H}_2}, \%$ : 1 —  $7.8 \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $1.95 \cdot 10^{-3}$ ) (а) и зависимости  $V_{xx}^{st}(t)$  для БШ с ЭП (светлые точки) и с М (темные точки) n-GaAs (1, 2 — на воздухе; 3, 4 — при  $p_{\text{H}_2} \approx 7.8 \cdot 10^{-2} \%$ ) (б).

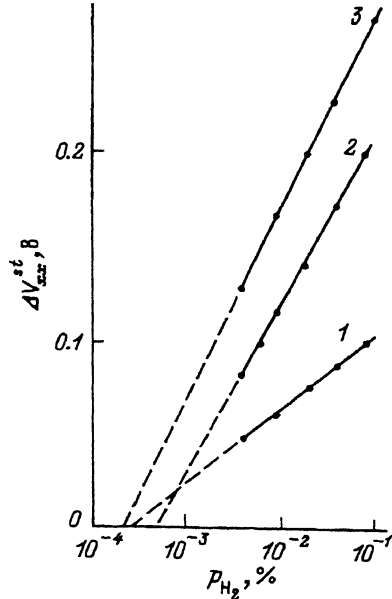


Рис. 2. Зависимости  $\Delta V_{xx}^{st}$  от  $p_{\text{H}_2}$  для БШ с ЭП (2, 3) и с М (1).  $T, \text{К}$ : 1 — 387, 2 — 373, 3 — 300.

уменьшения толщины естественного окисла (ЕО) n-GaAs. Эллипсометрические измерения показали, что такая обработка позволяла получить под Pd электродом пленку ЕО толщиной  $\approx 2 \text{ нм}$ . Электрод из Pd толщиной  $\approx 30 \text{ нм}$  наносился на поверхность n-GaAs напылением в вакууме  $\approx 10^{-6} \text{ Тор}$ . Площадь пятна из Pd  $S$  составляла  $\approx 10^{-2} \text{ см}^2$ .

Адсорбция и десорбция водорода на поверхность образца осуществлялась из потока воздушно-аргонной смеси в виде импульса с длительностью фронта нарастания и спада, не более 0.1 с. Для поддержания постоянной температуры в процессе адсорбции и десорбции  $\text{H}_2$  образец обдувался потоком воздуха со скоростью  $\approx 30 \text{ л/ч}$ , а скорость поступления в этот поток аргона с 1%-ным содержанием водорода была на порядок меньше. Объемное содержание водорода в смеси  $p_{\text{H}_2}$  варьировалось в пределах  $4.0 \cdot 10^{-3} - 7.8 \cdot 10^{-2} \%$ .

Перед измерениями  $V_{xx}$  образец выдерживался при температуре  $T = 420 \text{ К}$  в течение 10 мин для обезгаживания. Затем проводились измерения в интервале температур 300–420 К.

Освещение проводилось неразложенным светом от вольфрамовой лампы накаливания. Максимальный средний поток квантов с энергиями, большими ширины запрещенной зоны GaAs, не превышал  $10^{15} \text{ фотонов/см}^2 \cdot \text{с}$ . Интенсивность света  $L$  варьировалась для измерения люксвольтовых характеристик (ЛВХ) в пределах 2–100% с помощью нейтральных фильтров.

Образец	T, К	$\varphi_B, \text{эВ}$			n	
		ВАХ	ВФХ	$V_{xx}^{st}(T)$	ВАХ	ЛВХ
Pd/n-GaAs (ЭП)	300	0.82	0.82	0.85	1.17	1.17
	370	0.85	0.85	0.85	1.09	1.09
Pd/n-GaAs (М)	388	0.92	0.98	0.89	1.57	1.38

При адсорбции водорода значения  $V_{xx}$  всегда уменьшались. На рис. 1,а приведены типичные зависимости изменения  $\Delta V_{xx}$  от времени  $t$  при включении и выключении импульса водорода. Видно, что начальный участок кривой  $\Delta V_{xx}(t)$  при адсорбции и десорбции  $\text{H}_2$  был линейным. Достигалось стационарное значение  $\Delta V_{xx}^{st}$  при адсорбции и спад  $\Delta V_{xx}$  до нуля при десорбции. Максимальные изменения  $\Delta V_{xx}^{st}$  составляли  $\simeq 0.23$  В для ЭП и  $\simeq 0.17$  В для М при  $p_{\text{H}_2} \simeq 7.8 \cdot 10^{-2}\%$  при комнатной температуре. Минимальные времена достижения стационарного состояния при адсорбции  $\sim 1$  с и при десорбции  $\sim 10$  с наблюдались при повышенных температурах  $T \gtrsim 400$  К. В этом случае в два раза по сравнению с комнатной температурой уменьшалось значение  $\Delta V_{xx}$ .

Известно, что механизм воздействия водорода на отклик БШ зависит от конкретных свойств этого барьера: механизма токопрохождения, коэффициента идеальности  $n$  и т. д. [4,6]. Поэтому для выяснения преобладающего механизма действия водорода исследовались ВАХ, ВФХ, а также ЛВХ, позволяющие определить механизм токопереноса и некоторые количественные характеристики контакта Pd/n-GaAs: значение высоты барьера  $\varphi_B$  и  $n$  [7]. Значения  $\varphi_B$  и  $n$ , определенные по прямой ветви ВАХ, зависимости емкости от  $V$ , из измерений  $V_{xx}(T)$  и ЛВХ, приведены в таблице.

Из таблицы видно, что для БШ с ЭП значения  $\varphi_B$ , полученные разными методами, практически совпадают, а значения  $n$  близки к 1. Кроме того, наблюдалось насыщение обратного тока с ростом напряжения. Согласно [7], это характерно для превалирования механизма шоттковской эмиссии через барьер, что позволяет использовать для описания ЛВХ и ВАХ простые выражения

$$V_{xx} = nkT/q[\ln(BL/I_S) + 1], \quad (1)$$

где

$$I_S = A^*T^2 S \exp(-\varphi_B/kT), \quad (2)$$

$$I = I_S[\exp(qV/nkT) - 1]. \quad (3)$$

В (1)–(3)  $A^*$  — постоянная Ричардсона–Шоттки,  $k$  — постоянная Больцмана,  $B$  — некоторая постоянная. Из (1) и (2) можно получить

$$V_{xx} = n\varphi_B/q - nkT/q[\ln(A^*T^2 S) - \ln(BL) - 1], \quad (4)$$

т. е. зависимость  $V_{xx}^{st}(T)$  должна быть близка к прямой линии и отсечь по оси ординат при  $T = 0$  отрезок

$$V_{xx}^{st} \Big|_{T=0} = n\varphi_B/q. \quad (5)$$

На рис. 1,б (кривая 2) для БШ с ЭП наблюдается линейное увеличение  $V_{xx}^{st}$  с уменьшением  $T$ , а экстраполяция этой прямой до пересечения с осью ординат при  $T = 0$  позволяет получить значение  $\varphi_B$  по формуле (5), практически совпадающее со значением  $\varphi_B$ , определенным по ВАХ и ВФХ (см. таблицу).

Для БШ с М  $n$ -GaAs наблюдались несколько большие значения  $n \simeq 1.4-1.6$  и в соответствии с [7] некоторые расхождения в значениях  $\varphi_B$ , определенных разными методами. Однако эти расхождения незначительны, а значения  $n$  не настолько велики в сравнении с [4] (10-20), что позволяет описывать ЛВХ и ВАХ и в этом случае с помощью (1)-(3). Большие значения  $n$  для БШ с М можно объяснить относительно более высокой плотностью поверхностных состояний (ПС) на поверхности  $n$ -GaAs (М), находящихся в равновесии с полупроводником [7].

Таким образом, для исследованных БШ эмиссия Шоттки являлась преобладающим механизмом токопереноса, а чувствительность к водороду могла быть обусловлена в основном изменением  $\varphi_B$ .

Действительно, из рис. 1,б (ср. кривые 1 и 3, 2 и 4) видно, что при адсорбции  $H_2$  наблюдалось уменьшение  $\varphi_B$ , полученных экстраполяцией  $kT = 0$ , на 0.50 и 0.53 В для БШ с ЭП и с М  $n$ -GaAs.

На рис. 2 показаны зависимости  $\Delta V_{xx}^{st}$  от  $p_{H_2}$  при различных значениях  $T$  для БШ с ЭП и М  $n$ -GaAs. Видно, что эти зависимости спрямляются в координатах  $\Delta V_{xx}^{st} = f(\lg p_{H_2})$ , что свидетельствует о применимости изотермы Темкина для описания взаимодействия  $H_2$  с Pd [8,9] и гетерогенности каталитических реакций с участием  $H_2$ , протекающих в Pd [1]. Экстраполяция прямых до пересечения с осью  $p_{H_2}$  давала предельную концентрацию  $p_{H_2}^0$ , которую можно обнаружить этим методом. При  $T \lesssim 400$  К она составила  $\simeq 2.5-5 \cdot 10^{-4}\%$  как для ЭП, так и М, что позволяет считать эти датчики весьма чувствительными индикаторами  $H_2$ . Известно, например, что взрывоопасная концентрация водорода в воздухе  $\gtrsim 4\%$ . Из совпадения значений  $p_{H_2}^0$  для БШ с ЭП и М  $n$ -GaAs следует, что эффект изменения  $\varphi_B$  в основном определялся уменьшением работы выхода из Pd [1]. Преобладание такого уменьшения доказывалось еще тем фактом, что, несмотря на наблюдаемое уменьшение или увеличение величины  $n$  при адсорбции  $H_2$  (причины этого выясняются), связанное с уменьшением или увеличением плотности ПС, находящихся в равновесии с полупроводником [7], всегда наблюдалось уменьшение  $\varphi_B$  или  $V_{xx}$  (рис. 1,в и 3).

Анализ кинетических кривых  $\Delta V_{xx}(t)$  в зависимости от  $p_{H_2}$  и  $T$  по начальным линейным участкам, где  $\Delta V_{xxa}/\Delta t$  и  $\Delta V_{xxD}/\Delta t = \text{const}$  характеризовали, как в [9], скорость адсорбции и десорбции  $H_2$ , показал, что адсорбция и десорбция носили активационный характер (рис. 4,а) и описывались формулами [9]

$$\Delta V_{xxa}/\Delta t \sim \exp(-E_a/kT) \cdot p_{H_2}, \quad (6)$$

$$\Delta V_{xxD}/\Delta t \sim \exp(-E_D/kT) \cdot \theta_i, \quad (7)$$

где  $\theta_i$  — фактор заполнения протонами состояний на границе Pd-EO.

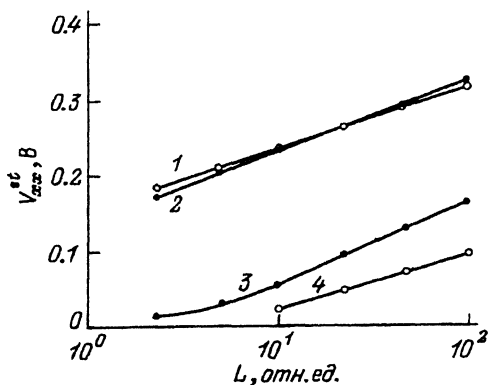


Рис. 3. ЛВХ для БШ Pd/n-GaAs с М (2, 3) и с ЭП (1, 4).

1, 2 — на воздухе; 3, 4 — для  $p_{H_2} \approx 7.8 \cdot 10^{-2}\%$ ;  $T, K$ : 2, 3 — 300, 1, 4 — 370. Значения  $n$  равны 1.09 (1), 1.43 (2), 1.86 (3), 0.96 (4).

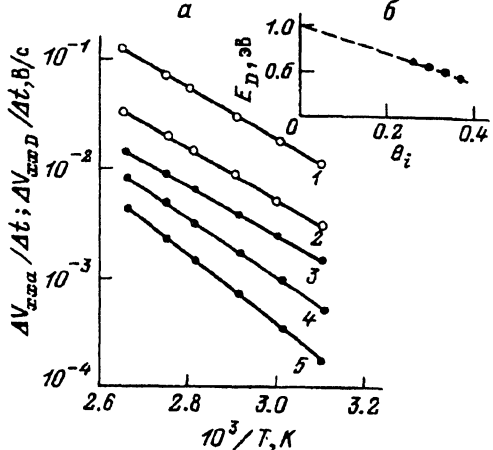


Рис. 4. Зависимости  $\Delta V_{xx}/\Delta t$  (1, 2) и  $\Delta V_{xx}/\Delta t$  (3-5) для БШ с ЭП от  $1/T$   $p_{H_2}, \%$ : 1, 4 —  $3.9 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $7.8 \cdot 10^{-2}$ ; 2, 5 —  $1.95 \cdot 10^{-2}$  (а) и зависимость  $E_D$  от  $\theta_i$  (б).

Значение  $\theta_i$  определялось аналогично [8,9] как отношение  $\Delta\varphi_B^{\max}/q\Delta V_{xx}^{st}$ .

Энергия активации адсорбции  $E_a \approx 0.46$  эВ и не зависела от  $\theta_i$ . Энергия активации десорбции  $E_D$  линейно росла с уменьшением  $\theta_i$  (рис. 4, б). Экстраполированное к  $\theta_i = 0$  значение  $E_D^0 \approx 1.00$  эВ.

Если предположить, как в [9], что

$$E_a = E_e - E_i, \quad (8)$$

$$E_D = (E_i - E_0) + E_i\alpha\theta_i, \quad (9)$$

где  $E_e$  — энергия связи водорода с Pd на внешней поверхности Pd,  $E_i$  — энергия связи водорода с Pd на внутренней границе Pd-EO,  $\alpha = 1$  [8], то по наклону зависимости  $E_D = f(\theta_i)$  из рис. 4, в можно найти значение  $E_i \approx 1.50$  эВ в соответствии с [9], затем при  $\theta_i = 0$  найти  $E_0 \approx 0.50$  эВ и из (8) тогда определится  $E_e \approx 1.96$  эВ. В (9)  $E_0$  — энергия уровня кислорода на поверхности, через который происходит десорбция  $H_2$  [9].

Найденные значения оказались близки к значениям  $E_e$ ,  $E_i$  и  $E_0$ , полученным в [9] для структуры Pd-SiO<sub>2</sub>-Si с толстым окислом (1.7, 1.4, 0.6 эВ соответственно). Некоторое различие в значениях  $E_e$ ,  $E_i$  и  $E_0$ , отмеченное выше, может быть связано с различием в условиях измерений (в [9] адсорбция осуществлялась из гелия, а десорбция — в смеси гелия с кислородом), с различием в свойствах пленки Pd и с влиянием ПС в БШ с n-GaAs.

Близость же значений  $E_e$ ,  $E_i$  и  $E_0$  можно рассматривать как следствие преобладающего вклада уменьшения работы выхода из Pd при адсорбции  $H_2$  в изменение  $\varphi_B$  и  $\Delta V_{xx}$  в исследованных БШ.

## Список литературы

- [1] *Евдокимов А.В. и др.* // Зарубежная электронная техника. 1988. № 2 (321). С. 3–39.
  - [2] *Ковалевская Г.Г., Кратена Л., Мередов М.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 12. С. 55–58.
  - [3] *Слободчиков С.В., Ковалевская Г.Г., Мередов М.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 15. С. 1–4.
  - [4] *Ковалевская Г.Г., Мередов М.М., Руссу Е.В. и др.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 2. С. 185–190.
  - [5] *Nie H.Y., Nannichi Y.* // Jap. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30. N 5. P. 906–913.
  - [6] *Petty M.C.* // Sol. St. Electron. 1986. N 29. P. 89–97.
  - [7] *Родерик Э.Х.* Контакты металл-полупроводник. М.: Радио и связь, 1982.
  - [8] *Petersson L.G., Dunnetum H.M., Fogelberg J., Lundström J.* // J. Appl. Phys. 1985. N 1. Vol. 58. P. 404–416.
  - [9] *Ржанов А.В., Филиппов В.И.* // Микроэлектроника. 1990. Т. 19. № 1. С. 106–109.
-