

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОДНЫХ СТРУКТУР Pd—*p*—*p*⁺-InP И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

Г. Г. Ковалевская, М. М. Мередов, Е. В. Руссу,
Х. М. Салихов, С. В. Слободчиков, В. М. Фетисова

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28.12.1991; Принята к печати 24.04.1992)

На созданных диодных структурах Pd—*p*—*p*⁺-InP напылением в вакууме Pd на слой *p*-InP, полученные газовой эпитаксией, исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики и спектральная фоточувствительность. Установлено влияние глубоких центров захвата дырок большой плотности $N_t > 10^{15} \text{ см}^{-3}$ на электрические параметры диодов. Показано, что механизмы токопрохождения определяются двойной инжекцией в диффузионном приближении в *p*-слой. Установлено изменение темнового тока и фотоэдс в атмосфере водорода, достигающего соответственно 1.5 порядка и 100%. Показано, что это влияние водорода не связано с изменением работы выхода Pd, а определяется изменением свойств границ раздела Pd—промежуточный слой—InP (образованием дипольного слоя), наличием центров захвата дырок, что приводит к изменению дырочной и электронной темновой и световой компонент тока. Полученные результаты представляют практический интерес для создания датчиков водородосодержащих газов.

Исследованию и созданию детекторов водорода и других водородосодержащих газов с использованием диодных полупроводниковых структур с палладиевым контактом уделяется значительное внимание [1–4]. Принцип их действия основан на изменении электрических характеристик (прямого или обратного тока, емкости, порогового напряжения транзистора и т. д.) в соответствующей газовой среде. В [5] нами предложен способ регистрации водорода по изменению фотоэлектрических характеристик диодов Шоттки и, в частности, Pd—*n* (*p*)-InP. В большинстве опубликованных работ основной причиной изменения характеристик считают снижение высоты барьера на границе металл—полупроводник из-за уменьшения работы выхода Pd под влиянием водорода. Наши данные, ранее опубликованные [5, 6] и обсуждаемые в настоящей статье, относящиеся к диодным структурам на основе InP, свидетельствуют о том, что определяющую роль могут играть, помимо работы выхода Pd, свойства границы раздела металл—полупроводник, свойства исходных кристаллов и связанные с ними механизмы токопрохождения и генерации фотоэдс.

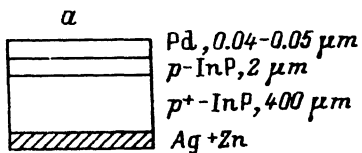
Диодные структуры Pd—*p*—*p*⁺-InP создавались напылением палладия в вакууме (при давлении $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.) на слой *p*-InP ориентации (100) толщиной $\sim 2 \text{ мкм}$ с $p = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, выращенный методом газовой эпитаксии на подложке *p*⁺-InP с $p_1^+ = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и толщиной 400 мкм (рис. 1, а). Толщина слоя Pd—400—500 Å. Контакты к *p*⁺-InP создавались нанесением сплава Ag + Zn.

1. Электрические и фотоэлектрические свойства

На рис. 2 представлены типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) при прямых смещениях одного из образцов, снятые при $T = 300$ и 120 К. Аналитически ВАХ при $T = 300 \text{ К}$ может быть представлена соотношением

Рис. 1. Технологическая (а) и зонная (б) схемы диодной структуры Pd-p-p⁺-InP.

$$J = J_1 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right), \quad (1)$$



причем n в нашем случае для разных образцов имело значение в интервале 10—30. Понижение температуры приводит к снижению n до 3—4 (рис. 2, начальный линейный участок на кривой 2) и появлению широкой области неэкспоненциальной зависимости. Отметим далее, что ВАХ в ряде диодов имели вид, аналогичный прерывистой кривой 4 на рис. 2.

Анализ результатов измерений с помощью зависимости (1) свидетельствует о том, что токопрохождение в диодах не определяется термоэлектронной эмиссией, диффузионными или генерационно-рекомбинационными токами. Не связано оно также и с туннелированием, поскольку наклон характеристики (рис. 2) сильно изменяется с изменением температуры. Наличие длинновременных релаксационных явлений на ВАХ, когда при изменении напряжения и фиксировании его при определенном значении ток имеет всплеск, а затем в течение нескольких секунд спадает до равновесных значений, дает основание предположить существование ряда уровней захвата дырок как в области объемного заряда, так и во всем слое p-InP. В [7] в слоях p-InP, также полученных газовой эпитаксией, найдены глубокие уровни захвата дырок с энергиями 0.09, 0.22, 0.29, 0.41 и 0.50 эВ, причем концентрация некоторых из них достигала $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В [5, 8] мы отмечали наличие промежуточного слоя (ПС) и его влияние на свойства структур, и зонная схема изученных нами диодов может быть представлена в таком виде, как показано на рис. 1, б.

На рис. 3 приведена вольт-фарадная характеристика одного из образцов (частота 1 МГц), на которой в координатах $C^{-2} = f(V)$ можно выделить два прямолинейных участка. Оценка концентрации ионизованных акцепторов ($N_a - N_d$) по наклону

б

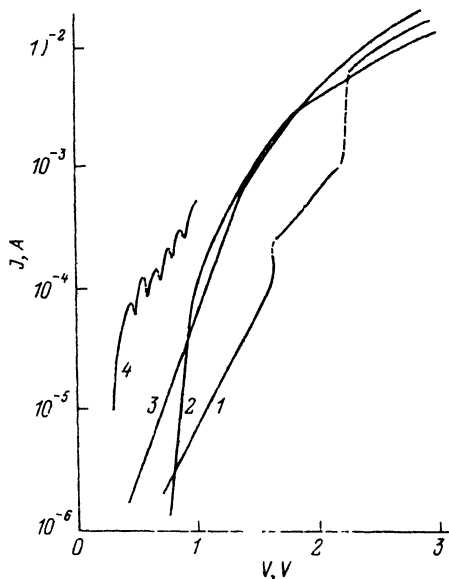
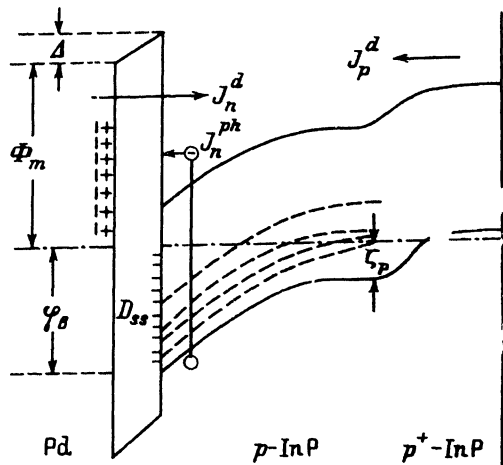


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики диодной структуры Pd-p-p⁺-InP. T, К: 2—120; 1, 3, 4—300. 3 — в атмосфере H₂, 4 — «релаксационная» ВАХ.

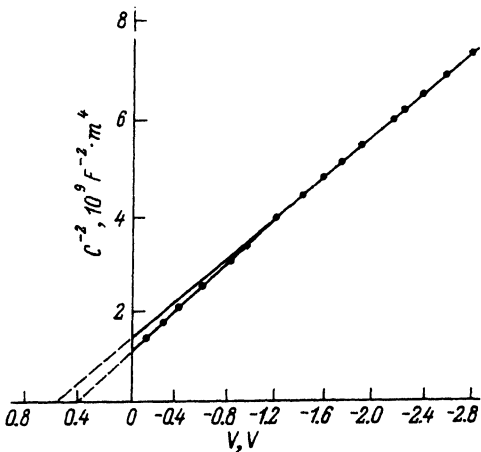


Рис. 3. Вольт-фарадная характеристика диодной структуры Pd-p-p⁺-InP на частоте 1 МГц.

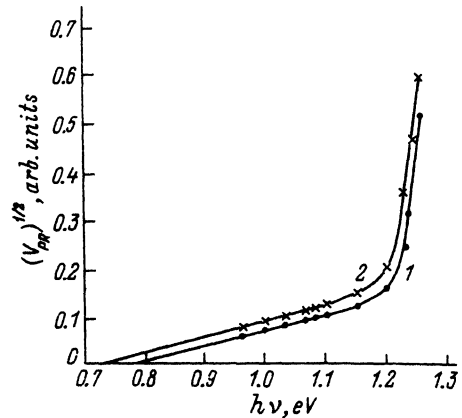


Рис. 4. Зависимость фототовета в длинноволновой области от энергии фотонов в координатах $V_{PR}^{1/2} = f(h\nu)$; отсечка на оси $h\nu$ дает φ_B^{PR} .

$\frac{dC^{-2}}{dV} = \frac{2}{qe\epsilon_0(N_a - N_d)}$ в области обоих участков дает значения в интервале $(1.4 - 2.5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что выше величин, определенных непосредственно в слоях p-InP. Величина отсечки на оси напряжений при экстраполяции линейных участков составляет $V_1 = 0.38$ и $V_2 = 0.58$ В. Тогда предполагаемая высота барьера $\varphi_B^{CV} = -V_{1,2} + \zeta_p + \frac{kT}{q}$ должна быть в интервале $\varphi_B^{CV} = 0.54 - 0.74$ эВ ($\zeta_p = 0.14$ эВ при $T = 300$ К).

Для более прямой оценки высоты барьера был измерен длинноволновой участок спектра фотоэда V_{PR} и по зависимости $V_{PR}^{1/2} = f(h\nu)$ (рис. 4, кривая 1) получено значение $\varphi_B^{PR} = 0.79$ эВ, что находится в хорошем согласии с другими данными [9]. Расхождение в значениях φ_B^{CV} и φ_B^{PR} может быть по двум основным причинам — либо вследствие наличия в слое объемного заряда большой плотности ловушек для дырок, либо благодаря влиянию промежуточного слоя с большой плотностью поверхностных состояний.

Дополнительный анализ на основе данных работы [10] показал, что главной причиной расхождения φ_B^{CV} и φ_B^{PR} следует считать влияние глубоких центров захвата с большой плотностью. Наличие двух наклонов на зависимости $C^{-2} = f(V)$ свидетельствует о преобладающем вкладе одного из центров захвата дырок при небольших обратных смещениях и другого — при более высоких.

Механизм токопрохождения, определяемый (1), в исследованных диодных структурах можно объяснить процессами двойной инжекции носителей в слой p-InP в диффузионном приближении [11]. Ионизованные центры захвата создают как в слое истощения, так и в объеме пространственный заряд. Инжекционными контактами для дырок служит p⁺-InP, для электронов — Pd. В этой модели токопрохождения n-ch (W/L) (при $W > L$), где W — длина квазинейтральной области, L — длина диффузионного смещения. Из максимальных n имеем $L \approx 0.5$ мкм при $W = 2$ мкм. Оценка τ по $L^2 = \mu_p k T \tau / q$ с $\mu_p \approx 150 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ дает $\tau \approx \tau_p \approx 7 \cdot 10^{-10}$ с ($T = 300$ К). Столь малая величина времени жизни связана, вероятно, с захватом дырок. При $W < L$, как следует из теории, в (1) $n = 2$. Выше отмечалось, что понижение температуры уменьшает n . В случае $n = 3$ L

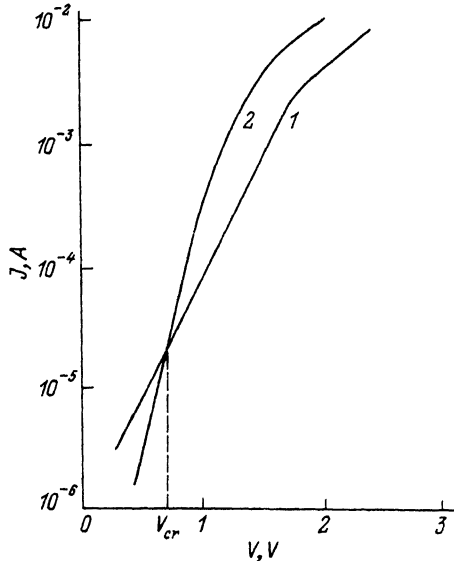


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики диода. $T = 300$ К. 1 — без H_2 , 2 — с H_2 .

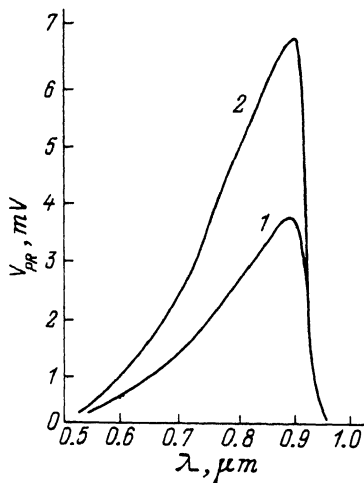


Рис. 6. Зависимость фотоответа от длины волны диодной структуры $Pd-p-p^+-InP$. 1 — без H_2 , 2 — с H_2 .

увеличивается до 1.1 мкм, т. е. изменение n соответствует ожидаемому в принятой модели.

Учитывая отмеченную ранее роль глубоких центров захвата дырок в механизме токопрохождения, некоторый разброс значений n в (1) в различных образцах прежде всего, вероятно, связан с неоднородным их распределением в исходных слоях $p-InP$. Это обстоятельство отмечено также в [7].

2. Влияние водорода на электрические и фотоэлектрические характеристики

Было проверено влияние водорода на ВАХ и спектральную фотоэдс. На рис. 5 (см. также рис. 2) приведены кривые ВАХ, снятые при $T = 300$ К в вакууме или обычной воздушной атмосфере (рис. 5, кривая 1) и в атмосфере водорода (рис. 5, кривая 2). Характерно, что показатель n в экспоненциальной зависимости (1) при изменении в атмосфере H_2 сильно уменьшается (иногда в 2 раза), причем точка пересечения кривых 1 и 2 часто наблюдалась при $V_{cr} \approx 0.75-0.8$ В (рис. 5), хотя для ряда образцов обнаружены другие значения V_{cr} , а в некоторых случаях при изменении наклона пересечения вообще не наблюдалось (рис. 2).

На рис. 6 представлены спектральные кривые фотоэдс типичного образца (не пересчитанные на спектральное распределение источника излучения), снятые при $T = 300$ К в вакууме (кривая 1) и атмосфере водорода (кривая 2).

На всех образцах диодов наблюдался рост фотоэдс во втором случае. Это изменение фотоэдс слабо селективно по отношению к энергии возбуждающих фотонов и составляет $\sim 100\%$ при $h\nu < h\nu_{max}$ — энергии максимальной фотоэдс.

Принимая во внимание изложенные результаты по влиянию H_2 на ВАХ и фотоэдс, можно сделать вывод, что механизм этого воздействия различен в этих двух случаях, но имеет в основе одну причину. Следует отклонить в данном случае версию о резком снижении высоты барьера φ_B как главной причины изменения темного тока и фотоэдс, поскольку уменьшение φ_B составляет всего лишь $\sim 7\%$. Основной причиной изменений этих характеристик под воздействием водорода являются возможное образование дипольного слоя на границе $Pd-PC$ и в самом PC и изменение плотности поверхностных состояний D_{ss} в PC (рис. 1, б). Предполагается, что H_2 при поглощении в Pd диссоциирует на ионы, создающие дипольный слой [12]. При небольших смещениях (< 0.8 В) общий

ток J в атмосфере H_2 мал, во-первых, благодаря тому, что уменьшается коэффициент инжекции электронов J_n^d/J из-за наличия поля дипольного слоя и, во-вторых, увеличивается захват дырок (их коэффициент инжекции в $p\text{-JnP}$ — J_p^d/J) на ловушках в слое истощения и на поверхностных состояниях D_{ss} . Далее с ростом прямого смещения зоны разгибаются, барьер уменьшается, и возрастают как компонента дырочного тока, ибо центры захвата и поверхностные состояния заполнены, так и электронная компонента J_n^d вследствие нейтрализации внешним напряжением поля диполя. С этой качественной моделью согласуется и изменение фотоэдс. Напряжение холостого хода МДП структур может быть представлено

$$V_{oc} = \frac{n_1 kT}{q} \left(\ln \frac{J_{cc}}{A^* T^2} + \frac{\varphi_B}{kT} + b_p \chi_p^{1/2} t \right), \quad (2)$$

где n_1 — коэффициент неидеальности барьера Шоттки, A^* — эффективная постоянная Ричардсона, b_p — константа туннелирования дырок, χ_p — высота барьера для дырок, t — толщина ПС. Из (2) следует, что двукратный рост V_{oc} в атмосфере H_2 , очевидно, не связан с φ_B , а определяется, с одной стороны, увеличением $b_p \chi_p^{1/2} t$, т. е. снижением темнового тока, а с другой — ростом $J_{cc} \approx J_n^{ph}$ благодаря увеличению инжекции электронов через ПС из-за создаваемого H_2 дипольного слоя.

Отметим в заключение, что полученные на исследованных диодных структурах данные свидетельствуют, что изменение тока в атмосфере H_2 в режиме двойной инжекции может достигать значительных величин — в отдельных образцах оно составляло 1—1.5 порядка, особенно в области повышенных напряжений (> 0.8 В) (рис. 2, кривые 1, 3). Изменение фотоэдс на барьере при этом может служить альтернативным (параллельным) методом регистрации водородосодержащих газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubamura. J. Appl. Phys., 52, 6277 (1981).
- [2] M. Yousuf, B. Kuliev, B. Lalevic, T. L. Poteat. Sol. St. Electron., 25, 753 (1982).
- [3] J. Fogelberg, I. Lundström, L.-G. Petersson. Phys. Scripta, 35, 702 (1987).
- [4] I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. M. Svensson. J. Appl. Phys., 46, 3876 (1975).
- [5] Г. Г. Ковалевская, Л. Кратена, М. М. Мередов, А. М. Маринова, С. В. Слободчиков. Письма ЖТФ, 15, 55 (1989).
- [6] Г. Г. Ковалевская, А. М. Маринова, С. В. Слободчиков. ЖТФ, 59, 155 (1989).
- [7] M. Inuishi, B. W. Wessels. Electron. Lett., 17, 685 (1981).
- [8] Г. Г. Ковалевская, Е. В. Руссу, С. В. Слободчиков, Г. М. Филаретова. ФТП, 14, 587 (1982).
- [9] E. Hökelek, G. Y. Robinson. Appl. Phys. Lett., 4, 426 (1982).
- [10] A. M. Goodman. J. Appl. Phys., 34, 329 (1963).
- [11] Э. И. Адирович, Л. М. Карагеоргий-Алкалаев, А. Ю. Лейдерман. Токи двойной инжекции в полупроводниках, 73. М. (1978).
- [12] H. Dannelun, I. Lundström, L.-G. Petersson. Surf. Sci., 193, 109 (1988).

Редактор: Л. В. Шаронова