

# Влияние водорода на вольт-амперные характеристики барьерных структур Pd/*p*-InGaAsP и Pd/*n*-InGaAs

© В.П. Воронков, Л.С. Хлудкова

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, 634050 Томск, Россия

(Получена 8 апреля 1999 г. Принята к печати 27 апреля 1999 г.)

Исследовано влияние водорода на вольт-амперные характеристики барьерных структур палладий-полупроводник, изготовленных на основе твердых растворов  $\text{In}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}_{0.17}\text{P}_{0.83}$  и  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Изучена кинетика изменения тока структур под действием водорода. Показано, что время отклика структур уменьшается с увеличением концентрации водорода в газовой смеси. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения адсорбции атомов водорода на поверхности полупроводника.

Исследованию влияния водорода на электрические и фотоэлектрические характеристики барьеров Шоттки палладий-полупроводник посвящено довольно большое число работ. Проведены экспериментальные исследования барьерных структур на основе кремния [1,2], фосфида индия [3,4], фосфида галлия [5], арсенида галлия [6,7]. Тем не менее в настоящее время нет единого мнения относительно механизма чувствительности таких структур к водороду. Согласно наиболее часто встречающейся в литературе модели, влияние водорода на характеристики барьера Шоттки с палладиевым контактом обусловлено изменением работы выхода электронов из палладия. Вместе с тем авторы работы [4] считают, что под действием водорода происходит изменение плотности поверхностных состояний полупроводника, приводящее к изменению высоты барьера Шоттки.

В данной работе представлены результаты исследования влияния водорода на вольт-амперные характеристики барьерных структур, изготовленных на основе твердых растворов  $\text{In}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}_{0.17}\text{P}_{0.83}$  и  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Полученные результаты обсуждаются с точки зрения адсорбции атомов водорода на поверхности полупроводника.

Барьерные структуры были изготовлены на основе эпитаксиальных слоев твердого раствора, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках из полупроводникового InP. Для получения образцов использовались слои твердого раствора различного состава, уровня легирования и типа проводимости:

1) легированные цинком слои *p*- $\text{In}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}_{0.17}\text{P}_{0.83}$  ( $E_g = 1.21$  эВ,  $p = 5.8 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>);

2) слои *n*- $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ( $E_g = 0.75$  эВ,  $n = 1.8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>), выращенные из легированных европием расплавов;

3) нелегированные слои *n*- $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ( $E_g = 0.75$  эВ,  $n = 7.0 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>). Барьерный контакт создавался термическим испарением палладия в вакууме при остаточном давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. Толщина напыленного палладия составляла 40 нм, площадь контакта равнялась  $4 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>. Специальной обработки поверхности (кроме обезжиривания) перед напылением не производилось. Структуры были изготовлены в планарном исполнении.

Омический контакт к эпитаксиальному слою твердого раствора создавался сплавлением индия. Измерение электрических характеристик барьерных структур проводилось при температуре 300 К в герметичной камере, снабженной вентилятором для перемешивания газовой смеси.

Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур Pd/*p*-InGaAsP показало, что прямая ветвь ВАХ (рис. 1) описывается экспоненциальной зависимостью и может быть аналитически представлена в виде

$$I = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \left(\exp\frac{qV}{nkT} - 1\right), \quad (1)$$

где  $A$  — эффективная постоянная Ричардсона,  $\Phi_B$  — высота барьера,  $n$  — коэффициент неидеальности. Коэффициент неидеальности  $n$  для различных диодов лежит в пределах 3.3–3.8. Оценка высоты барьера, проведенная

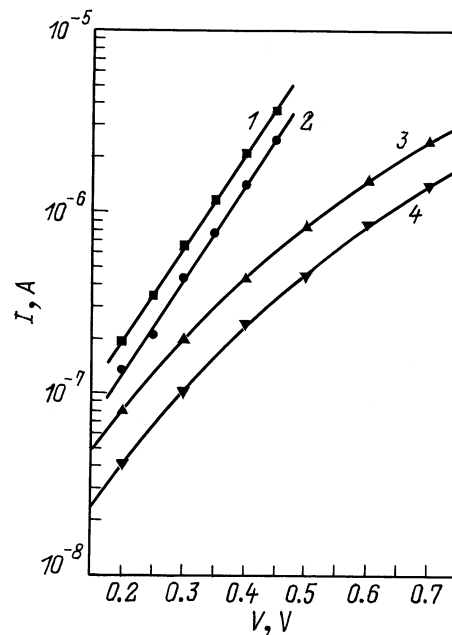


Рис. 1. Прямые (1, 2) и обратные (3, 4) ветви вольт-амперных характеристик структуры Pd/*p*-InGaAsP без H<sub>2</sub> (1, 3) и в воздушной среде, содержащей 0,5% H<sub>2</sub> (2, 4).

по ВАХ, дает значение 0.67 эВ. В работе [8] для барьера Шоттки, полученного напылением золота на твердый раствор  $p$ -InGaAsP того же состава, что и исследуемый нами ( $E_g = 1.21$  эВ), величина  $\Phi_B$ , определенная из фотоэлектрических измерений, составляла 0.69 эВ. Обратные ветви ВАХ для структур Pd/ $p$ -InGaAsP аппроксимируются степенной зависимостью с показателем степени 3.0–3.5.

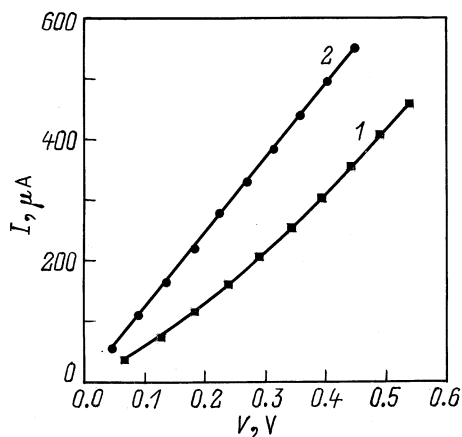
При напуске в измерительную камеру водорода для структур Pd/ $p$ -InGaAsP наблюдалось уменьшение как прямого, так и обратного токов. В воздушной среде с содержанием водорода 0.5% прямой ток уменьшается в 1.5 раза, а обратный — в 2 раза. Поскольку коэффициент неидеальности в среде, содержащей водород, изменяется незначительно, отношение токов в среде с водородом и без него можно записать в виде

$$\frac{I_{H_2}}{I} = \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_B}{kT}\right), \quad (2)$$

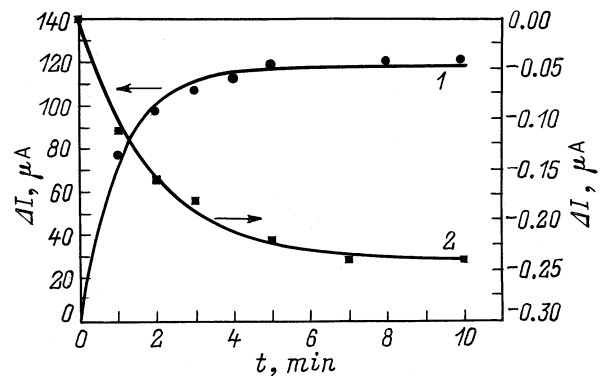
где  $\Delta\Phi_B$  — изменение высоты барьера при воздействии водорода. Уменьшение прямого тока в 1.5 раза (при концентрации водорода 0.5%) соответствует увеличению высоты барьера на 0.01 эВ.

Для структур на основе более узкозонного твердого раствора  $n$ -In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As ( $E_g = 0.75$  эВ) как с низкой концентрацией носителей заряда ( $n = 1.8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>), так и с более высокой ( $n = 7.0 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) прямая и обратная ветви ВАХ практически не отличались друг от друга и имели вид кривой, описываемой степенной функцией с показателем степени 1.3 (рис. 2, кривая 1). Подобный вид ВАХ обусловлен, по-видимому, малой высотой потенциального барьера для электронов в контакте Pd/ $n$ -In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As. Отметим, что в работе [9] для структуры Pd/ $n$ -In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As были получены линейные ВАХ.

Под действием водорода прямой и обратный токи структур Pd/ $n$ -InGaAs увеличивались, при этом ВАХ приближалась к линейной зависимости (рис. 2, кривая 2).



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики структуры Pd/ $n$ -InGaAs без H<sub>2</sub> (1) и в воздушной среде, содержащей 0.5% H<sub>2</sub> (2).



**Рис. 3.** Зависимость изменения тока структур Pd/ $n$ -InGaAs (1) и Pd/ $p$ -InGaAsP (2) от времени после напуска в измерительную камеру водорода ( $N_{H_2} = 0.5\%$ ).

Чувствительность структуры несколько уменьшалась с увеличением приложенного смещения. Так, в воздушной среде с содержанием водорода 0.5% ток (как прямой, так и обратный) возрастал в 2.4 раза при напряжении 0.1 В и в 1.6 раза при напряжении 0.5 В. Зависимости приращенного тока структур  $\Delta I = I_{H_2} - I$  от времени после напуска в измерительную камеру водорода приведены на рис. 3. Ток измерялся при прямом смещении  $V = 0.3$  В. Время установления стационарного значения тока составляет 5–7 мин.

Как следует из формулы (2), изменение высоты барьера  $\Delta\Phi_B$  пропорционально логарифму отношения токов  $I_{H_2}/I$ :

$$\ln \frac{I_{H_2}}{I} = -\frac{\Delta\Phi_B}{kT}. \quad (3)$$

Таким образом, зависимость от времени  $\ln \frac{I_{H_2}}{I}$  определяется зависимостью от времени высоты барьера. Известно, что высота барьера в структурах на основе полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> слабо зависит от работы выхода электронов из металла и определяется энергетическими состояниями на поверхности полупроводника [10]. В то же время показано, что обработка поверхности полупроводников атомарным водородом может привести к изменению высоты барьера [11]. Поэтому можно предположить, что изменение высоты барьера структур металл–полупроводник при воздействии водорода связано с изменением работы выхода электронов из полупроводника вследствие адсорбции атомов водорода на его поверхности. Поскольку кинетика адсорбции описывается, как правило, экспоненциальным законом, характеристики поверхности полупроводника, такие как электропроводность и работа выхода, при адсорбции молекул изменяются со временем по экспоненте. Так, в работе [12] показано, что при адсорбции газов на поверхности германия и кремния кинетические кривые работы выхода электронов из полупроводника (в области ее малых изменений) аппроксимируются экспоненциальной зависимостью. Принимая во внимание экспоненциальный характер зависимости от времени высоты барьера,

выражение (3) можно записать в виде

$$\ln \frac{I_{H_2}}{I} = -\frac{\Delta\Phi_{BST}}{kT} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]. \quad (4)$$

Обозначив  $-\frac{\Delta\Phi_{BST}}{kT} = \ln \frac{I_{H_2ST}}{I}$ , где  $I_{H_2ST}$  — стационарное значение тока, получим

$$\ln \frac{I_{H_2}}{I} = \ln \frac{I_{H_2ST}}{I} - \ln \frac{I_{H_2ST}}{I} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (5)$$

Отсюда следует, что зависимость  $I_{H_2}$  от времени спрямляется в координатах  $\ln D$  от  $t$ , где

$$\ln D = \ln \left| \ln \frac{I_{H_2ST}}{I} - \ln \frac{I_{H_2}}{I} \right|. \quad (6)$$

Зависимость  $I_{H_2}$  от времени для структур на основе  $p$ -InGaAsP, построенная в указанных координатах, приведена на рис. 4 (кривая 1). Характерное время  $\tau$ , стоящее в показателе экспоненты, составляет 2 мин. На рис. 4 приведены также зависимости  $\ln D$  от времени для структур на основе твердого раствора  $n$ -InGaAs, построенные для различных концентраций водорода (кривые 2 и 3). С увеличением концентрации водорода  $N_{H_2}$  от 0.1 до 1% характерное время  $\tau$  уменьшается от 5 мин до 1 мин. Зависимость времени  $\tau$  от концентрации водорода (рис. 5) аппроксимируется характерной для адсорбционных процессов степенной функцией  $\tau \sim N_{H_2}^{-m}$ , где показатель  $m$  равен 0.7. Экстраполяция полученной нами для структур Pd/n-InGaAs зависимости  $\tau$  от  $N_{H_2}$  в область как более низких, так и более высоких концентраций водорода, дает хорошее согласие со значениями времени отклика структур Pd/n-InP, исследовавшихся в работе [4] (12 мин для 0.01%  $H_2$  в азоте и 1.3 с для 100%  $H_2$ ). В работе [12] была получена аналогичная зависимость  $\tau$  от  $N_{H_2}$  для случая адсорбции на германии молекул таких веществ, как спирт, ацетон, окись углерода. Независимо от типа адсорбирующихся молекул показатель степени  $m$  был близок к 0.5.

Сопоставление времени отклика барьерных структур на основе твердых растворов и исследованных нами структур Pd/n-Si показало, что величина  $\tau$  для структур на основе кремния в несколько раз больше. При концентрации водорода 0.5% она составляет 12 мин. Зависимость времени отклика от типа полупроводника служит аргументом в пользу модели, объясняющей чувствительность барьерных структур к водороду взаимодействием его с поверхностью полупроводника. Аргументом в пользу такой модели может служить и то, что время отклика (особенно для барьерных структур на основе кремния) принимает довольно большие значения. Поскольку коэффициент диффузии водорода в палладии велик ( $\sim 10^7$  см<sup>2</sup>/с при комнатной температуре [13]), трудно предположить, что процесс установления равновесного состояния на внутренней поверхности палладия может длиться десятки минут. Вместе с тем показано, что при адсорбции зарядные поверхности таких полупроводников, как германий и кремний, происходит

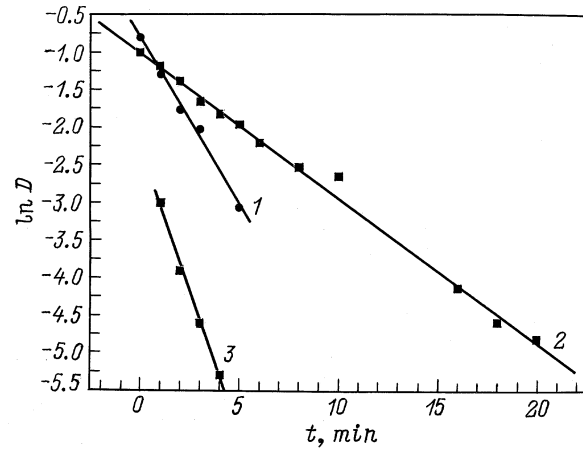


Рис. 4. Зависимость величины, характеризующей изменение тока структур Pd/p-InGaAsP (1) и Pd/n-InGaAs (2, 3), от времени для различных концентраций водорода в воздушной среде  $N_{H_2}$ , %: 1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 1.0.

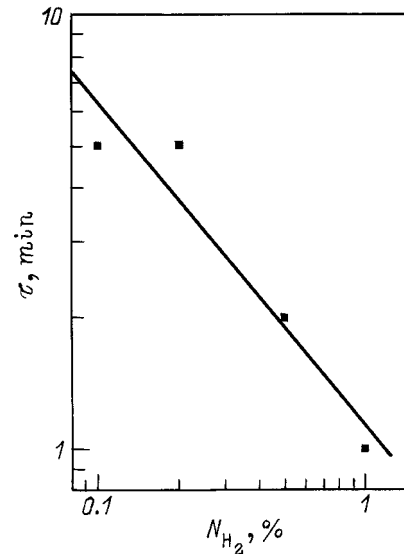


Рис. 5. Зависимость времени отклика структуры Pd/n-InGaAs от концентрации водорода в воздушной среде.

медленно, и время установления стационарного значения работы выхода электронов из полупроводника достигает сотни минут [12].

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что кинетика изменения тока барьерных структур Pd/p-InGaAsP и Pd/n-InGaAs под действием водорода описывается в рамках модели адсорбции атомов водорода на поверхности полупроводника. Установлено, что время отклика структур уменьшается с увеличением концентрации водорода в газовой смеси.

Авторы выражают благодарность С.В. Пономареву за выращивание эпитаксиальных слоев твердых растворов и В.П. Гермогенову за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, С.В. Слободчиков. ЖТФ, **63**, вып. 2, 185 (1993).
- [2] В.И. Гаман, П.Н. Дробот, М.О. Дученко, В.М. Калыгина. Поверхность, № 11, 64 (1996).
- [3] Г.Г. Ковалевская, Л. Кратена, М.М. Мередов, А.М. Маринова, С.В. Слободчиков. Письма ЖТФ, **15**, вып. 12, 55 (1989).
- [4] M. Yousuf, V. Kuliyeu, V. Lalevic, T.L. Poteat. Sol. St. Electron., **25**, 753 (1982).
- [5] С.М. Слободчиков, Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов. ФТП, **28**, 1155 (1994).
- [6] С.В. Тихов, В.П. Лесников, В.В. Подольский, М.В. Шилова. ЖТФ, **65**, вып. 11, 120 (1995).
- [7] В.И. Гаман, М.О. Дученко, В.М. Калыгина. Изв. вузов. Физика, № 1, 69 (1998).
- [8] J.S. Escher, L.W. James, R. Sankaran, G.A. Antypas, R.L. Moon, R.L. Bell. J. Vac. Sci. Technol., **13**, 874 (1976).
- [9] С.В. Слободчиков, Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, А.В. Пенцов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов. Письма ЖТФ, **17**, вып. 15, 1 (1991).
- [10] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1, гл. 5.
- [11] В.Г. Божков, В.А. Кагадей, Н.А. Торхов. Изв. вузов. Физика, № 8, 115 (1997).
- [12] В. Литовченко. Полупроводниковая техника и микроэлектроника, № 9, 92 (1972).
- [13] Р. Бэррер. *Диффузия в твердых телах* (М., ИЛ, 1948) гл. 5, с. 246.

Редактор Т.А. Полянская

## The influence of hydrogen on current-voltage characteristics of Pd/p-InGaAsP and Pd/n-InGaAs barrier structures

V.P. Voronkov, L.S. Khludkova

Siberian Physicotechnical Institute,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** The influence of hydrogen on current-voltage characteristics of palladium-semiconductor barrier structures based on solid solutions  $\text{In}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{As}_{0.17}\text{P}_{0.83}$  and  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  has been studied. The kinetics of change in the structure current on exposure to hydrogen was investigated. Structure response time has been shown to decrease with the increase in hydrogen concentration in gas mixture. Data obtained are discussed in the framework of hydrogen atoms adsorption on the semiconductor surface.