

06;11;12

Диодные структуры $n(p)$ -InP- n -In₂O₃-P₂O₅-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 -In₂O₃ и P₂O₅. Показано, что при импульсном действии водяного пара фотоэдс структур изменяется на 60–400%, а при действии H₂ может изменяться на 1.5–2 порядка.

Структуры $n(p)$ -InP- n -In₂O₃-P₂O₅-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 H₂SO₄+H₂O₂+H₂O (1 min), далее проводилась полировка в травителе Br (5%)+CH₃COOH (95%) и снова упомянутые выше операции очистки. На втором этапе проводилось электрохимическое осаждение Pd из электролита, в

состав которого входили 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 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 Ag/Zn .

Из литературных данных [4–6] следует, что важными компонентами промежуточного слоя между 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 P_2O_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 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 λ_{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, P_2O_5 является сильным поглотителем водяных паров и это должно привести к изменению свойств окисла и, что очень важно,

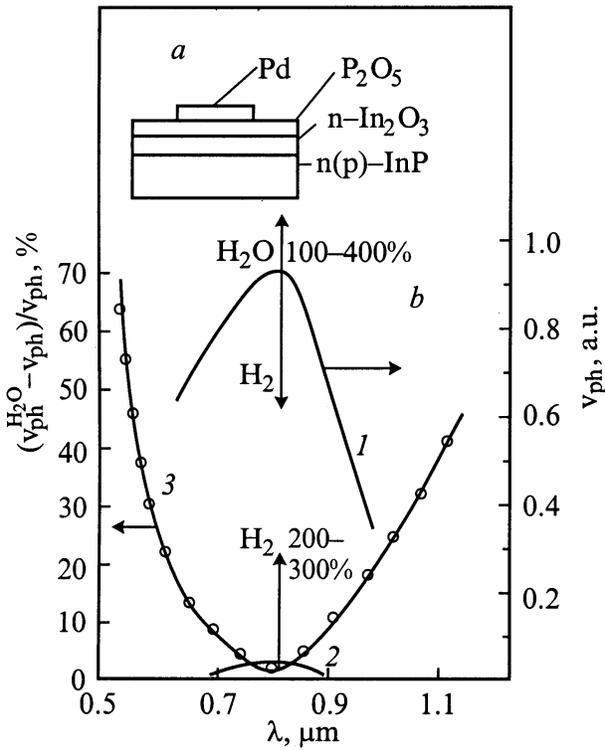


Рис. 1. *a* — технологическая схема диодной структуры; часть *b*: *1* — спектральная кривая фотоэдс, *2* — спектральная кривая структуры $n\text{-InP-n-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Pd}$ после запуска 0.5 рт H_2 , *3* — рост фотоэдс (в %) при импульсном действии водяного пара в зависимости 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 фотоэдс обусловлен в основном ростом I_{ph} , т.е. изменением характеристик неравновесных неосновных носителей тока. Фототок с учетом промежуточного слоя P_2O_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 -In₂O₃-P₂O₅; $\sigma_{n,p}$ — сечения захвата неосновных носителей; $b_{n,p}$ — туннельные коэффициенты; $\chi_{n,p}$ — высота барьера полупроводник-изолятор; δ — толщина окисла P₂O₅. При поглощении водяных паров, вероятно, нельзя ожидать заметного изменения коэффициента прозрачности $b_{n,p}\chi_{n,p}^{1/2}\delta$ окисла P₂O₅. 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 -In₂O₃-P₂O₅. 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 H₂O со связанными состояниями гетерограницы. По некоторым данным [8] при адсорбции H₂O на поверхности InP в основном не наблюдается диссоциации молекул H₂O, хотя некоторая частичная не исключается. Известно, что поглощение воды ухудшает характеристики P₂O₅ как изолятора, приводя, в частности, к увеличению проводимости. С учетом этих факторов, можно предположить, что молекулярное поглощение H₂O приводит к "разрыхлению" решетки окисла и образованию новых "дефектных" состояний на гетерогранице и в объеме P₂O₅. 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.

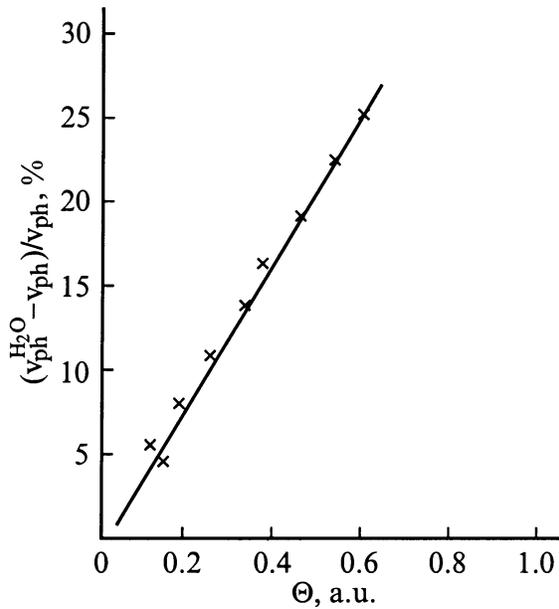


Рис. 2. Изменение фотоэдс (в %) в зависимости от концентрации водяного пара, структура $p\text{-InP}-n\text{-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Pd}$.

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

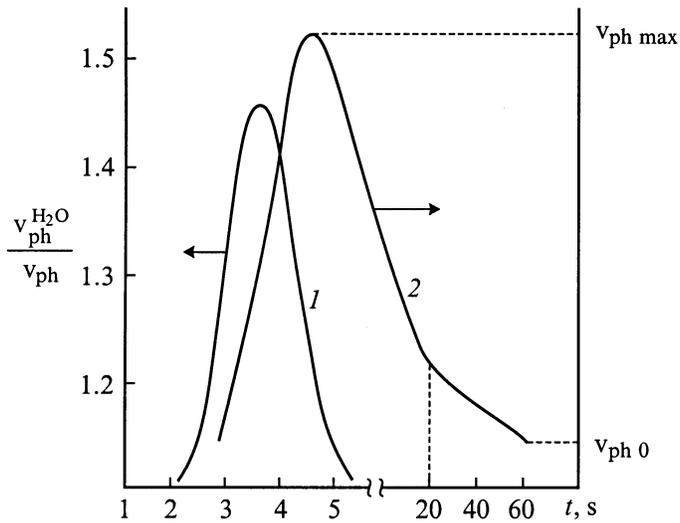


Рис. 3. Импульсы фотоэдс, регистрирующие "импульсы" водяного пара: 1 — структура на основе $p\text{-InP}$, 2 — структура на основе $n\text{-InP}$.

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.