Фотоэдс и фототок в структурах Pd-оксид-InP в атмосфере водорода

© А.Н. Именков⁺, Е.А. Гребенщикова⁺, В.А. Шутаев^{+*}, А.М. Оспенников[‡], В.В. Шерстнёв⁺, Ю.П. Яковлев⁺

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Российский институт радионавигации и времени,

191124 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: eagr.iropt7@mail.ioffe.ru

(Получена 22 декабря 2015 г. Принята к печати 28 декабря 2015 г.)

Созданы структуры Pd-оксид-InP (МОП) и исследованы их электрофизические и фотоэлектрические свойства в атмосфере водорода. Установлено, что при импульсном воздействии водородом на структуру с палладиевым слоем, освещаемым светодиодом (длина волны $\lambda = 0.9$ мкм), наблюдается уменьшение фотоэдс структуры и сильное увеличение фототока в цепи. Рассмотрены кинетика и механизм изменения фотоэдс и фототока. Предполагается, что фотоэдс уменьшается из-за ионизации атомов водорода в слое Pd, а фототок возрастает вследствие термоэлектронной эмиссии неравновесных электронов из слоя Pd в полупроводник. На основе результатов исследований разработан чувствительный элемент для оптоэлектронного сенсора водорода.

1. Введение

Структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) представляют интерес как для фундаментальных исследований поверхности полупроводников, так и для решения прикладных задач [1,2]. В настоящее время в связи с развитием водородной энергетики МДП структуры с оксидами металлов или SiO₂ в качестве диэлектрика находят широкое применение в газосенсорных структурах [3,4]. Существенным недостатком таких приборов является необходимость нагрева чувствительного элемента до 200-400°С.

Для работы при комнатной температуре используются сенсоры водорода с палладиевым слоем [5-7]. Быстродействие этих сенсоров значительно выше. Адсорбция молекул водорода на поверхности палладиевого слоя приводит к изменению тока через канал полевого транзистора или через диод Шоттки. Основным методом обнаружения водорода с помощью таких детекторов является регистрация изменений электрических параметров (тока, емкости, сопротивления) в присутствии водорода [8,9]. Однако эксперименты по изучению фотоэлектрических свойств гетероструктур на основе полупроводников А^{III}В^V и диодов Шоттки с палладиевым слоем в атмосфере водородсодержащих газов показали, что регистрация водорода по изменению фотоэлектрических свойств может иметь преимущества перед способами регистрации по изменению электрических свойств [10-12].

Ранее [13] нами были рассмотрены электрические свойства структур металл-оксид-полупроводник (МОП) Рd/анодный оксид/InP.

Цель настоящей работы — изучение кинетики фототока и фотоэдс в атмосфере водорода в МОП структуре

Pd/оксид/*n*-InP, предназначенной для использования в оптоэлектронном сенсоре водорода.

2. Эксперимент

МОП структура на основе InP ориентации (100) изображена схематично на рис. 1, а. На подложке n-InP (концентрация электронов $n = 2 \cdot 10^{16} \, \mathrm{cm}^{-3}$) был выращен методом электрохимического окисления оксидный слой, толщина которого в различных экспериментах варьировалась в пределах 200-1000 Å. В качестве контактного металла был выбран Pd из-за высокой растворимости и большого коэффициента диффузии водорода в нем [14]. Слой Pd толщиной *d* = 250–400 Å наносился на поверхность оксида InP методом термического вакуумного напыления. На полупроводниковую подложку InP с оксидным и палладиевым слоями методом термовакуумного напыления наносился контактный слой Аи в форме креста, чтобы обеспечить равномерное растекание тока по поверхности (рис. 1, b). На обратной стороне подложки InP располагался омический контакт Cr/AuGe/Au.

Чипы МОП структуры площадью 1 мм² монтировались на кристаллодержателе TO-18 (рис. 1, *b*). Исследование вольт-амперных характеристик (BAX) диодов, помещенных в криостат, проводилось с помощью источника/измерителя KEITLEY-2600A (Keithley Instruments, Inc.) с выводом данных на компьютер. Связь с устройством осуществлялась посредством программного обеспечения Test Script Builder и специально созданного для наших исследований машинного кода. Команды, посылаемые на устройство, включали в себя требуемое количество шагов (200) и минимальные и максимальные токи (от $-1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ A).





Рис. 1. Схематическое изображение структуры металлоксид-полупроводник для сенсора водорода (a), фото чипа сенсорного элемента с палладиевым слоем и омическим контактом в форме креста (b).

Для измерения фотоэдс и фототока применялся усилитель постоянного тока, входное сопротивление которого переключалось с величины 1 Ом при измерении фототока до величины 1 МОм при измерении фотоэдс. В нашем эксперименте был заземлен омический контакт к InP. Исследуемые структуры освещались светодиодом (длина волны излучения $\lambda = 0.9$ мкм) со стороны слоя Pd. Использовалась смесь водорода с воздухом (3%).

3. Исследование вольт-амперных характеристик

Вольт-амперные характеристики были исследованы в широком интервале температур (T) от 90 до 306 К. Из рис. 2 видно, что ВАХ имеют диодный характер.

Зависимость тока (I) от напряжения можно выразить формулой

$$I = I_s (e^{qV/\beta kT} - 1), (1)$$

где I_s — ток насыщения, V — приложенное напряжение, q — заряд электрона, kT — квант тепловой энергии, β — фактор идеальности, определяемый из измерений

ВАХ при различных температурах (рис. 3) по формуле

$$\beta = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)}.$$
 (2)

Фактор идеальности β при токах до 2–3 порядков тока насыщения I_s (1–100 мкА) имеет величину в пределах 1.02–1.1, как должно быть при термоэмиссионных и диффузионных механизмах протекания тока. При увеличении тока β стремится к 2. Это увеличение можно объяснить сосредоточением тока под контактом. Механизм протекания тока через МОП переход остается прежним, т. е. как при малых токах.

В интервале температур T = 90-170 К фактор β оказывается существенно > 1 при всех токах, что объясня-



Рис. 2. Вольт-амперные характеристики (прямые ветви) чувствительных к водороду структур Рd/оксид/InP с различными толщинами оксида δ , Å: I - 0 (без оксида), 2 - 500, 3 - 1000.



Рис. 3. Зависимость тока насыщения I_s (A) от температуры для структуры Pd/оксид/InP. Образец 93#3, толщина слоя оксида $\delta = 500$ Å.

ется большой ролью туннельного эффекта в протекании тока при низких температурах.

При температурах T = 170 - 306 K была определена эффективная высота барьера по формуле, соответствующей термоэлектронной эмиссии Бете:

$$\varphi_B = -\frac{d(\ln I_s)}{d(q/kT)} - \frac{2kT}{q}.$$
(3)

Зависимость $\ln I_s$ от q/kT была линейной. При толщинах слоя оксида $\delta \leq 500$ Å величина φ_B составила 0.5–0.6 В, а при бо́льших толщинах была меньше из-за падения потенциала на слое оксида. Рассчитанные значения I_s по теории Бете при экспериментально определенных φ_B для толщины оксида 500 Å оказались близкими к наблюдавшимся.

Исследование фотоэлектрических свойств

Для созданных фотодиодов измерялись фотоэдс и фототок без водорода и в атмосфере водорода. Ионизацию молекул водорода стимулируют как тепловое излучение, так и излучение светодиода ($\lambda \approx 0.9$ мкм).

При освещении структуры со стороны палладиевого слоя молекулы водорода, адсорбированные на поверхности металлического Pd, частично распадаются на атомы, которые затем абсорбируются в слое Pd и ионизуются:

$$H_2 \rightarrow H + H \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$$
.

Благодаря большому коэффициенту диффузии [14] водород быстро (за доли секунды) распространяется по всему слою палладия. Освободившиеся электроны повышают уровень Ферми в слое Pd и вносят вклад в фототок и в фотоэдс (рис. 4).

На рис. 4 можно видеть кинетические изменения фотоэдс (напряжения холостого хода V_{oc}) и фототока (тока короткого замыкания I_{sc}) в присутствии водорода. Фототок измерялся через сутки после измерения фотоэдс для дегазации объекта исследований.

После включения светодиода ($\lambda \approx 0.9$ мкм) фотоэдс появляется в течение долей секунды и остается почти неизменной до поступления водорода. После импульсного воздействия водородом с длительностью в 3 с наблюдается резкое падение фотоэдс и затем начинается медленное ее возвращение к исходному уровню (в течение 1 ч). Понижение величины фотоэдс объясняется, по нашему мнению, тем, что при освещении резко возрастает диссоциация молекул водорода на атомы, которые затем ионизуются с образованием электронов и протонов. Появление свободных электронов повышает уровень Ферми в палладии, что можно интерпретировать как понижение работы выхода палладия. Если величину фотоэдс V_{oc} в отсутствие водорода связать с фототоком I_{sc} и током насыщения I_s формулой

$$V_{oc} = \frac{\beta kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1 \right), \tag{4}$$



Рис. 4. Кинетические изменения фотоэдс V_{oc} и фототока I_{sc} под воздействием водорода и излучения светодиода ($\lambda = 0.9$ мкм, ток 10 мА) на структуру Рd/оксид/InP. Образец 89#10, толщина слоя оксида $\delta = 1000$ Å.

то фотоэдс в атмосфере водорода можно выразить формулой

$$V_{ocH_2} = \frac{\beta kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_s} e^{-\Delta/kT} + 1 \right), \tag{5}$$

где Δ — повышение уровня Ферми в слое палладия, приводящее к увеличению тока насыщения. Фактор идеальности β в формулах (4) и (5) близок к 1, так как фототок распределяется равномерно по площади структуры. Из формулы (5) видно, что с увеличением Δ фотоэдс должна падать, стремясь к нулю при $\Delta \gg kT$, как реально и осуществляется.

Фототок, напротив, резко возрастает после импульсной подачи водорода, если не обращать внимания на начальное короткое его уменьшение. Затем величина фототока понижается до исходного уровня с постоянной времени ~ 10 с.

Теперь вернемся снова к моменту подачи водорода на наш сенсор. На рис. 4 можно наблюдать незначительное уменьшение фототока с последующим резким возрастанием. Упомянутое начальное кратковременное уменьшение фототока можно объяснить поглощением части излучения светодиода молекулами водорода при диссоциации на электрически нейтральные атомы. Если палладиевый слой совсем не содержал водорода до его импульсной подачи, то кратковременное падение фототока достигает 70% первоначальной величины. Это показывает, что длина поглощения излучения меньше толщины слоя палладия. Ионизация атомов водорода уже дает вклад в фототок за счет эмиссии фотоэлектронов. При этом подвижные электроны перемещаются в слое Pd к слою полупроводника быстрее, чем менее подвижные ядра водорода (протоны). Надо отметить, что прирост фототока при подаче водорода может превосходить величину фототока, наблюдающуюся в отсутствие водорода. Можно предположить, что прирост тока происходит за счет генерации фототока в слое палладия, так как генерация фототока в полупроводнике уменьшается из-за поглощения части света в слое Pd, содержащем водород.

Таким образом, первоначальная подача водорода на исследуемую структуру может приводить к появлению остаточных явлений в структуре за счет скопления в слое Pd атомов водорода в высокой концентрации. Эти ионизованные атомы могут оказывать существенное влияние на фотоэдс и фототок структуры при последующих поступлениях водорода. При ионизации атомов водорода могут генерироваться фототок в режиме короткого замыкания и фотоэдс в режиме разомкнутой цепи. Оценки показывают, что фототок может превышать по амплитуде фототок, генерированный в полупроводнике, хотя фотоэдс Дембера [15] в слое Pd весьма мала (~ 1 мВ) из-за большой проводимости Pd (10⁵ Oм⁻¹ · см⁻¹).

Из рис. 5 видно, что подача серии коротких импульсов водорода (≤ 1 с) вызывает ступенчатое падение фотоэдс. Включение светодиода (СД)на 180-й секунде дало значительно меньшую величину фотоэдс (в 5 раз), чем первоначальное включение, когда в структуре отсутствовал водород. Это объясняется длительным присутствием ионизованных атомов водорода в структуре в режиме разомкнутой цепи.

На рис. 6 показана реакция на свет и водород сенсорного элемента, включенного в режиме фототока. При включении СД появляется фототок (2.4 мкА), при выключении СД ток исчезает. Затем в течение 2 с



Рис. 5. Кинетика фотоэдс структуры Pd/оксид/InP, образец 89#14 с толщиной слоя оксида $\delta = 1000$ Å, при импульсном воздействии водородом и излучением светодиода ($\lambda = 0.9$ мкм, ток 15 мА)

Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 7



Рис. 6. Кинетика фототока структуры Pd/оксид/InP, образец 89#14 с толщиной слоя оксида $\delta = 1000$ Å, при импульсном воздействии водородом и излучением светодиода ($\lambda = 0.9$ мкм, ток 15 мА).

провели импульсную подачу водорода. В результате появился небольшой фототок (~0.3 мкА), т.е. в отсутствие света ($\lambda = 0.9$ мкм) диссоциация и ионизация водорода произошли за счет теплового излучения. При следующем включении СД наблюдалось увеличение фототока за счет его генерации в полупроводнике. Затем при включенном СД и импульсно поданном на сенсорный элемент водороде наблюдали резкое возрастание фототока (до 4.3 мкА), далее фототок плавно спадал. Последующее включение водорода на спаде увеличило ток до 12 мкА. Из этого эксперимента следует, что ток сенсора генерируется не только за счет освещения полупроводника InP светодиодом ($\lambda = 0.9$ мкм), но и за счет генерации носителей в слое Pd, содержащем водород. Чувствительность к водороду значительно больше при наличии светодиодного освещения, чем без него.

Полученные из эксперимента фотоэлектрические параметры сенсорных элементов в зависимости от толщины оксидного слоя сведены в таблицу. Из таблицы видно, что фотоэлектрические параметры структуры в отсутствие водорода зависят от толщины диэлектрика δ. Ток насыщения *I*_s уменьшается в 250 раз при увеличении толщины слоя оксида до 1000 А. Это обеспечивает повышение рабочей температуры и снижение шумов. Фототок I_{sc} и квантовая фоточувствительность η при этом уменьшаются менее чем в 2 раза. Зато фотоэдс Voc возрастает в 40 раз, что также обеспечивает высокие рабочие температуры. Отметим, что фототок увеличивается в несколько раз при включении водорода на время > 1 с. Постоянная спада фототока τ уменьшается в 2 раза, что повышает быстродействие сенсора водорода. Появление водорода (на 4 с) приводит к увеличению

Номер образца	94#1	93#6	89#19
Толщина оксидного слоя <i>δ</i> , Å	(без оксида)	500	1000
Ток насыщения <i>I</i> _s , мкА	250	100	1
Фототок при токе СД 30 мА <i>Isc</i> , мкА	21	28	13
Квантовая эффективность η , %	14.5	19.3	9
Фотоэдс (напряжение холостого хода) V_{oc} , мВ	2.4	8.3	93
Контактный потенциал (высота барьера) φ_B , В	0.51	0.55	0.21
Фототок при токе СД 30 мА и включении H_2 на 2 с $I_{sc H_2}$, мкА	48	105	44
Постоянная времени спада фототока $ au$, с	20	25	10
	-		

Зависимость фотоэлектрических парамеров сенсорных элементов от толщины оксидного слоя

фототока в 3-4 раза. Далее фототок плавно спадает с постоянной времени $\tau = 10-25$ с, а не за доли секунды, как в отсутствие водорода, когда фототок генерируется в полупроводнике. Можно предположить, что в слое палладия тоже генерируется фототок.

Рассмотрим возможность генерации фототока и фотоэдс в слое Pd. Можно считать, что атомы водорода ведут себя подобно донорной примеси в полупроводнике, так как при их ионизации возникают носители заряда электроны и протоны, способные к диффузии, дрейфу и эмиссии.

Обратим внимание на то, что толщина слоя Pd $(d \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ см})$ очень мала, а коэффициент диффузии водорода *D* весьма велик $(4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{c}^{-1})$. Из-за этого время распределения водорода по слою Pd $t_d \approx d^2/8D = 3 \cdot 10^{-6} \text{ c}$ (см. [14]) существенно меньше постоянной времени спада фототока $\tau \approx 20 \text{ c}$, характеризующей время жизни неравновесных электронов и протонов. Поэтому координатное распределение электронов и протонов устанавливается в слое за несколько микросекунд. Длина свободного пробега электронов *l* (в см) определяется в основном их подвижностью μ_n [16], $l \approx 5 \cdot 10^{-9} \mu_n$ (*l* в см, μ_n в см²/В · c) и составляет в слое Pd $5 \cdot 10^{-6}$ см, что больше толщины этого слоя, а в полупроводнике $l \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см, что больше ширины слоя объемного заряда $W \approx 1.8 \cdot 10^{-5}$ см и существенно больше толщины промежуточного оксидного слоя.

В результате протекание тока в слое Pd определяется термоэлектронной эмиссией электронов. Эмиссия происходит в основном в полупроводник через потенциальный барьер высотой ~ 0.5 В, а не в атмосферу через барьер высотой ~ 5 В. Длина свободного пробега протонов (~ 15 Å) существенно меньше толщины слоя Pd (~ 300 Å). Поэтому перемещение протонов определяется амбиполярной диффузией и в слое Pd появляется фотоэдс Дембера, смещающая потенциальный барьер МОП структуры в обратном направлении с соответствующим уменьшением эмиссии электронов из полупроводника в металл. Уменьшение этой эмиссии восполняется током отрицательной обратной связи усилителя, который регистрируется как фототок.

На основе проведенных исследований был разработан опытный сенсорный модуль для регистрации водорода при комнатной температуре, включающий оптопару (светодиодный излучатель и фоточувствительную структуру Pd/оксид/*n*-InP). При испытаниях модуля обнаружена его селективность по отношению к водороду. Преимуществами такого сенсорного модуля являются быстродействие, высокая чувствительность, низкое энергопотребление и селективность к водороду.

5. Заключение

Таким образом, получены следующие результаты.

 Созданы и исследованы фотодиоды на основе структуры Pd/оксид/InP.

 Изучены их электрофизические и фотоэлектрические свойства.

 Обнаружено уменьшение тока насыщения в 250 раз при увеличении толщины оксидного слоя до 1000 Å.

— Обнаружено резкое увеличение фототока (с временем отклика ~ 1 с) при импульсном воздействии водородом на созданный чувствительный элемент с палладиевым слоем и последующее спадание (с константой времени восстановления сигнала ~ 10 с) после окончания воздействия. Фотоэдс, напротив, падает при импульсном воздействии водородом, а затем медленно возвращается к исходной величине с постоянной времени восстановления сигнала ~ 1 ч.

 Обнаружена генерация фототока в слое Pd при воздействии водородом и освещении светодиодом.

 Установлено, что в режиме фототока сохраняется хорошая чувствительность к повторным подачам водорода, тогда как в режиме фотоэдс чувствительность к повторным подачам меньше, чем в первой подаче водорода.

Авторы выражают благодарность Н.Д. Ильинской и О.Ю. Серебренниковой за полезные консультации и помощь в подготовке структур, а также Е.В. Куницыной за полезные обсуждения работы.

Список литературы

- [1] S. Chand, S. Bala. Physica B, 390, 179 (2007).
- [2] K. Ito. Surf. Sci., 86, 345 (1979).
- [3] Solid State Gas Sensors, ed. by P.T. Moseley, B.C. Tofield (Bristol–Philadelphia, Hilger, 1987) p. 51.

- [4] J. Grym, O. Procjázkova, R. Yatskiv, K. Piksov'a. Nanoscale Res. Lett., 6, 392 (2011). DOI:10.1186/1556-276X-6-392 (2011)
- [5] V.M. Aroutiounian. Альтернативная энергетика и экология, 3 (23), 21 (2005).
- [6] V.M. Arutyunian. ISJAEE, N 3, 33 (2007).
- [7] H.I. Chen, Y.I. Chou, C.Y. Chu. Sensors Actuators B, 85, 10 (2002).
- [8] M.C. Steele, L.W. Hile, B.A. Maclver. J. Appl. Phys., 47 (6), 2537 (1976).
- [9] A. Trinchi, S. Kandasamy, W. Wlodarski. Sensor Actuators B, 133, 705 (2008).
- [10] Г.Г. Ковалевская, А.М. Маринова, С.В. Слободчиков. ЖТФ, 59 (11), 155 (1989).
- [11] Х.М. Салихов, Н.Д. Стоянов. Альтернативная энергетика и экология, № 10, 15 (2009).
- [12] С.В. Тихов, Е.Л. Шоболов, В.В. Подольский, С.Б. Левичев. ЖТФ, 73 (2), 87 (2003).
- [13] Е.А. Гребенщикова, В.В. Евстропов, Н.Д. Ильинская, Ю.С. Мельников, О.Ю. Серебренникова, В.Г. Сидоров, В.В. Шерстнёв, Ю.П. Яковлев. ФТП, 49 (3), 376 (2015).
- [14] В. Зайт. Диффузия в металлах (М., Изд-во иностр. лит., 1958).
- [15] H. Dember. Zs. Phys., **32**, 554; 856 (1931).
- [16] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников (М., Наука, 1977).

Редактор Л.В. Шаронова

Photovoltage and photocurrent in the Pd–oxide–InP structures in hydrogen medium

A.N. Imenkov⁺, E.A. Grebenshchikova⁺, V.A. Shutaev^{+*}, A.M. Ospennikov[‡], V.V. Sherstnev⁺, Yu.P. Yakovlev⁺

⁺ loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
* Peter the Great St. Petersburg State
Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia
[‡] Russian Institute of Radionavigation and Time (OJSC "RIRT"),
191124 St. Petersburg, Russia

Abstract The Pd-oxide-InP structures were created. Electrophysical and photoelectrical properties of these MOS structures in hydrogen medium were studied. It was found that decrease of photovoltage and strong increase of photocurrent were observed for the MOS structure with Pd layer illuminated by LED (wavelength $\lambda = 0.9 \,\mu$ m) under hydrogen pulse exposure. The kinetics of these processes and the mechanism of photovoltage and photocurrent changing were studied. We suggest that photovoltage is decreasing due to ionization of the hydrogen atoms in the Pd layer. At the same time, photocurrent increase resulted from the thermal electron emission of the nonequilibrium electrons from the Pd layer to the semiconductor. As a result, the sensitive element for a hydrogen sensor was developed.