

Влияние водорода на свойства диодных структур с квантовыми ямами Pd/GaAs/InGaAs

© И.А. Карпович[¶], С.В. Тихов, Е.Л. Шоболов, Б.Н. Звонков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 26 ноября 2001 г. Принята к печати 26 ноября 2001 г.)

Исследовано влияние водорода на фотоэлектрические свойства и фотолюминесценцию диодных структур с квантовыми ямами Pd/GaAs/InGaAs. Выяснено влияние толщины анодного окисла GaAs на характеристики этих структур, и определена его оптимальная толщина для водородных сенсоров. Установлено существенное влияние металлических мостиков в тонких слоях окисла на вольт-амперные характеристики структур. Показано, что квантовые ямы повышают чувствительность структур к водороду. С использованием квантовых ям как индикаторов дефектов обнаружено и исследовано образование дефектов при нанесении Pd-электрода на естественную и окисленную поверхность GaAs. Установлена возможность пассивации дефектов в квантовых ямах диодных структур путем введения атомарного водорода через Pd-электрод при обработке структур в атмосфере молекулярного водорода.

1. Введение

Диодные структуры на основе Si, GaAs и некоторых других полупроводников с выпрямляющим Pd-контактом, который обладает высокой каталитической активностью, привлекают к себе внимание в связи с возможностью создания на их основе высокочувствительных и быстрореагирующих водородных сенсоров [1–4]. Известно, что для проявления сенсорных свойств этих структур необходимо наличие между Pd и полупроводником тонкого диэлектрического слоя, в качестве которого обычно используется собственный окисел полупроводника. Предполагается, что он предотвращает химическое взаимодействие Pd с полупроводником, при котором образуется сплав или соединение Pd, не обладающее каталитическими свойствами. Механизм прохождения тока в диодах с туннельно-прозрачным слоем окисла (в МОП диодах) изучался в ряде работ [5–7].

Представляет интерес исследование действия водорода на диодные структуры Pd/GaAs с встроенными в приконтактной области GaAs напряженными квантовыми ямами (КЯ) InGaAs, в частности изучение сенсорных свойств таких структур и явления пассивации дефектов в них атомарным водородом. Напряженный слой КЯ создает для мигрирующих дефектов и примесей потенциальный барьер, если их проникновение в материал КЯ увеличивает упругие напряжения в ней, или потенциальную яму в противоположном случае. В [8] показано, что встроенные вблизи поверхности КЯ InGaAs препятствуют диффузии водорода и дефектов в объем GaAs и могут сильно влиять на пространственное распределение и природу образующихся водородо-дефектных комплексов и, следовательно, на электронные свойства структур. Этот эффект может быть использован для улучшения сенсорных характеристик таких структур, в частности для повышения их чувствительности к водороду. Кроме того, квантовые ямы можно использовать в качестве зондов — детекторов дефектов [9] для выяснения характера взаимодействия Pd с GaAs.

Эффект пассивации дефектов и примесей атомарным водородом широко исследовался в однородных полупроводниках (см., например, обзор [10]) и в последнее время изучается в квантово-размерных структурах [8,11–13]. При традиционном способе введения атомарного водорода в полупроводниковые структуры из водородной плазмы газового разряда трудно избежать сопутствующего гидрогенизации процесса генерации дефектов на поверхности. В связи с этим представляет интерес выяснение возможности бездефектного введения атомарного водорода в GaAs из атмосферы молекулярного водорода с использованием каталитических свойств Pd-электрода.

Цель данной работы — исследование влияния водорода на свойства диодных структур Pd/GaAs со слоем анодного окисла на поверхности GaAs и встроенными в приповерхностной области GaAs квантовыми ямами InGaAs: фотоэлектронные характеристики структур, их чувствительность к водороду, явления дефектообразования и водородной пассивации дефектов в этих структурах.

2. Методика эксперимента

Гетероструктуры с КЯ GaAs/InGaAs выращивались методом газовой эпитаксии при атмосферном давлении с использованием металлорганических соединений In, Ga и арсина (метод МОСГЭ) на подложках (100) *n*-GaAs с концентрацией электронов $n_0 \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Три КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \approx 0.2$), ширина которых уменьшалась при удалении от поверхности и составляла $\sim 10, 5$ и 3 нм для 1-й, 2-й и 3-й КЯ соответственно, встраивались в область пространственного заряда слоя *n*-GaAs. Толщина покровного и промежуточных между КЯ слоев GaAs составляла $\sim 30 \text{ нм}$, всего эпитаксиального слоя — 0.6 мкм . Покровный слой GaAs перед нанесением Pd обычно подвергался анодному окислению в 3%-м растворе винной кислоты с этиленгликолем (1 : 1) на глубину от 2 до 14 нм. Полупрозрачный Pd-электрод с номинальной толщиной 20 нм наносился на структуру

[¶] E-mail: fdp@phys.unn.ru

при температуре 100°C методом термического испарения в вакууме.

Влияние водорода на характеристики структур изучалось в условиях работы газового сенсора или в обычных условиях после термообработки в водороде. В первом случае исследовалось влияние на характеристики структур при температуре $T = 100^\circ\text{C}$ воздушно-аргоновой смеси с объемной концентрацией водорода C_{H} от 0.2 до 4%. Во втором случае исследовался при комнатной температуре остаточный эффект кратковременного отжига структур в водороде при атмосферном давлении.

Измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур $I(V)$, фотоэдс в режиме разомкнутой цепи V_{ph} , фототок короткого замыкания I_{ph} , спектры фотолуминесценции $I_{\text{PL}}(h\nu)$. Измерения спектров фотолуминесценции (ФЛ) проводились при 77 К.

3. Результаты и обсуждение

В полученных диодных структурах высота барьера на контакте Pd/GaAs составляла $\phi_0 = 0.8\text{--}0.9\text{ эВ}$ и коэффициент идеальности прямой ветви ВАХ ($I \propto \exp(qV/mkT)$) $m = 1.01$. Однако после прогрева при 100°C величина ϕ_0 уменьшалась на 0.1 эВ, а коэффициент m возрастал до 1.07, и при последующих измерениях эти величины практически не изменялись. Обдувание диодных структур водородсодержащей газовой смесью при 100°C приводило к уменьшению высоты барьера, что проявлялось в сдвиге прямой ветви ВАХ при заданном значении тока в сторону меньших напряжений смещения на величину ΔV_I и к уменьшению фотоэдс на величину ΔV_{ph} . Эти величины использовались в качестве характеристик соответственно токовой и вольтовой чувствительности структур к водороду.

3.1. Влияние толщины анодного оксида на характеристики структур

Вопрос о влиянии толщины анодного оксида $d_{\text{ок}}$ на характеристики структур представляет интерес в связи с важной ролью диэлектрического слоя в работе газовых сенсоров. В литературе отсутствуют соответствующие данные для исследованного в данной работе типа МОП структур.

Как видно из рис. 1, при малых толщинах оксида (до 4 нм) фотоэдс увеличивается примерно в 1.5 раза с ростом $d_{\text{ок}}$ (кривая 1), что указывает на увеличение высоты барьера в GaAs при анодировании поверхности. Вероятно, это увеличение обусловлено образованием при анодировании встроенного отрицательного заряда в окисном слое [14]. Чувствительность к водороду появляется только после образования оксида (кривые 2, 3), что в основном связано с ослаблением химического взаимодействия Pd с GaAs [15].

При толщинах оксида, превышающих ~ 5 нм, происходит уменьшение чувствительности к водороду, причем токовая чувствительность (по ΔV_I) исчезает раньше и практически полностью (кривая 3), а вольтовая чувствительность уменьшается более слабо с ростом толщины

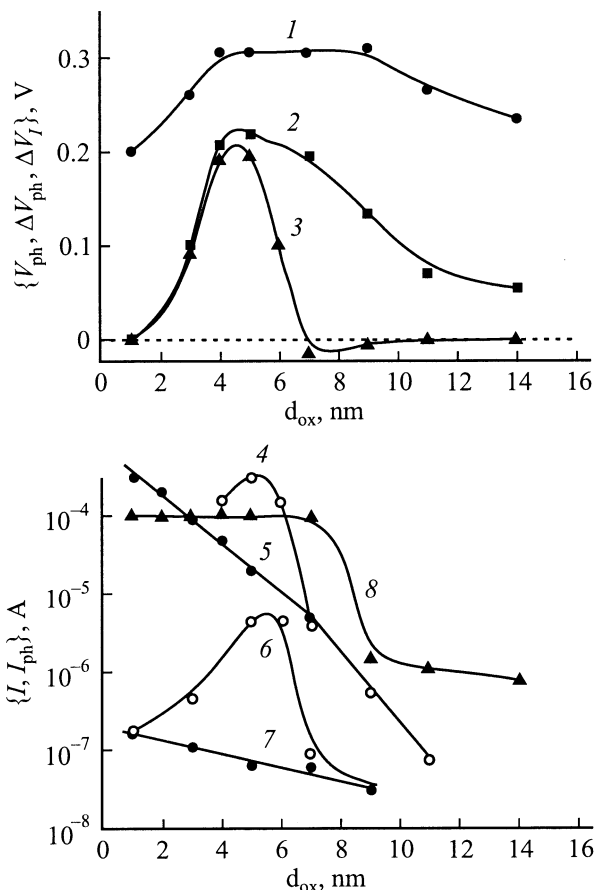


Рис. 1. Влияние толщины анодного оксида GaAs на характеристики диодной структуры: 1 — фотоэдс V_{ph} , 2 — вольтовая чувствительность к водороду ΔV_{ph} , 3 — токовая чувствительность к водороду ΔV_I , (4, 5) — прямой ток I диодной структуры в потоке водородсодержащей смеси и на воздухе соответственно, (6, 7) — обратный ток I диодной структуры в потоке водородсодержащей смеси и на воздухе соответственно, 8 — фототок короткого замыкания I_{ph} . $T = 100^\circ\text{C}$, концентрация $C_{\text{H}} = 4\%$.

оксида (кривая 2). При этом наблюдается сравнительное небольшое уменьшение фотоэдс даже при максимальных толщинах окислов. Интересно, то в некотором интервале толщин при воздействии водорода происходит даже необычное уменьшение прямого тока ($\Delta V_I < 0$). Как следует из кривых 2, 3, оптимальная толщина оксида, при которой структуры имеют максимальную чувствительность к водороду, составляет 4–5 нм.

Прямой ток экспоненциально уменьшается с ростом толщины оксида (кривая 5) с изломом при $d_{\text{ок}} \approx 7$ нм. Обратный ток значительно слабее зависит от толщины оксида (кривая 7). Качественно подобные зависимости прямого и обратного тока от толщины диэлектрика предсказывает теория туннельных МОП диодов [7]. Однако на основе этой теории не удается объяснить тот факт, что вычисленная по теории [7] из наклона этой зависимости высота энергетического барьера в окисле, через который должно происходить туннелирование, оказывается чрезвычайно малой (~ 10 мэВ)

для трапецеидального барьера, тогда как действительная высота этого барьера составляет ~ 1.6 эВ [16]. На основе туннельного механизма прохождения тока также трудно понять независимости фототока короткого замыкания от толщины окисла вплоть до толщины ~ 7 нм (кривая 8).

Мы полагаем, что относительно слабая зависимость прямого тока и независимость фототока от $d_{\text{ок}}$ обусловлены наличием в достаточно тонком окисном слое множества микроскопических металлических мостиков Pd, которые, вероятно, образуются благодаря наличию пор в этом слое. При достаточно малой номинальной толщине окисного слоя $d_{\text{ок}}$ эти мостики могут быть сквозными, но с ростом толщины все большая их часть оканчивается внутри окисного слоя. При этом эффективная толщина окисного слоя в локальных участках, через которые в основном идет ток, может быть значительно меньше номинальной толщины при ее малых значениях, что и определяет несоответствие рассчитанной высоты туннельного барьера его истинному значению. С этой точки зрения с ростом $d_{\text{ок}}$ при малых толщинах уменьшается эффективная площадь диодной структуры, причем ее изменение оказывает влияние в основном на прямой темновой ток, когда внутреннее сопротивление диодной структуры сравнительно невелико. Фотоактивная площадь диода, определяющая значение I_{ph} , при этом не меняется и практически равна геометрической площади Pd-контакта. Пока сопротивление мостиков не станет соизмеримым с внутренним сопротивлением освещенного фотоэлемента, именно они будут определять I_{ph} . В качестве подтверждения такой модели влияния толщины окисла на электрические и фотоэлектрические характеристики структур можно рассматривать тот факт, что до толщины окисла ~ 5 нм коэффициент идеальности ВАХ остается близким к единице. Известно также, что анодные окисные пленки малой толщины имеют сквозные отверстия, которые по мере увеличения толщины зарастают окислом, а отверстия превращаются в утоньшения [17].

В атмосфере, содержащей водород, происходит значительное увеличение прямого тока и еще более сильное увеличение обратного тока (кривые 4, 6). При оптимальной толщине окисла выпрямление почти исчезает, а фотоэдс уменьшается в 3 раза в области максимума кривой 2, что свидетельствует о значительном снижении высоты барьера в GaAs при действии водорода. Как известно, на поверхности GaAs происходит закрепление уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны, что приводит к образованию обедненного слоя с высотой барьера ~ 0.7 эВ, и высота почти не зависит от природы металла в диодной структуре. Согласно [4], уменьшение высоты этого барьера в водороде в основном связано с химической адсорбцией атомарного водорода на границе окисел/GaAs, при которой электроны переходят в GaAs, а протоны остаются на границе раздела и уменьшают результирующий отрицательный заряд поверхности. Эта модель удовлетворительно объясняет как механизм водородной чувствительности диодных структур, так и ее зависимость от толщины окисла. Уменьшение вольтовой чувствительности можно связать с тем, что толщина

окисла становится соизмеримой с длиной диффузии водорода в окисле, а резкое уменьшение токовой чувствительности — с перераспределением напряжения между барьером и металлическими мостиками в результате уменьшения внутреннего сопротивления диодной структуры в водороде. При $d_{\text{ок}} \approx 8$ нм металлические мостики уже практически не влияют на токоперенос и слой окисла играет роль последовательного сопротивления, ограничивающего ток структуры. Выпрямление в таком случае почти исчезает и фототок уменьшается на 2 порядка.

3.2. Влияние квантовых ям на чувствительность структур к водороду

На рис. 2 показана зависимость отклика структур с КЯ и без КЯ на напуск водорода от его концентрации. Видно, что наличие квантовых ям в приповерхностной области GaAs повышает чувствительность структур к водороду, причем эффект особенно значителен при малых толщинах окисла. Естественно объяснить повышение чувствительности к водороду тем, что напряженные КЯ, расположенные вблизи поверхности, препятствуют диффузии водорода в объем полупроводника [8], что должно увеличивать его концентрацию как в слое окисла, так и на его границе с GaAs.

Исследование кинетики воздействия водорода показало, что времена релаксации при импульсном воздействии водорода практически одинаковы для диодных структур с КЯ и без них. При напуске водорода время релаксации ~ 1 с, при выключении водорода ~ 10 с. Наблюдалось ускорение восстановительной релаксации примерно на порядок при приложении к диодной структуре отрицательного смещения, что можно связать с заменой механизма обратной диффузии на электроперенос протонов в слое окисла.

Заметим, что в режиме работы газового сенсора не было обнаружено какого-либо остаточного эффекта воздействия водорода на фотолуминесценцию из КЯ даже после охлаждения структур в потоке водородной смеси.

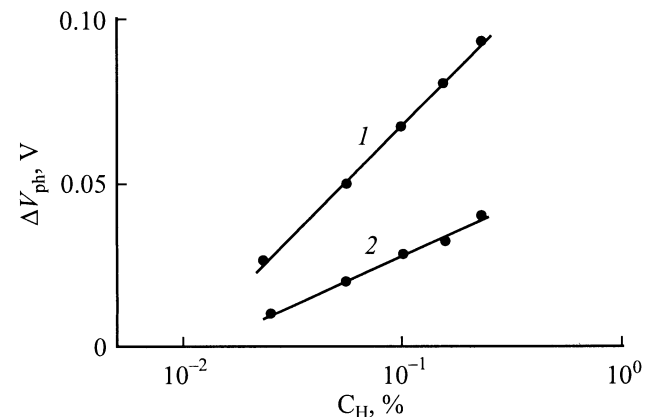


Рис. 2. Зависимость отклика на водород для структуры с квантовыми ямами (1) и без квантовых ям (2).

3.3. Дефектообразование и водородная пассивация дефектов в структурах

Фотолуминесценция в КЯ, расположенных вблизи поверхности полупроводника, очень чувствительна к процессам дефектообразования, происходящим на поверхности и связанным, в частности, с протеканием на ней химических реакций.

При анодном окислении поверхности GaAs вблизи его границы с окислом образуется дефектная область шириной ~ 10 нм [9]. Если в процессе окисления эта область достигает КЯ, то происходит сильное гашение ФЛ. В исследованных структурах с покровным слоем толщиной 20 нм при оптимальной для проявления сенсорных свойств толщине окисла ~ 5 нм (на образование слоя окисла расходуется слой GaAs толщиной $\sim 0.65d_{\text{ок}}$) практически не наблюдалось гашения ФЛ в КЯ. Однако уже при толщине окисла 12 нм происходило полное гашение ФЛ в 1-й от поверхности КЯ.

Было обнаружено, что нанесение Pd-электрода при $T = 100^\circ\text{C}$ не только на естественную поверхность GaAs, но и на анодный окисел также вызывает значительное гашение ФЛ в КЯ, расположенных под электродом (рис. 3). О том, что это явление не связано с оптическими свойствами электрода и с увеличением скорости поверхностной рекомбинации на границе окисел/GaAs, свидетельствует тот факт, что эффект гашения ФЛ уменьшался для более удаленных от поверхности КЯ и практически не проявлялся на краевой ФЛ GaAs. Нанесение Pd, как и анодное окисление поверхности, приводит к образованию в приповерхностной области GaAs дефектов, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации, что подтверждает предположение о химической природе взаимодействия Pd с GaAs [15]. Однако возникающие при нанесении Pd первичные дефекты (возможно, вакансии в подрешетке Ga) обладают более высоким коэффициентом диффузии, чем дефекты при анодировании, и достигают по крайней мере 3-й КЯ, т. е. они проникают на глубину ~ 100 нм.

Эффект гашения ФЛ, который можно характеризовать отношением $I_{\text{PL}}/I_{\text{PL}}^0$, где I_{PL}^0 и I_{PL} — интенсивности

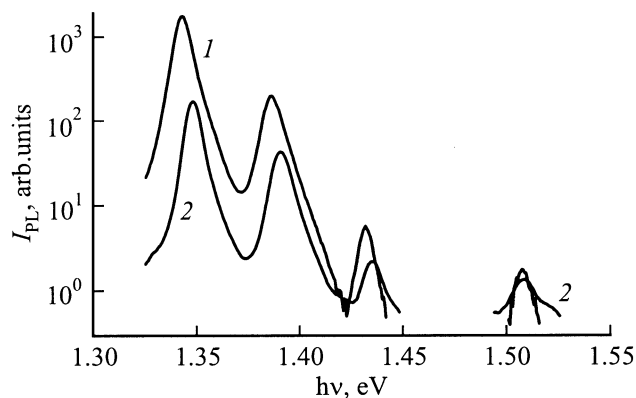


Рис. 3. Влияние нанесения Pd-электрода на спектр ФЛ диодной структуры: 1 — до нанесения Pd, 2 — после нанесения Pd.

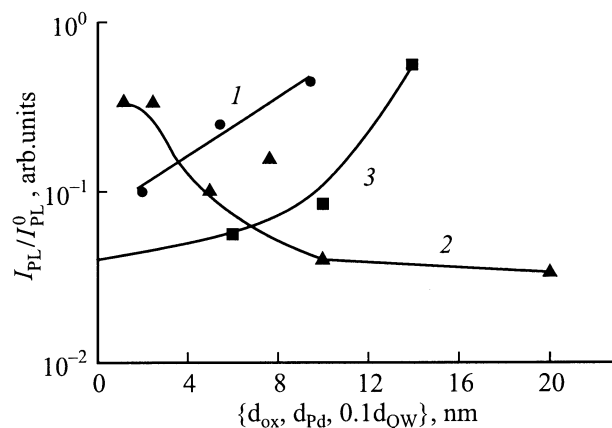


Рис. 4. Зависимость эффекта гашения ФЛ в квантовых ямах при нанесении Pd электрода от расстояния до КЯ (d_{QW}) (1), от толщины слоя Pd (d_{Pd}) (2), от толщины окисного слоя ($d_{\text{ок}}$) (3). Для кривых 2 и 3 показан эффект гашения в первой КЯ.

ФЛ до и после нанесения Pd, в 1-й КЯ увеличивается с увеличением толщины Pd (d_{Pd}), достигая насыщения при толщине ~ 10 нм (рис. 4, кривая 2), и уменьшается при увеличении толщины слоя окисла, отделяющего слой Pd от GaAs (кривая 3). Видно, что при толщине окисла 13 нм ФЛ в 1-й КЯ практически не изменяется при нанесении Pd, что, по-видимому, означает полное прекращение химического взаимодействия Pd и GaAs. С другой стороны, параметры ВАХ диодных структур с очень тонким окисным слоем свидетельствуют о том, что концентрация дефектов, возникающих при нанесении Pd, все же не очень велика и вряд ли может быть обнаружена другим, менее чувствительным, чем ФЛ в КЯ, методом.

На рис. 4 кривая 1 показывает зависимость эффекта гашения ФЛ в КЯ при нанесении Pd от расстояния до КЯ (d_{QW}), которая близка к экспоненциальной. Если исходить из естественного предположения, что зависимость отражает пространственное распределение дефектных комплексов — центров гашения, то из нее можно определить длину диффузии L_D первичных дефектов, образовавших эти комплексы. Расчет дает $L_D \approx 50$ нм, что согласуется с приведенной выше грубой оценкой.

Заметим, что сильное гашение ФЛ в 1-й КЯ наблюдалось также при нанесении на GaAs слоя никеля и не наблюдалось при нанесении золота. Поскольку постоянные решеток Pd, Ni и Au довольно близки, дефектообразование при нанесении металлов имеет в основном химическую природу.

На рис. 5 показано влияние на спектр ФЛ термообработки диодных структур в водороде при атмосферном давлении. В первой от поверхности КЯ обработка в водороде при всех температурах приводит к почти полному гашению ФЛ. Эффект увеличения ФЛ, связанный с пассивацией дефектов, наблюдается только во 2-й и 3-й КЯ, причем во 2-й КЯ после термообработки при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ интенсивность ФЛ увеличивается более чем на порядок, однако при дальнейшем повышении температуры

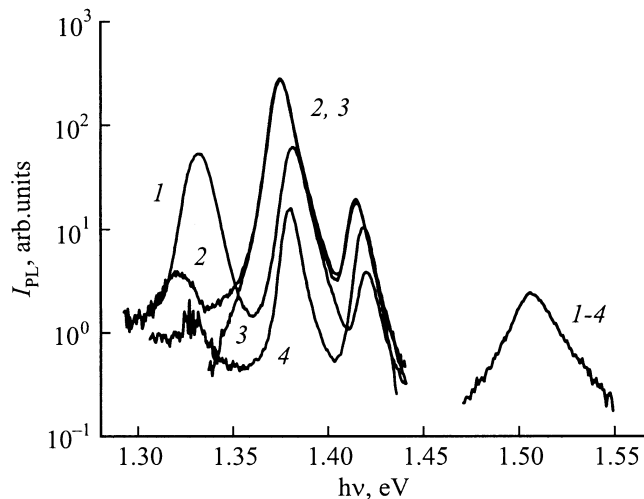


Рис. 5. Влияние температуры обработки диодных структур с КЯ в водороде при атмосферном давлении на спектры ФЛ. Температура обработки, °С: 2 — 200, 3 — 250, 4 — 350. 1 — спектр ФЛ до обработки.

происходит гашение ФЛ. И только в 3-й КЯ при всех температурах имеет место эффект пассивации. Краевая ФЛ GaAs при этом почти не изменяется. Заметим, что на участках образца без Pd-электрода указанные обработки не оказывали существенного влияния на ФЛ. Гашение ФЛ, вероятно, связано с дефектообразованием при химическом взаимодействии Pd с GaAs, так как после обработки теряется чувствительность диодных структур к водороду. Спектры ФЛ на рис. 5 отражают, таким образом, конкуренцию процессов дефектообразования и водородной пассивации дефектов на разном удалении от контакта с изменением температуры.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что диодные структуры с квантовыми ямами Pd/GaAs/InGaAs обладают повышенной чувствительностью к водороду и перспективны для создания газовых датчиков. Показано также, что встроенные в приповерхностной области GaAs квантовые ямы могут служить весьма чувствительными индикаторами процессов дефектообразования при поверхностных химических реакциях, сопровождающих, в частности, окисление поверхности, нанесение металлов на GaAs. Продемонстрирована возможность пассивации дефектов в диодных структурах путем введения атомарного водорода в эти структуры через Pd-электрод при обработке их в атмосфере молекулярного водорода.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-02-17598) и программы „Университеты России“ (проект № 015.06.01.37).

Список литературы

- [1] А.В. Евдокимов, М.Н. Муршудли, А.В. Ржанов, С.Б. Фоменко, В.И. Филипов. Зарубеж. электрон. техн., вып. 2, 231 (1988).
- [2] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, С.В. Слободчиков. ЖТФ, **63**, 185 (1993).
- [3] С.В. Тихов, В.П. Лесников, В.В. Подольский, М.В. Шилова. ЖТФ, **65**, 120 (1995).
- [4] В.И. Гаман, М.О. Дученко, В.М. Калыгина. Изв. вузов. Физика, вып. 1, 69 (1998).
- [5] H.C. Card, E.H. Rhoderick. J. Phys. D, **4**, 1589 (1971).
- [6] G. Lewicki. J. Appl. Phys., **47**, 1552 (1976).
- [7] V. Kumar, W.E. Dahlke. Sol. St. Electron., **20**, 143 (1977).
- [8] И.А. Карпович, А.В. Аншон, Д.О. Филатов. ФТП, **32**, 1089 (1998).
- [9] И.А. Карпович, А.В. Аншон, Н.В. Байдусь, Л.М. Батукова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, С.М. Планкина. ФТП, **28**, 104 (1994).
- [10] M. Stavola. Acta Phys. Polon. A, **82**, 585 (1992).
- [11] Y.-L. Chang, I.-H. Tan, E. Hu, J. Merz, V. Emeliani, A. Frova. J. Appl. Phys., **75**, 3040 (1994).
- [12] Ю.А. Бумай, Б.С. Явич, М.А. Сеницын, А.Г. Уляшин, Н.В. Шлопак, В.Ф. Воронин. ФТП, **28**, 276 (1994).
- [13] S.M. Lord, G. Roos, J.S. Harris, N.M. Johnson. J. Appl. Phys., **73**, 740 (1992).
- [14] С.В. Тихов, Б.И. Бедный, И.А. Карпович, В.В. Мартынов. Микроэлектроника, **10** (3), 250 (1981).
- [15] Л.М. Красильникова, И.В. Ивонин, М.П. Якубеня, Н.К. Максимова, Г.К. Арбузова. Изв. вузов. Физика, вып. 3, 60 (1989).
- [16] С.В. Тихов, В.В. Мартынов, И.А. Карпович, Б.И. Бедный. Электрон. техн., сер. 2, **6** (157), 18 (1982).
- [17] Л.Л. Одынец, В.М. Орлов. *Анодные окисные пленки* (Л., Наука, 1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of hydrogen on properties of the Pd/GaAs/InGaAs quantum well diode structures

I.A. Karpovich, S.V. Tikhov, E.L. Shobolov, B.N. Zvonkov

University of Nizhny Novgorod,
603590 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The effect of hydrogen on the photoelectrical properties and on the photoluminescence of the Pd/GaAs/InGaAs quantum well diode structures was investigated. The effect of the GaAs anodic oxide thickness on the structure parameters was found and its optimal thickness for the hydrogen sensors was determined. The essential importance of the metal bridges in the thin oxide layers for the current-voltage characteristic was established. It was shown that quantum wells increase the sensitivity of the structures to hydrogen. The defect formation during the deposition of the Pd electrode on the natural and anodized GaAs surface was investigated using the quantum wells as the local defect probes. The possibility of the hydrogen passivation of the defects in the diode structures by introduction of the atomic hydrogen through the Pd electrode in a molecular hydrogen atmosphere was proved.