

05;06;12

Влияние водорода на фотоэлектронные свойства гетероструктур с квантовыми ямами GaAs/InGaAs и островковым слоем палладия на поверхности

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

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: fdp@phys.unn.ru

(Поступило в Редакцию 8 января 2002 г.)

Исследовано влияние водорода на фотолюминесценцию и планарную фотопроводимость гетероструктур с квантовыми ямами GaAs/InGaAs и с островковым слоем Pd на анодноокисленной поверхности. Установлено, что в отличие от нанесения сплошного слоя Pd нанесение островкового слоя не приводит к возникновению дефектов в приповерхностном слое GaAs, но при этом слой Pd сохраняет высокую каталитическую активность по отношению к водороду. Обнаружены эффекты пассивации дефектов в квантовых ямах атомарным водородом при термообработке таких структур в атмосфере водорода. Исследованы характеристики планарных фоторезисторов с островковым слоем Pd как сенсоров водорода. Установлено, что они имеют почти на 2 порядка более высокую обнаружительную способность к водороду, чем диодные структуры со сплошным слоем Pd.

Введение

Диодные структуры металл/оксид/полупроводник (МОП структуры) на GaAs с Pd выпрямляющим контактом, обладающим высоким каталитическим действием, могут быть использованы для создания высокочувствительных и быстродействующих сенсоров водорода [1–3]. Их чувствительность к водороду повышается при встраивании в слой GaAs квантовых ям InGaAs, задерживающих диффузию водорода в объем слоя [4]. Однако, как установлено в [4], нанесение сплошного Pd слоя при оптимальной толщине оксида (≈ 4 nm) приводит к образованию дефектов в приповерхностном слое GaAs, что, вероятно, связано с химической реакцией Pd с GaAs и с сильным различием постоянных решеток Pd (3.9 nm) и GaAs (5.7 nm). Это ухудшает параметры газовых сенсоров и может приводить к их отказу.

В данной работе исследовано взаимодействие водорода с квантово-размерными полупроводниковыми структурами, в которых сплошной проводящий слой Pd заменен непроводящим островковым слоем. Изучение этого вопроса, помимо самостоятельного интереса с фундаментальной стороны, открывает перспективы создания сенсоров нового типа, основанных на явлении планарной фотопроводимости слоев GaAs. Как и в работах [4–6], для контроля за процессами дефектообразования в приповерхностной области GaAs использовалось явление фотолюминесценции в квантовых ямах (КЯ), которое является очень чувствительным индикатором появления дефектов.

Методика эксперимента

Гетероструктуры с КЯ (ГКЯ) GaAs/InGaAs получались методом газофазной эпитаксии при атмосферном давлении с использованием металлорганических соеди-

нений (метод МОСГЭ) на подложках полуизолирующего GaAs с ориентацией (001). Три КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \approx 0.2-0.28$), ширина которых уменьшалась при удалении от поверхности GaAs и составляла в разных структурах 7–12, 4–5 и 3 nm для КЯ 1–3 соответственно, встраивались в приповерхностной области эпитаксиального слоя GaAs. Использовались легированные слои GaAs с концентрацией электронов $n_0 \approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$ и нелегированные слои GaAs с $n_0 \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Толщина покровного слоя GaAs составляла 20 nm, барьерных слоев между КЯ — 30 nm, всего слоя $\approx 0.6-0.8 \mu\text{m}$. Для предотвращения взаимодействия Pd с Ga и образования нечувствительного к водороду соединения [7] на покровном слое GaAs перед нанесением Pd жидкостным анодированием выращивалась пленка анодного оксида (АО) толщиной ≈ 4 nm.

Слой Pd наносился на пленку АО методом термического испарения в вакууме. Сплошной полупрозрачный слой Pd имел толщину $d_{\text{Pd}} \approx 5$ nm и поверхностную проводимость $\approx 10^{-3} \Omega^{-1}/\square$, островковые слои получались с номинальной толщиной ≈ 2.5 и 1.5 nm и обладали проводимостью меньше $10^{-5} \Omega^{-1}/\square$. Толщина сплошных слоев Pd и АО измерялась с точностью ~ 0.3 nm на атомном силовом микроскопе (АСМ) фирмы Topometrix по вытравленной (для АО) или процарапанной (для Pd) ступеньке. Номинальная толщина островкового слоя Pd определялась по весовым соотношениям навесок для испарения. По данным АСМ исследований, проводящий слой Pd с номинальной толщиной 5 nm имели средний размер зерен ≈ 200 nm, в островковых слоях при номинальной толщине ≈ 2.5 nm размер зерен был ≈ 50 nm.

Планарные структуры получались сплавлением в эпитаксиальную пленку GaAs двух омических контактов из Sn размерами 1×5 mm с зазором между ними $\approx 4-5$ mm. Изготавливались также диодные структуры

Pd/AO/GaAs/Sn со сплошным электродом из Pd на проводящей подложке GaAs ($n_0 \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Влияние водорода на характеристики планарных и диодных структур изучалось в режиме газового сенсора. При оптимальной температуре 370 К образцы подвергались импульсному воздействию водорода в потоке воздушно-аргоновой смеси с концентрацией водорода P_{H_2} 0.002–0.2 объемных % [2] и в режиме термообработки (образцы кратковременно (600 с) прогревались в водороде при 743 К). Исследовались планарная проводимость и фотопроводимость (ФП) при освещении неразложенным модулированным светом, фотолюминесценция (ФЛ), вентильная фотоэдс (в диодных структурах).

Результаты и обсуждение

1. Спектры фотолюминесценции. На рис. 1 приведены спектры ФЛ исследованных образцов при различных толщинах Pd электрода. Из рисунка видно, что при нанесении слоя Pd происходит уменьшение интенсивности ФЛ в КЯ, которое зависит от удаления КЯ от поверхности и толщины слоя Pd. Это уменьшение обусловлено генерацией дефектов при химическом взаимодействии Pd с GaAs и проникновением дефектов в материал КЯ [4]. Максимальный эффект наблюдается в области первой КЯ. Видно, что при номинальных толщинах 1.5 и 2.5 nm (соответствует островковой пленке Pd) происходит существенно меньшее дефектообразование.

На рис. 2 показано влияние на спектры ФЛ термообработки в водороде при атмосферном давлении при 473 К в течение 600 с для структур с различной толщиной Pd электрода. После такой обработки в структурах со сплошным Pd электродом происходит сильное

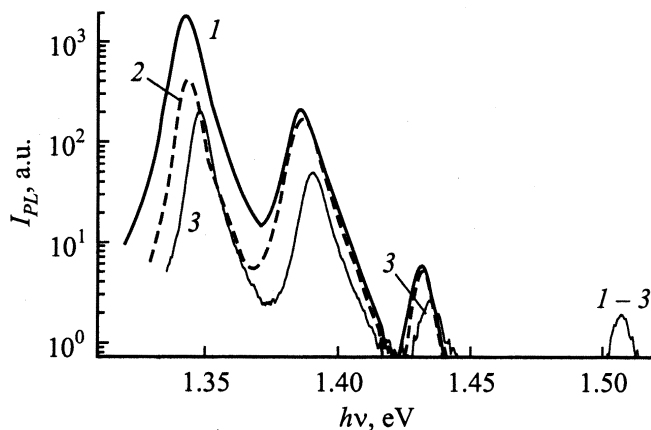


Рис. 1. Влияние толщины Pd электрода на спектры ФЛ. d_{Pd} , nm: 1 — 0, 2 — 1.5 и 2.5, 3 — 5.0.

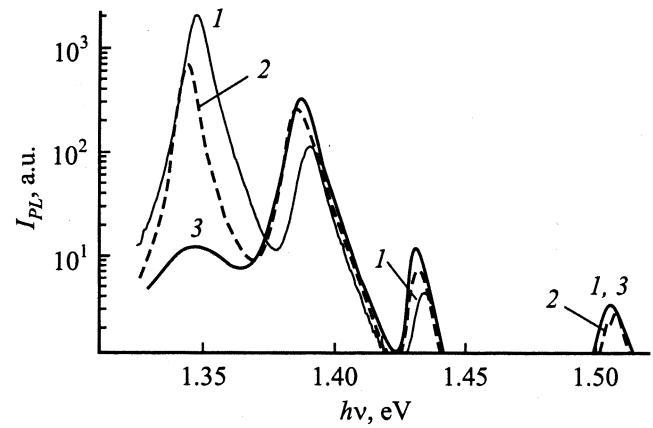


Рис. 2. Влияние термообработки в водороде на спектры ФЛ. d_{Pd} , nm: 1 — 0, 2 — 2.5, 3 — 5.

гашение ФЛ в первой КЯ (более чем на 2 порядка), значительно меньшее гашение — в структурах с островковым Pd (приблизительно в 3 раза). Одновременно в обеих структурах наблюдается усиление ФЛ во второй и третьей КЯ примерно в 2–3 раза, свидетельствующее о наличии эффекта пассивации дефектов атомарным водородом в этих ямах. Интенсивность краевой ФЛ в GaAs (1.5 eV) у всех структур практически совпала.

Существенное уменьшение ФЛ в первой от поверхности квантовой яме характерно для гидрогенизации в водородной плазме и связано с накоплением в ней дефектов, образующихся при бомбардировке поверхности ионами [6]. Можно было ожидать, что при введении водорода через Pd электрод этого эффекта удастся избежать. Однако эти ожидания частично оправдываются только в случае островкового слоя Pd. Этот результат можно объяснить тем, что островковый слой Pd создает значительно меньшие напряжения в оксидном слое и приповерхностной области GaAs, что обеспечивает более совершенную структуру этих областей. Пассивирующий эффект воздействия водорода проявляется только во второй и третьей КЯ, так же как и при обработке в водородной плазме [6]. Вероятно, это связано с более высокой проникающей способностью атомарного водорода по сравнению с дефектами, которые в основном задерживаются первой КЯ.

2. Планарная проводимость и фотопроводимость. Данные по влиянию водорода в режиме газового сенсора на приведенные к поверхностной темную проводимость σ_n и фотопроводимость σ_L планарных структур при температуре 370 К приведены в таблице.

Влияние водорода в режиме газового сенсора на планарные темновую проводимость и фотопроводимость резистивных структур

Уровень легирования GaAs, n_0 , cm^{-3}	d_{Pd} , nm	$P_{\text{H}_2} = 0$		$P_{\text{H}_2} = 0.22 \text{ vol.}\%$	
		σ_n , Ω/\square	σ_L , Ω/\square	σ_n , Ω/\square	σ_L , Ω/\square
$5 \cdot 10^{13}$	0	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$
	1.5	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
	2.5	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$
	5.0	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$
10^{16}	0	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
	1.5	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
	2.5	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$
	5.0	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$

Из данных таблицы видно, что водород уменьшает планарную фотопроводимость слоев GaAs, покрытых слоем Pd, почти не влияет на темновую проводимость (очень слабо увеличивает). Максимальное относительное изменение фотопроводимости наблюдается на слоях с низкой концентрацией носителей при толщине слоя Pd $d_{\text{Pd}} \approx 2.5 \text{ nm}$.

Уменьшение планарной ФП под действием водорода естественно объясняется барьерным механизмом ФП слоев GaAs [8]. Возникающий вследствие каталитической реакции на островках Pd [1] атомарный водород проникает через оксидный слой на поверхность GaAs и в результате хемосорбции уменьшает отрицательный заряд на поверхностных состояниях, что приводит к снижению высоты приповерхностного барьера и уменьшению барьерной ФП. Логарифмическая зависимость фотопроводимости слоев от интенсивности освещения L ($\sigma_L \sim \lg L$) подтверждает барьерный механизм [8].

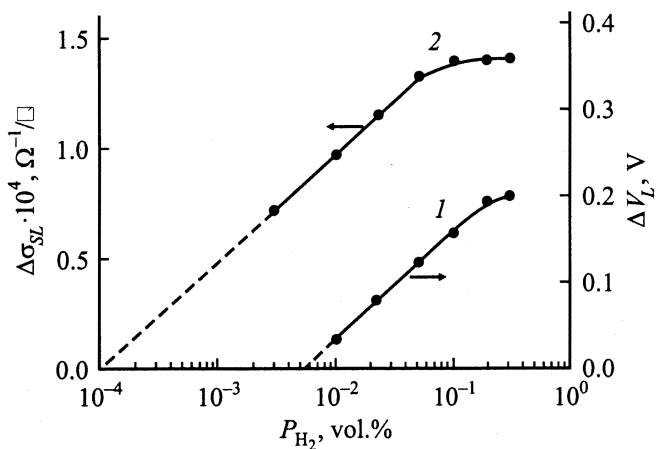


Рис. 3. Зависимости стационарного отклика ФП $\Delta\sigma_{SL}$ для планарной структуры (2) ($d_{\text{Pd}} \approx 2.5 \text{ nm}$) и вентильной фотоэдс ΔV_L (1) для диодной структуры от концентрации водорода при 370 К.

3. Характеристики газовых сенсоров. На рис. 3 приведены зависимости стационарного отклика ФП $\Delta\sigma_{SL}$ для планарной структуры и фотоэдс ΔV_L для диодной структуры от концентрации водорода при 370 К. Эти зависимости при низкой концентрации имеют типичный для газовых сенсоров на основе диодов Шоттки и МОП структур логарифмический характер, соответствующий гетерогенной адсорбции водорода [1]. Насыщение отклика при увеличении концентрации водорода, объясняется заполнением адсорбционных центров. Пороговая концентрация обнаружения водорода, полученная экстраполяцией зависимостей $\Delta\sigma_L$ и ΔV_L от $\lg P_{\text{H}_2}$ для планарной структуры почти на 2 порядка меньше, чем для диодной структуры (ср. кривые 2 и 1 соответственно). Следует заметить, что значение этого порога ($\sim 10^{-4} \text{ vol.}\%$) оказывается такого же порядка, как и в кремниевых диодных структурах [9].

Быстродействие планарных структур при 370 К характеризуется кинетическими кривыми $\Delta\sigma_L$ при импульсном воздействии водорода, которые приведены на рис. 4, а. Из рисунка следует, что достигается стационарное значение $\Delta\sigma_{SL}$ при включении водорода и отклик уменьшается практически до 0 при выключении. Времена нарастания и спада отклика зависят от давления водорода и меняются от 0.1 до 100 с, что отвечает сенсорам высокого быстродействия [1,2]. Анализ кинетических кривых показал, что нарастание отклика носит практически экспоненциальный характер (рис. 4, б, кривые 1 и 2), а спад — неэкспоненциальный характер (рис. 4, б, кривые 3 и 4). Определение по кривой нарастания отклика время адсорбции τ_a (рис. 5, кривая 1) изменяется обратно пропорционально давлению водорода и лежит в интервале 0.1–10 с при $T = 370 \text{ K}$. Время десорбции τ_d , определяемое по кривой спада на уровне 0.5 от стационарного значения, значительно слабее зависит от давления ($\tau_d \sim 1/\sqrt{P_{\text{H}_2}}$).

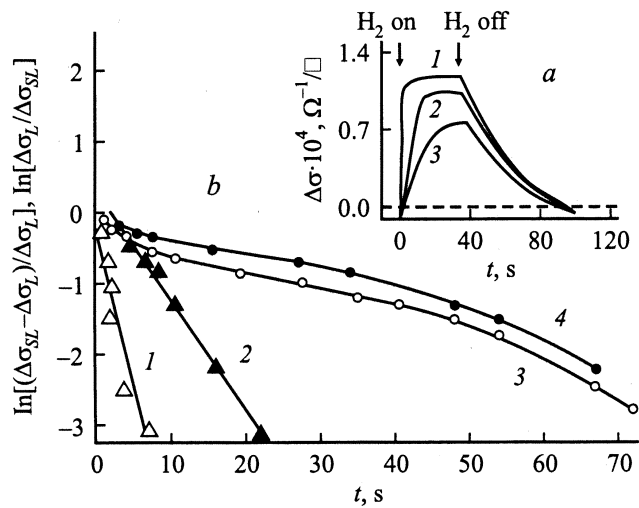


Рис. 4. *a* — кинетические кривые $\Delta\sigma_L$ для планарной структуры при разных концентрациях водорода: $P_{H_2} = 0.22$ (1), 0.022 (2), 0.011 vol.% (3); $T = 370$ K; $d_{Pd} \approx 2.5$ nm; *b* — отклик на водород для планарной структуры в координатах $\ln[(\Delta\sigma_{SL} - \Delta\sigma_L)/\Delta\sigma_L]$ от t для нарастания (1, 2) и $\ln(\Delta\sigma_L/\Delta\sigma_{SL})$ от t для спада (3, 4): $P_{H_2} = 0.088$ (1); 0.011 (2, 4); 0.22 vol.% (3); $T = 370$ K, $d_{Pd} \approx 2.5$ nm.

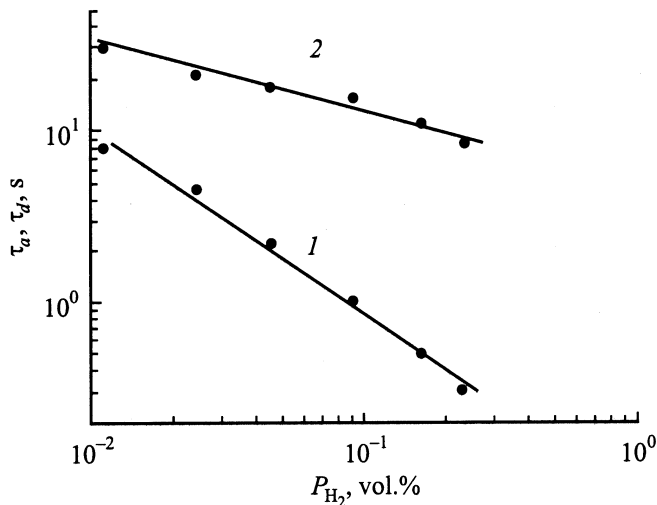


Рис. 5. Зависимости времени адсорбции τ_a и десорбции τ_d от P_{H_2} для планарной структуры 1 — τ_a , 2 — τ_d . $T = 370$ K, $d_{Pd} \approx 2.5$ nm.

Заключение

Проведенные исследования показали, что фоторезистивные структуры на основе ГКЯ GaAs/InGaAs с островковым слоем Pd на анодноокисленной поверхности перспективны для создания водородных сенсоров. В таких структурах под островковой пленкой Pd происходит значительно меньшее дефектообразование, чем под сплошной пленкой Pd. Показана возможность пассивации дефектов в КЯ путем введения атомарного водорода в эти структуры через островковый слой Pd.

Работа выполнялась при финансовой поддержке программы Минобразования РФ „Университеты России“ (грант № 015.06.01.37), совместной программы Минобразования РФ и CRDF (BRHE, REC-001) и РФФИ (грант № 00-02-17598).

Список литературы

- [1] Евдокимов А.В., Мушули М.И., Ржанов А.Е. и др. // Зарубежная электронная техника. 1988. № 3 (321). С. 3–39.
- [2] Тихов С.В., Лесников В.П., Подольский В.В. и др. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 120–125.
- [3] Гаман В.И., Дученко М.О., Каныгина В.М. // Изв. вузов. Сер. Физика. 1998. Вып. 1. С. 69–83.
- [4] Карпович И.А., Тихов С.В., Шоболов Е.Л. и др. // Тез. докл. междунар. конф. „Фундаментальные проблемы физики“. Саратов: СГУ, 2000. С. 92–93.
- [5] Карпович И.А., Анион А.В., Байдусь Н.В. и др. // ФТП. 1994. Т. 28. Вып. 1. С. 104–109.
- [6] Карпович И.А., Анион А.В., Филатов Д.О. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 9. С. 1089–1095.
- [7] Красильникова Л.М., Ивонин И.В., Якубеня М.П. // Изв. вузов. Сер. Физика. 1989. Вып. 3. С. 60–65.
- [8] Карпович И.А., Бедный Б.И., Байдусь Н.В. и др. // ФТП. 1989. Т. 23. С. 2164–2170.
- [9] Ковалевская Г.Г., Меридов М.М., Руссо Е.В. и др. // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 2. С. 185–191.