

## Влияние водорода на электрические свойства структур Pd/InP

© В.А. Шутаев<sup>1</sup>, В.Г. Сидоров<sup>2</sup>, Е.А. Гребенщикова<sup>1</sup>, Л.К. Власов<sup>1</sup>, А.А. Пивоварова<sup>1</sup>, Ю.П. Яковлев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО АИБИ,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vadimshutaev@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 мая 2019 г.

В окончательной редакции 13 мая 2019 г.

Принята к публикации 13 мая 2019 г.

Исследовано влияние водорода на электрические свойства структур Pd/*n*-InP и Pd/оксид/*n*-InP. Установлено, что изменение напряжения отсечки  $\Delta U_{\text{cut-off}}$  на вольт-амперных характеристиках исследуемых структур при воздействии водородом в диапазоне концентраций 0–1 об% в азотно-водородной смеси подчиняется экспоненциальной зависимости:  $\Delta U_{\text{cut-off}} = a[1 - \exp[-b \cdot N_{\text{H}}]]$ , где  $N_{\text{H}}$  — концентрация водорода в об%,  $a$  и  $b$  — коэффициенты, определяемые типом структур. Показано, что решающее влияние на изменение высоты потенциальных барьеров в структурах Pd/InP и Pd/оксид/InP в присутствии водорода в газовой среде оказывает изменение работы выхода палладия в атмосфере водорода. Установлено, что в исследуемых структурах в присутствии водорода и без него при температурах 90–300 К реализуются туннельный и термотуннельный механизмы проводимости. С увеличением концентрации водорода в газовой смеси преобладание туннельного механизма проводимости становится все более существенным.

**Ключевые слова:** палладий, InP, водород, работа выхода, механизм проводимости.

DOI: 10.21883/FTP.2019.10.48302.9152

### 1. Введение

К настоящему времени с целью создания сенсоров водорода выполнены многочисленные исследования полупроводниковых структур, содержащих чувствительный к водороду слой палладия [1–14]. Главным образом это диодные или полевые транзисторные структуры типа металл–полупроводник (МП, диоды Шоттки) и металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), в которых в качестве диэлектрика используются собственные оксиды полупроводника, полученные различными методами, а также инородные диэлектрические слои. Палладий в таких структурах, как правило, наносится электролитическим осаждением, термическим напылением в вакууме или электронным и магнетронным распылением. В печати имеются сообщения об исследовании структур с Pd для следующих полупроводниковых материалов: Si, GaP, ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdS [1], GaAs, InP, GaP [2–4], InGaAs, InGaAsP [5]. Несмотря на большое число публикаций, до сих пор нет единого мнения о физике процессов, происходящих в таких структурах при воздействии на них водорода.

Наличие водорода в газовой среде обычно регистрируют по изменению электрических характеристик структур, а именно по изменению напряжения отсечки на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) при больших прямых смещениях на структуре, по сдвигу вольт-фарадной ( $C-V$ ) характеристики или изменению пороговых напряжений в транзисторе [1,5,6], реже — по изменению фотоэлектрических характеристик, хотя последние показывают более высокую чувствитель-

ность [4,7]. Уменьшение высоты потенциального барьера в структурах, находящихся в водородной среде, объясняют различными причинами: а) уменьшением работы выхода Pd [1]; б) образованием дипольного слоя [8]; в) изменением плотности поверхностных состояний на гетерограницах структуры [5,10]. Предполагается, что в палладии молекулярный водород диссоциирует, атомарный водород диффундирует к гетерограницам, где поляризуется [9], образуя дипольный слой, или ионизируется с образованием свободных электронов и протонов. При этом электроны уходят в полупроводник, а протоны связываются на гетерограницах Pd-полупроводник или оксид-полупроводник, образуя дипольный слой, изменяющий высоту потенциального барьера [11].

Механизм проводимости в структурах обычно связывают с надбарьерной термоэлектронной эмиссией [9,12], а расхождения с теорией списывают на туннелирование через локальные сужения в неоднородных слоях Pd и оксида и повышенную рекомбинацию через поверхностные состояния на гетерограницах [12]. Влияние водорода на изменение механизмов проводимости в структурах с Pd практически не исследовалось.

В данной работе представлены результаты по исследованию влияния различных концентраций водорода в анализируемой газовой среде на электрические свойства структур Pd/InP и Pd/анодный оксид/InP.

Технология изготовления исследованных структур подробно изложена в работах [7,13,14]. При создании структур использованы кристаллы *n*-InP с концентрацией электронов  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Слои палладия наносились термическим напылением в вакууме, оксид изготавли-

вался анодным окислением InP. Толщины слоев палладия и анодного оксида составляли в разных экспериментах  $d_{Pd} = 25\text{--}40$  нм и  $d_{AO} = 50\text{--}100$  нм соответственно. Вольт-амперные характеристики структур измерены в интервале температур 90–300 К. В экспериментах использованы стандартные азотно-водородные газовые смеси с содержанием водорода 0.1, 1.0 и 4.0 об%.

## 2. Результаты и их анализ

Прямые ветви вольт-амперных характеристик структур Pd/InP и Pd/оксид/InP при различных температурах в водороде и без него по участкам достаточно хорошо аппроксимируются классической функцией

$$j = j_0[\exp(eU/\varepsilon) - 1], \quad (1)$$

где величины параметров  $j_0$  и  $\varepsilon$  и их температурные зависимости характеризуют различные механизмы проводимости в структурах с потенциальным барьером.

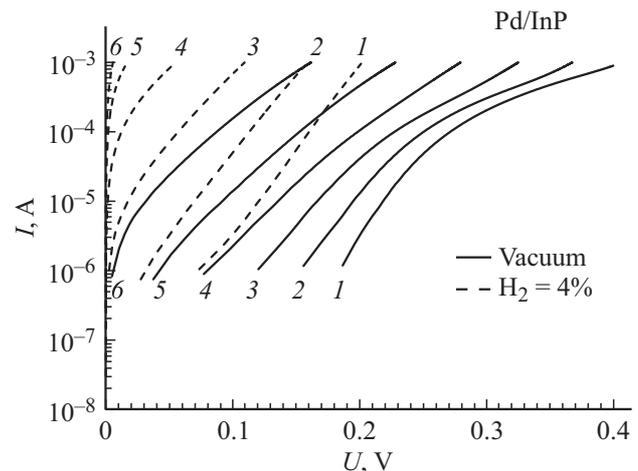
Анализ согласно (1) показал, что в вакууме при температурах ниже 200–250 К, как правило, наблюдаются два механизма проводимости: туннельный при малых прямых смещениях на структуре и термотуннельный при больших смещениях (рис. 1 и 2). При повышении температуры термотуннельный механизм становится преобладающим при всех прямых смещениях. В присутствии водорода проводимость структур при всех напряжениях и температурах смещается в сторону преобладания туннельного механизма. С увеличением концентрации водорода в газовой смеси преобладание туннельного механизма проводимости становится все более существенным.

Оксид в структурах Pd/оксид/InP в исследованном интервале температур ведет себя как омическое сопротивление. Для различных образцов его величина находится в диапазоне 200–400 Ом и незначительно увеличивается с увеличением температуры. В присутствии водорода сопротивление оксида увеличивается на 15–20% при всех температурах.

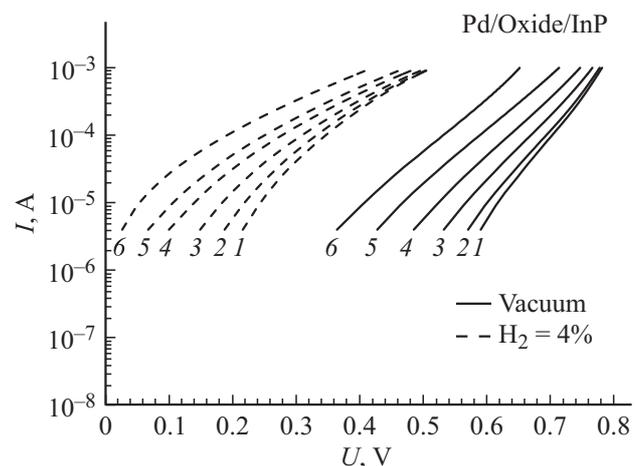
Сопротивление структур при отсутствии на них смещения при температурах ниже 200 К практически не зависит от температуры, а при более высоких температурах изменяется экспоненциально с энергией активации порядка ширины запрещенной зоны InP. В газовой среде с водородом это сопротивление практически не изменяется.

Экспериментально высота потенциального барьера в структурах МП и МДП обычно отождествляется с величиной напряжения отсечки (выраженного в эВ), определяемого путем экстраполяции к нулевому току линейного участка ВАХ при больших прямых смещениях на структуре.

Для всех исследованных структур Pd/InP и Pd/оксид/InP напряжение отсечки  $V_{cut-off}$ , а значит, и высота потенциального барьера всегда уменьшались с увеличением температуры и концентрации водорода



**Рис. 1.** Прямые ветви ВАХ структур Pd/InP, измеренные в вакууме (сплошные кривые) и в азотно-водородной смеси с 4 об% водорода (штриховые кривые). Температура, К: 1 — 90, 2 — 130, 3 — 170, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300.



**Рис. 2.** Прямые ветви ВАХ структур Pd/оксид/InP, измеренные в вакууме (сплошные кривые) и в азотно-водородной смеси с 4 об% водорода (штриховые кривые). Температура, К: 1 — 90, 2 — 130, 3 — 170, 4 — 200, 5 — 250, 6 — 300.

(рис. 3 и 4), причем температурные изменения  $V_{cut-off}$  лишь частично связаны с изменением ширины запрещенной зоны InP.

На рис. 5 для исследованных структур Pd/InP и Pd/оксид/InP представлены уже не сами напряжения отсечки, а их изменения  $\Delta U_{cut-off}$  в зависимости от температуры и концентрации водорода в газовой смеси. Видно, что величина  $\Delta U_{cut-off}$  слабо зависит от температуры и изменяется в основном от присутствия водорода, причем заметно изменяется только при концентрациях водорода в пределах 0–1 об%. При более высоких концентрациях водорода зависимости  $\Delta U_{cut-off}$  насыщаются. Отсюда следует важный вывод — по ВАХ структур Pd/InP и Pd/оксид/InP можно измерить концентрацию водорода в газовой среде только в пределах до 1 об%,

о чем и сообщается в большинстве известных работ. При больших концентрациях водорода исследования почти не проводились. Концентрация водорода в газовой среде в диапазоне 1–100 об% может быть измерена по фотоэлектрическим характеристикам структур, как это предложено в работах [7,14].

Изменение величины напряжения отсечки  $\Delta U_{\text{cut-off}}$  в зависимости от концентрации водорода в газовой среде в интервале температур 90–300 К для структур Pd/InP и Pd/оксид/InP хорошо аппроксимируется функцией (см. рис. 5)

$$\Delta U_{\text{cut-off}} = a[1 - \exp(-b \cdot N_{\text{H}})], \quad (2)$$

где  $N_{\text{H}}$  — концентрация водорода в об%. Коэффициенты  $a$  и  $b$  по величине определяются типом структур. Аналогичной зависимости подчиняется изменение

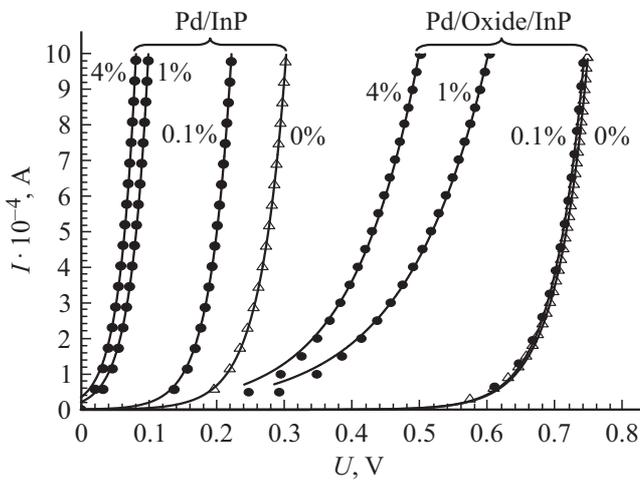


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ структур Pd/InP и Pd/оксид/InP, измеренные при 200 К в вакууме и в азотно-водородной смеси с содержанием водорода 0.1, 1.0 и 4 об%; точки — эксперимент, сплошные кривые — аппроксимация согласно (1).

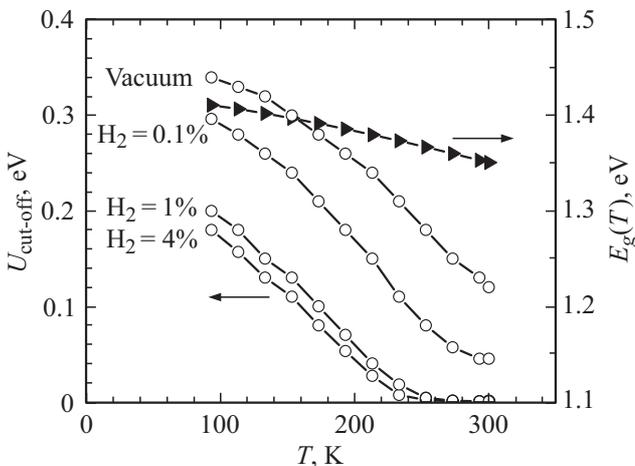


Рис. 4. Напряжение отсечки для типичной структуры Pd/InP в зависимости от температуры и концентрации водорода в газовой смеси; здесь же представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны InP.

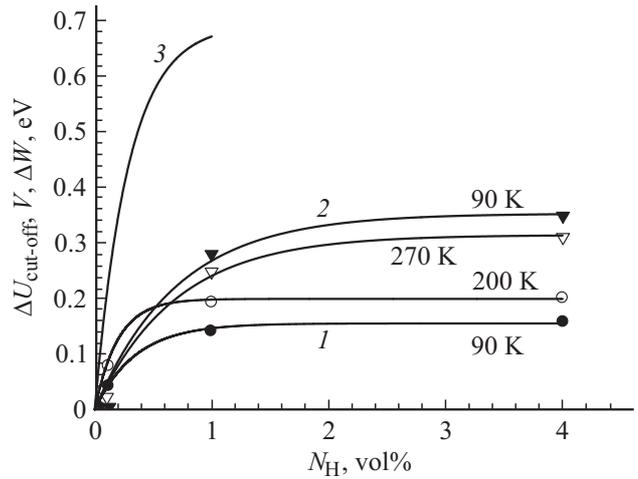


Рис. 5. Изменение  $\Delta U_{\text{cut-off}}$ , В для ВАХ структур Pd/InP (1) и Pd/оксид/InP (2) и изменение работы выхода палладия  $\Delta W_{\text{Pd}}$ , эВ (3) [1] в зависимости от концентрации водорода в газовой среде; точки — эксперимент, сплошные кривые —  $\Delta U_{\text{cut-off}}$  (или  $\Delta W_{\text{Pd}} = a[1 - \exp(-b \cdot N_{\text{H}})]$ ).

(уменьшение) работы выхода палладия  $\Delta W_{\text{Pd}}$  от концентрации водорода (кривая 3 на рис. 5 построена по результатам работы [1]).

Исходя из полученного экспериментального результата можно предположить, что идентичность законов изменения  $\Delta U_{\text{cut-off}}$  и работы выхода палладия  $\Delta W_{\text{Pd}}$  в зависимости от концентрации водорода в газовой среде указывает на решающее влияние изменения работы выхода Pd на изменение высоты потенциальных барьеров в структурах Pd/InP и Pd/оксид/InP. Количественное различие изменений  $\Delta U_{\text{cut-off}}$  в структурах по сравнению с изменением  $\Delta W_{\text{Pd}}$  может быть связано с образованием дипольных слоев на гетерограницах в структурах при их изготовлении.

### 3. Заключение

Установлено, что изменение напряжения отсечки  $\Delta U_{\text{cut-off}}$  на ВАХ структур Pd/InP и Pd/оксид/InP в диапазоне концентраций водорода 0–1 об% подчиняется экспоненциальной зависимости  $\Delta U_{\text{cut-off}} = a[1 - \exp(-b \cdot N_{\text{H}})]$ . Такая же зависимость характеризует изменение работы выхода палладия в водородосодержащей газовой среде. Соответственно можно утверждать, что решающее влияние на изменение высоты потенциальных барьеров в структурах Pd/InP и Pd/оксид/InP при наличии водорода в газовой среде оказывает изменение работы выхода палладия в атмосфере водорода.

По вольт-амперным характеристикам структур Pd/InP и Pd/оксид/InP можно измерить концентрацию водорода в окружающей среде только в пределах до 1 об%. При больших концентрациях водорода по ВАХ можно зарегистрировать лишь наличие водорода в среде, но не его концентрацию.

В структурах Pd/InP и Pd/оксид/InP в присутствии водорода и без него при температурах 90–300 К реализуются туннельный и термотуннельный механизмы проводимости. С увеличением концентрации водорода в газовой смеси преобладание туннельного механизма проводимости становится все более существенным.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura. *J. Appl. Phys.*, **52** (10), 6227 (1981).
- [2] W.C. Liu, H.J. Pan, H.I. Chen, K.W. Lin, C.K. Wang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 6254 (2001).
- [3] С.В. Слободчиков, Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов. *ФТП*, **28** (7), 1155 (1994).
- [4] Г.Г. Ковалевская, А.М. Маринова, С.В. Слободчиков. *ЖТФ*, **59** (11), 155 (1989).
- [5] В.П. Воронков, Л.С. Хлудкова. *ФТП*, **33** (10), 1220 (1999).
- [6] L.-G. Petersson, H.M. Dannelun, I. Lundstrom. *Surf. Sci.*, **161**, 77 (1985).
- [7] Е.А. Гребенщикова, Х.М. Салихов, В.Г. Сидоров, В.А. Шутаев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **52** (10), 1183 (2018).
- [8] H.-Ing Chen, Y.-I. Chou, C.-Yi Chu. *Sensors Actuators B*, **85**, 10 (2002).
- [9] A. Salomonsson, M. Eriksson, H. Dannelun. *J. Appl. Phys.*, **98**, 014505 (2005).
- [10] С.В. Тихов, И.А. Карпович, Ю.Ю. Гушина, Л.А. Истомина. *Письма ЖТФ*, **33** (15), 69 (2007).
- [11] Yen-I Chou, Chia-Ming Chen, Wen-Chau Liu, Huey-Ing Chen. *IEEE Electron Device Letters*, **26** (2), 62 (2005).
- [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. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **49** (3), 376 (2015).
- [14] Е.А. Гребенщикова, В.Г. Сидоров, В.А. Шутаев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **53** (2), 246 (2019).

Редактор А.Н. Смирнов

### Hydrogen influence on the electrical properties of Pd/InP structures

V.A. Shutaev<sup>1</sup>, V.G. Sidorov<sup>2</sup>, E.A. Grebenshchikova<sup>1</sup>, L.K. Vlasov<sup>1</sup>, A.A. Pivovarova<sup>1</sup>, Yu.P. Yakovlev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> IBSG Co., Ltd,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results for hydrogen influence on the electrical properties of Pd/*n*-InP and Pd/oxide/*n*-InP structures are presented. It is established that cut-off voltage ( $\Delta U_{\text{cut-off}}$ ) changing in the current-voltage characteristics of the experimental structures under hydrogen exposure within the concentration of 0–1 vol% is obeyed to exponential dependence:  $\Delta U_{\text{cut-off}} = a[1 - \exp(-b \cdot N_{\text{H}})]$ , where  $N_{\text{H}}$  — hydrogen concentration (vol.%) in nitrogen-hydrogen mixture,  $a$  and  $b$  — constants depending on the structure type. It is shown that changing of Pd work function in the presence of hydrogen in the gas mixture has a decisive influence on the potential barrier height change in the Pd/InP and Pd/oxide/InP structures in H<sub>2</sub> presence in the gas medium. It is found that in the structures under investigation the tunneling and thermal-tunneling charge transport mechanisms are realized at 90–300 K in the presence of hydrogen and without it in the ambient medium. With increasing hydrogen concentration in gaseous mixture the tunneling charge transport mechanism domination becomes more substantial.