

Влияние водорода на импеданс структур Pd/оксид/InP

© В.А. Шутаев¹, Е.А. Гребенщикова¹, В.Г. Сидоров², М.Е. Компан¹, Ю.П. Яковлев¹

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

² ООО АИБИ,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vadimshutaev@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 января 2020 г.

В окончательной редакции 5 февраля 2020 г.

Принята к публикации 5 февраля 2020 г.

Исследован импеданс и емкостные свойства структур Pd/оксид/InP при 300 К в диапазоне частот 10^{-1} – 10^5 Гц на воздухе и в азотно-водородной газовой среде. Характеристики структур в обеих средах интерпретируются на основе модели параллельной RC-цепочки с последовательным сопротивлением. В присутствии водорода сопротивление структур уменьшается на 3 порядка, а емкость возрастает на 1–3 порядка в зависимости от частоты, что, возможно, связано с образованием положительно заряженных центров в оксиде. На вольт-фарадных характеристиках структур в среде с водородом обнаружен гистерезис, обусловленный ионной поляризацией центров. Показано, что полный заряд центров, измеренный в единицах электронов, практически совпадает с числом атомов водорода, поглощенных палладием.

Ключевые слова: палладий, водород, фосфид индия, импеданс, МОП структура.

DOI: 10.21883/FTP.2020.06.49383.9359

1. Введение

Структуры металл–полупроводник (МП), металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) и металл–оксид–полупроводник (МОП), в которых в качестве металла используется палладий, находят все большее применение для детектирования водорода в окружающей среде. Несмотря на многочисленные исследования и применение таких структур [1–4], до сих пор нет ясных представлений о механизмах взаимодействия водорода с палладием и механизмах влияния водорода на параметры названных структур.

Известно, что палладий при взаимодействии с водородом способен поглотить в одном объеме до 900–1000 объемов водорода [5,6]. В работах [7–9] сообщается о диссоциации молекулярного водорода на поверхности палладия, а теория [10] предсказывает последующую возможность ионизации атомов водорода, поскольку энергия ионизации водорода в палладию может уменьшиться до нуля. Прямые экспериментальные доказательства ионизации водорода в Pd отсутствуют.

В работах, посвященных исследованию МП, МДП и МОП структур с Pd, использовались различные полупроводники: Si, GaAs, InP, GaN, ZnO и др. и различные диэлектрические слои: SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃ и собственные оксиды полупроводников [11–15]. Для всех изученных структур отклик на воздействие водорода по характеру примерно одинаков — изменяется высота потенциального барьера в структурах, изменяются их электрические или фотоэлектрические параметры. По наблюдаемым изменениям параметров структур регистрируется наличие водорода и его концентрация в окружающей газовой среде. Причины изменения высоты потенциальных ба-

рьеров в структурах в присутствии водорода до сих пор дискутируются. Обсуждаются следующие модели: 1) уменьшается работа выхода Pd [7,16–19], хотя о прямых измерениях работы выхода Pd в литературе нет сообщений; 2) на границах раздела в структурах образуется дипольный слой [7,17–20], но его природа не ясна; 3) изменяются плотность поверхностных состояний и их зарядовое состояние на границе раздела с полупроводником [16,17], хотя о природе этих состояний, их концентрации и рекомбинационных характеристиках ничего не известно. В ряде работ высказывается предположение об ионизации водорода в Pd [7,8].

В настоящей работе исследуется влияние водорода на электрофизические свойства структур Pd/оксид/InP с целью выяснения механизмов этого влияния. Исследованы импеданс структур, их электрические и емкостные свойства в воздушной и азотно-водородной газовой средах. Для понимания роли оксида в структурах Pd/оксид/InP их свойства исследованы в сравнении с некоторыми свойствами структур без оксида Pd/InP. Данная работа является продолжением ранее начатых исследований [12–14,21,22].

2. Образцы и методы исследования

В структурах Pd/оксид/InP (рис. 1) в качестве подложек использовались пластины InP (100) с концентрацией электронов $n = 2.8 \cdot 10^{16}$ см⁻³. На подложке методом электрохимического анодирования в растворе электролита [22] выращивался слой анодного оксида (АО) толщиной 100 нм. Состав АО не исследовался, но в нашем случае, согласно [23], оксидный слой состоит в основном из оксидов индия и фосфора, In₂O₃ и P₂O₅. На поверх-

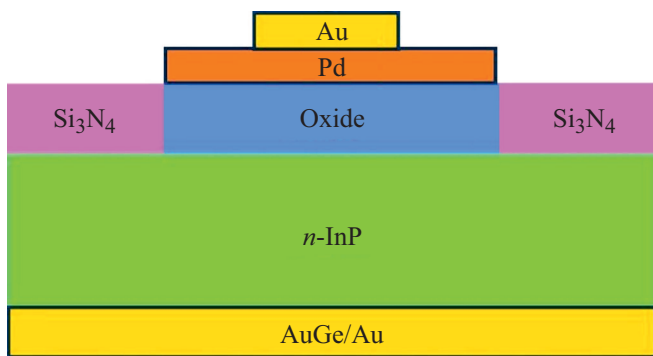


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой структуры Pd/оксид/InP.

ность АО методом термического напыления в вакууме наносился слой палладия толщиной 20 нм. Толщина слоев АО и Pd определялась на растровом электронном микроскопе CamScan и с помощью профилометра Dektak 3030. Структура палладия исследована методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3. Показано, что слой палладия при такой технологии нанесения имеет аморфную структуру. Слой АО площадью $1 \times 1 \text{ мм}^2$ ограничивался по периметру изолирующим слоем Si_3N_4 с целью уменьшения поверхностных токов утечки. На слое палладия термовакuumным напылением золота через маску создавался омический контакт крестообразной формы для равномерного растекания тока по поверхности. На обратной стороне подложки по всей поверхности изготавливался омический контакт из AuGe/Au. Окончательно чип размером $1.4 \times 1.7 \text{ мм}$ монтировался на стандартный держатель ТО-18.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур измерены с помощью источника-измерителя Keithley-2600A с передачей данных на компьютер. Амплитудно-фазовые частотные (АФЧХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ) измерены с помощью анализатора Solartron 1260 и электрохимического интерфейса Solartron 1287. Частотные измерения импеданса выполнены при переменном напряжении на структурах $\pm 0.02 \text{ В}$ в интервале частот $10^{-1} - 10^5 \text{ Гц}$. Все характеристики и параметры структур измерены при комнатной температуре в воздушной или азотно-водородных газовых смесях с содержанием водорода 1.0, 4.0 или 10 об%.

3. Эксперимент и анализ результатов

В статье анализируются экспериментальные результаты, полученные для типичной из исследованных структур Pd/оксид/InP. Также на всех графиках приводятся результаты только для газовой смеси с 4% водорода, поскольку при других составах водородосодержащей газовой среды результаты качественно ничем не отличаются.

На рис. 2 представлены амплитудно-фазовые частотные характеристики (другие названия: графики Коула–Коула или диаграммы Найквиста или годографы импеданса) для структуры Pd/оксид/InP на воздухе (рис. 2, а) и в азотно-водородной газовой смеси с 4% водорода (рис. 2, б). Эти кривые отображают частотный отклик исследуемой структуры как двухполюсника в виде графиков в комплексных координатах, где радиус-вектор каждой точки характеристики определяет фазу и амплитуду импеданса системы. Известно [24], что графику в виде полуокружности, расположенной в области отрицательных значений мнимой части импеданса с

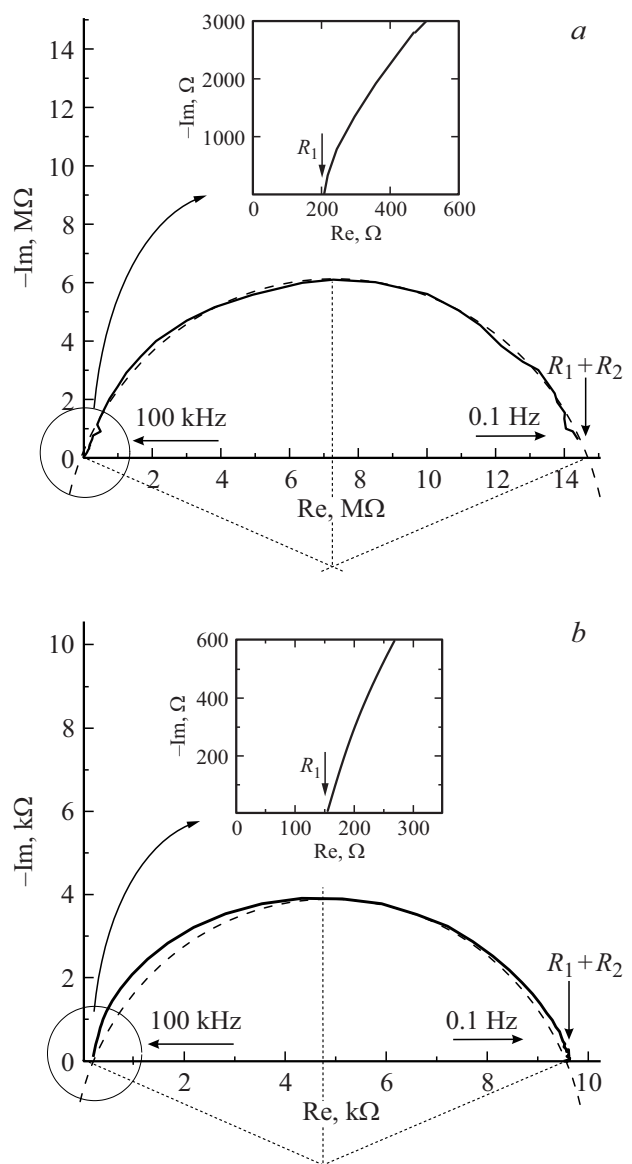


Рис. 2. Амплитудно-фазовые частотные характеристики для структуры Pd/оксид/InP на воздухе (а) и в азотно-водородной газовой смеси с 4% водорода (б); сплошные линии — эксперимент, штриховые — аппроксимация окружностью; на вставках — кривые в увеличенном масштабе в области начала координат.

центром на оси абсцисс, соответствует простая цепь — параллельная RC-цепочка.

В нашем случае графики отличаются от строгих полуокружностей. Высокочастотный край кривых начинается не от начала координат (см. вставки на рис. 2, *a, b*), что соответствует наличию последовательного (с параллельной RC-цепью) сопротивления R_1 . Кроме того, центры экспериментально полученных полуокружностей лежат ниже оси абсцисс. Также на кривых можно выделить участки с различной кривизной. Эти особенности экспериментальных кривых могут быть связаны с неоднородностью свойств объекта исследования. В итоге имеем эквивалентную схему для Pd/оксид/InP структуры, представленную на рис. 3.

Полная емкость структуры $C_0 = C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$ соответствует последовательному соединению емкости слоя анодного оксида $C_1 = \epsilon_1 / d_1$ (ϵ_1 и d_1 — диэлектрическая проницаемость и толщина слоя АО) и емкости обедненного слоя в InP $C_2 = \epsilon_2 / d_2$ (ϵ_2 и d_2 — диэлектрическая проницаемость InP и толщина обедненного слоя). R_2 — сопротивление обедненного слоя в InP. На высокой частоте полное активное сопротивление структуры характеризуется величиной R_1 . В нашем случае оно равно сопротивлению слоя АО, так как сумма сопротивлений слоя Pd, электрически нейтральной части InP и контактов составляет < 1% от сопротивления слоя АО. Это сопротивление для данной структуры на воздухе равно 200 Ом, а в газовой смеси с 4% водорода — 150 Ом (см. вставки на рис. 2, *a, b*). Для других аналогичных структур сопротивление R_1 изменялось в пределах 100–200 Ом. Такие же величины для сопротивления слоя АО как на воздухе, так и в водороде получены из ВАХ структуры при больших прямых напряжениях, когда сопротивление обедненного слоя в InP R_2 стремится к нулю. На низких частотах сопротивление структуры равно сумме ($R_1 + R_2$) и определяется в основном величиной R_2 . На воздухе это сопротивление в различных образцах составляет 14–15 МОм, а в водороде уменьшается до 8–10 кОм. Такие же значения для сопротивления R_2 получены из ВАХ при нулевом напряжении на структурах.

Полная дифференциальная емкость структуры C_0 в водороде увеличивается на несколько порядков по сравнению с емкостью структуры в воздушной среде, причем чем ниже частота измерения, тем наблюдается большее увеличение емкости (рис. 4).

Наблюдаемое увеличение емкости невозможно объяснить только уменьшением толщины и высоты потенциального барьера на границе оксид/InP. На аналогичных вольт-фарадных характеристиках для структур без оксида Pd/InP в газовой среде с водородом на всех частотах до 100 кГц практически не наблюдалось изменений емкости по сравнению с емкостью структур в воздушной среде. Исходя из этого изменение емкости структуры Pd/оксид/InP в водороде по сравнению с воздушной средой можно связать с влиянием

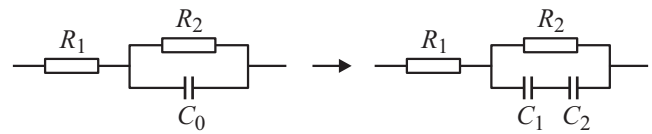


Рис. 3. Эквивалентная схема структуры Pd/оксид/InP.

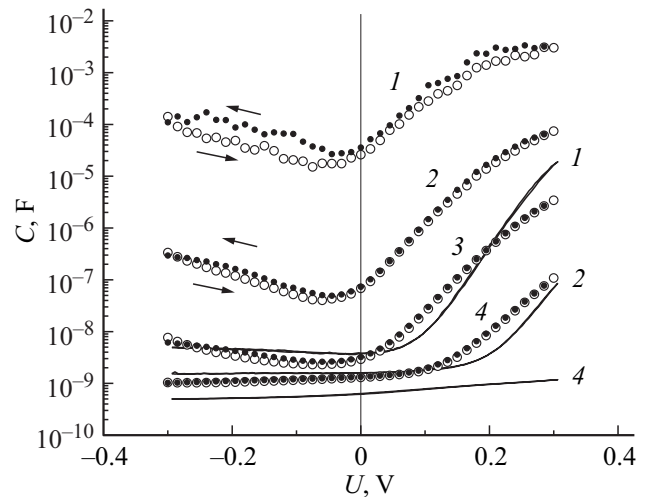


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики структуры Pd/оксид/InP при различных частотах измерения: 1 — 33 Гц, 2 — 1 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 100 кГц; сплошные кривые — на воздухе; кривые, показанные символами, соответствуют газовой среде с 4% водорода; стрелки показывают направление изменения напряжения на структуре.

водорода на свойства в основном слоя АО. Можно предположить, что наблюдаемые изменения емкости вызваны образованием связанного заряда в объеме АО или вблизи границы раздела Pd/оксид, причем заряда положительного, так как „водородные“ вольт-фарадные характеристики сдвинуты по отношению к „воздушным“ в сторону отрицательных напряжений на структуре. Заряженные центры, образовавшиеся в АО, в области частот до 30 кГц поляризуются во внешнем поле. При этом изменяется диэлектрическая проницаемость АО, что приводит к появлению гистерезиса на вольт-фарадных характеристиках (см. рис. 4). Диапазон частот, где наблюдается гистерезис, соответствует механизму ионной поляризации центров в твердом теле. Природа образующихся в АО положительно заряженных центров может быть связана с проникновением в достаточно рыхлый аморфный слой анодного оксида атомов водорода или, скорее, протонов при ионизации атомов водорода в палладию.

Если оценить число атомов водорода, поглощенных структурой, исходя из растворимости водорода в палладию [7], то получим $\sim 1 \cdot 10^{14}$ атомов, что численно равно заряду (по числу электронов на обкладке конденсатора), определенному из емкости структуры Pd/оксид/InP на частоте 33 Гц (рис. 5).

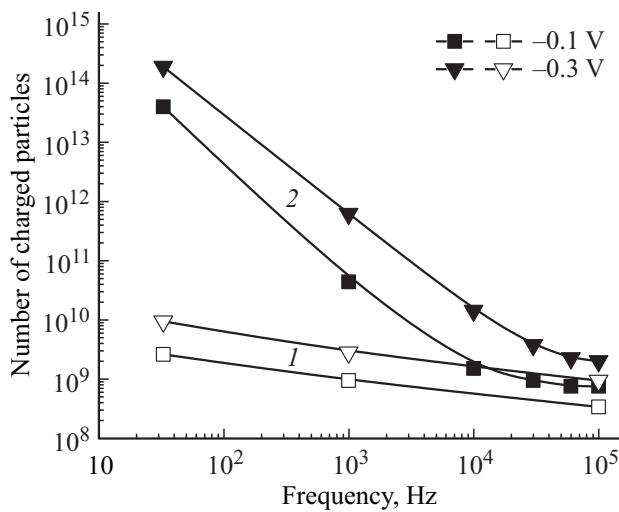


Рис. 5. Частотная зависимость количества зарядов (в единицах электронов), определенного из емкости структуры Pd/оксид/InP, на воздухе (1) и в среде с 4% водорода (2).

Эта оценка подтверждает предположение, что дополнительный заряд связан с присутствием водорода в структуре и этот заряд сосредоточен в слое анодного оксида.

4. Заключение

Созданы структуры Pd/оксид/InP и исследован их импеданс на воздухе и в азотно-водородных газовых смесях. Показано, что свойства структур могут быть описаны в рамках эквивалентной схемы, состоящей из параллельной RC-цепочки с последовательным сопротивлением. Полная емкость структуры определяется последовательно включенными емкостями слоя анодного оксида и барьера на границе оксид/InP. Заряд в единицах электронов, определенный из емкости структуры в водородной среде, равен числу атомов водорода, растворенного в палладии. Растворенный в структуре водород формирует положительный заряд в оксиде или на границе Pd/оксид. В области частот от низкой до 30 кГц наблюдается гистерезис на вольт-фарадных характеристиках при отрицательных напряжениях на структуре, что может быть связано с ионной поляризацией центров, образовавшихся в анодном оксиде.

Благодарности

Авторы благодарят А.А. Гуткина, В.С. Юферева и С.Ф. Мусихина за обсуждение экспериментальных результатов и полезные советы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Podlepetsky, M. Nikiforova, A. Kovalenko. *Sensors Actuators B*, **254**, 1200 (2018).
- [2] P. Sun, Y. Yu, J. Xu, Y. Sun, J. Ma, G. Lu. *Sensors Actuators B*, **160** (1), 244 (2011).
- [3] W.C. Liu, H.J. Pan, H.I. Chen, K.W. Lin, C.K. Wang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 6254 (2001).
- [4] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Banach. *Sensors Actuators B*, **157**, 329 (2011).
- [5] Б.В. Некрасов. *Основы общей химии* (М., Химия, 1973) т. 2, с. 382.
- [6] F.D. Manchester, A. San-Martin, J.M. Pitre. *J. Phase Equilibria*, **15**, 62 (1994).
- [7] K. Skucha, Zh. Fan, K. Jeon, A. Javey, B. Boser. *Sensors Actuators B*, **145**, 232 (2010).
- [8] Kh.M. Salikhov, S.V. Slobodchikov, B.V. Russu. *SPIE*, **3122**, 494 (1997).
- [9] С.М. Репинский. *Введение в химическую физику поверхности твердых тел* (Новосибирск, Наука, 1993) с. 94.
- [10] О.В. Константинов, В.Д. Дымников, М.А. Митцев. *ФТП*, **42** (8), 947 (2008).
- [11] I.N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura. *J. Appl. Phys.*, **52**, 6227 (1981).
- [12] 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).
- [13] В.А. Шутаев, В.Г. Сидоров, Е.А. Гребенщикова, Л.К. Власов, А.А. Пивоварова, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **53** (10), 1427 (2019).
- [14] Е.А. Гребенщикова, Х.М. Салихов, В.Г. Сидоров, В.А. Шутаев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **52** (10), 1183 (2018).
- [15] В.И. Гаман, В.И. Балюба, В.Ю. Грицык, Т.А. Давыдова, В.М. Калыгина. *ФТП*, **42** (3), 341 (2008).
- [16] С.В. Тихов, В.П. Лесников, В.В. Подольский, М.В. Шилова. *ЖТФ*, **65** (11), 120 (1995).
- [17] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, А.В. Пенцов, Е.В. Руссу, С.В. Сlobodchikov, В.М. Фетисова. *ЖТФ*, **61** (9), 173 (1991).
- [18] K. Zdansky. *Nanoscale Res. Lett.*, **6** (1), 490 (2011).
- [19] J. Grym, O. Procházková, R. Yatskiv, K. Píková. *Nanoscale Res. Lett.*, **6** (392), 4 (2011).
- [20] H.I. Chen, Y.I. Chou, C.Y. Chu. *Sensors Actuators B*, **85**, 10 (2002).
- [21] Е.А. Гребенщикова, В.Г. Сидоров, В.А. Шутаев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **53** (2), 246 (2019).
- [22] Е.А. Гребенщикова, В.А. Шутаев, А.А. Капралов. Патент на изобретение № 2621879 (2016).
- [23] G.S. Korotchenkov, N.P. Bejan. *IEEE*, **1**, 301 (1998).
- [24] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* (Hoboken, N.J. Wiley, 2018) p. 11.

Редактор Г.А. Оганесян

Hydrogen Influence on the Impedance of Pd/oxide/InP

V.A. Shutaev¹, E.A. Grebenshchikova¹, V.G. Sidorov²,
M.E. Kompan¹, Yu.P. Yakovlev¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² IBSG Co. Ltd.,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The impedance and capacitance properties of Pd/oxide/InP structures within the frequency range 10^{-1} – 10^5 Hz in air and in gaseous hydrogen-nitrogen mixture at 300 K have been studied. The characteristics of investigated structures can be characterized by parallel RC circuit model with the connected serial resistance. In hydrogen medium the active resistance of the structures decreases by 3 orders of magnitude and the capacitance increases by 1–3 orders of magnitude depending on frequency that is due probably to the positive charged centers formed in the oxide layer. In hydrogen medium the hysteresis has been found on CV-characteristics of the structures that may be explained by ion polarization of formed centers. It is shown that measured in electron units the full charge of the centers practically coincides with the quantity of hydrogen atoms absorbed by palladium.