

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

PACS number(s): 73.20.Hb, 73.25.+i
УДК 621.315.592

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОГО ЛЕГУВАННЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ P-N ПЕРЕХОДІВ НА ОСНОВІ GaAs ЯК ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

О. О. Птащенко¹, Ф. О. Птащенко², В. Р. Гільмутдінова¹

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026

²Одеська національна морська академія, вул. Дідріхсона, 8, м. Одеса, 65029
aptash@list.ru

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОГО ЛЕГУВАННЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ P-N ПЕРЕХОДІВ НА ОСНОВІ GaAs ЯК ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

О. О. Птащенко, Ф. О. Птащенко, В. Р. Гільмутдінова

Анотація. Досліджено вплив тривалої витримки p-n переходів на основі GaAs у вологих парах NH₃ з парціальним тиском 12 кПа на їхні характеристики як сенсорів парів води та аміаку. Встановлено, що вказана обробка веде до утворення повільних донорних поверхневих центрів з часом десорбції $\tau=(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^5$ с; які суттєво підвищують чутливість сенсорів. Досягнуто порогу чутливості сенсорів до парів аміаку $P_a^{\min} = 0,1$ Па (що відповідає 1ppm), чутливості 40 нА/Па до парів NH₃ і 25 нА/кПа до парів води. Верхня межа області чутливості сенсорів парів аміаку після вказаної обробки складає 200 Па і обумовлена наявністю поверхневих рівнів глибиною 0,18–0,20 еВ. Розширення області чутливості сенсора в результаті обробки дало змогу виявити кілька повільних глибоких поверхневих рівнів у GaAs.

Ключові слова: газовий сенсор, чутливість, p-n перехід, поверхнєве легування, глибокі рівні, провідний канал

EFFECT OF SURFACE DOPING ON THE CHARACTERISTICS OF GaAs P-N JUNCTIONS AS GAS SENSORS

O. O. Ptashchenko, F. O. Ptashchenko, V. R. Gilmutdinova

Abstract. Effect of a durable exposure of GaAs p-n junctions in damped NH₃ vapors with a partial pressure of 12 kPa was investigated on their characteristics as water and ammonia vapors sensors. It was established that such a treatment forms some slow donor surface centers with a desorption time of $\tau=(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^5$ s, that significantly enhance the sensitivity of the sensors. A sensitivity

threshold to ammonia vapors of $P_a^{\min} = 0,1 \text{ Па}$ was reached (that corresponds to 1 ppm), as well a sensitivity of 40nA/Pa to NH_3 vapors and 25nA/kPa to water vapors. Upper limit of the sensors sensitivity range to ammonia vapors after the treatment is of 200 Pa and is due to the presence of some surface levels of 0.18–0.20 eV depth. The widening of the sensitivity range of the sensors as a result of the treatment enabled to establish some slow deep surface levels in GaAs.

Keywords: gas sensor, sensitivity, p-n junction, surface doping, deep levels, conducting channel

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ P-N ПЕРЕХОДОВ ОСНОВЕ GaAs КАК ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

А. А. Птащенко, Ф. А. Птащенко, В. Р. Гильмутдинова

Аннотация. Исследовано влияние длительной выдержки p-n переходов на основе GaAs во влажных парах NH_3 с парциальным давлением 12 кПа на их характеристики как сенсоров паров воды и аммиака. Обнаружено, что указанная обработка приводит к образованию медленных донорных поверхностных центров со временем десорбции $\tau = (3,3 \pm 0,1) 10^5 \text{ с}$; которые существенно повышают чувствительность сенсоров. Достигнут порог чувствительности сенсоров к парам аммиака $P_a^{\min} = 0,1 \text{ Па}$ (что соответствует 1ppm), чувствительности 40 нА/Па к парам NH_3 та 25 нА/кПа к парам воды. Верхняя граница области чувствительности сенсоров паров аммиака после указанной обработки составляет 200 Па и обусловлена присутствием поверхностных уровней глубиной 0,18–0,20 эВ. Расширение области чувствительности сенсора в результате обработки дало возможность обнаружить несколько медленных глубоких поверхностных уровней в GaAs.

Ключевые слова: газовый сенсор, чувствительность, p-n переход, поверхностное легирование, глубокие уровни, проводящий канал

1. Вступ

Газові сенсори на основі p-n переходів [1, 2] мають переваги перед іншими сенсорами на основі полікристалічних плівок оксидів [3, 4] і діодів Шотткі [5, 6]. P-n переходи на основі широкозонних напівпровідників мають високий потенціальний бар'єр для носіїв заряду і, як результат, малий фоновий струм. Сенсори на p-n переходах мають кристалічну структуру, високу чутливість при кімнатній температурі, селективність до компонентів газу і можуть бути виготовлені за мікроелектронною технологією. Чутливість сенсорів на основі p-n переходів до парів аміаку, етанолу, води та ін. обумовлена формуванням поверхневого каналу з електронною провідністю під впливом електричного поля, створеного іонізованими донорними молекулами, адсорбованими на поверхні природного оксидного шару [7, 8].

P-n переходи на основі GaAs [8] мають менший фоновий струм і більш високу газову чутливість, ніж кремнієві [9], що обумовлено більшою шириною забороненої зони та вищою рухливістю електронів.

Чутливість p-n переходів на основі напівпровідників A^3B^5 до парів аміаку, води та етанолу можна суттєво підвищити за рахунок поверхневого легування атомами сірки [10, 11]. Можливі два альтернативні (або ж взаємно доповнюючі) пояснення даного ефекту: а) зменшення щільності поверхневих станів у GaAs за рахунок насичення обірваних зв'язків [12]; б) компенсація акцепторних поверхневих станів атомами сірки, які є донорами у напівпровідниках $A^{III}B^V$. Недоліком вказаного способу підвищення газової чутливості p-n переходів є використання не окремих атомів сірки, а водних або спиртових розчинів сполук сірки. Наприклад, при використанні розчинів

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на поверхні кристала можуть осаджуватися, крім атомів сірки, атоми Na, які, внаслідок високої рухливості, зменшують стабільність характеристик р-п переходу. Для підвищення чутливості та стабільності газових сенсорів на основі р-п переходів актуальним є пошук нових способів їх поверхневого легування. В попередній роботі [13] показано, що обробка кремнієвих р-п переходів у парах аміаку високої концентрації веде до суттєвого підвищення їх чутливості як газових сенсорів.

Метою даної роботи було вивчення впливу поверхневого легування р-п переходів на основі GaAs на їхні характеристики як газових сенсорів. Легування проводилось тривалою витримкою зразків у атмосфері вологих парів аміаку при парціальному тиску аміаку 12 кПа. Структура зразків описана в попередній роботі [8]. Досліджено вплив складу газового середовища на електричні характеристики р-п переходів. Шляхом аналізу вольт-амперних характеристик (ВАХ) оцінено глибину локальних рівнів, які обмежують чутливість газових сенсорів. Досліджувався вплив тривалого зберігання після вказаної обробки на характеристики р-п переходів. Проведено двовимірні чисельні розрахунки впливу глибоких центрів на ВАХ р-п переходів при адсорбції донорних молекул.

2. Вплив поверхневого легування на ВАХ р-п переходів

Вимірювались стаціонарні ВАХ прямого і зворотного струмів у р-п переходах в сухому повітрі, в насичених парах води, а також в насичених парах аміаку над його водними розчинами різних концентрацій. На рис. 1а і рис. 1б наведено ВАХ прямого струму одного з р-п переходів, виміряні відповідно до і після обробки. При отриманні кривих 1 на рис. 1а і 1' на рис. 1 б зразок знаходився в сухому повітрі. В області струмів 10нА – 1мА вказані ВАХ відповідали виразу

$$I(V) = I_0 \exp[qV / (n_i kT)], \quad (1)$$

де I_0 – стала; q – заряд електрона; k – стала Больцмана; T – температура; n_i коефіцієнт неідеальності ВАХ. Значення коефіцієнта неідеальності $n_i \approx 2$ свідчить, що прямий стум обумовлений рекомбінацією електронів і дірок через глибокі рівні у збідненому шарі в об'ємі та на поверхні кристала. Зіставлення кривих 1

і 1' на відповідних рисунках показує, що обробка не впливає на ВАХ, виміряні в сухому повітрі. Це означає, що поверхнева щільність рекомбінаційних центрів, їх заповнення електронами, а також просторовий розподіл електронів і дірок та його залежність від напруги однакові до і після обробки.

Криві 2 і 2', відповідно, на рис. 1а і 1б отримані в парах води. Порівняння кривих 1 і 2 на рис. 1а свідчить, що до обробки пари води з парціальним тиском 2,5 кПа практично не впливають на струм в р-п переході. В той же час зіставлення кривих 1' і 2' на рис. 1б показує, що після обробки адсорбція молекул води суттєво підвищує поверхневий струм. При напрузі 0,5 В струм зростає внаслідок обробки на 50 разів.

Криві 3 – 9 на рис. 1а і 3' – 10' на рис. 1б виміряні в повітрі в присутності парів NH_3 з різними значеннями парціального тиску P_a аміаку, відповідно, до і після обробки. Порівняння даних кривих свідчить, що обробка веде до різкого зростання поверхневого струму, зумовленого адсорбцією молекул NH_3 .

Отримані результати можна пояснити за врахуванням того, що чутливість сенсорів на основі р-п переходів до парів аміаку та води обумовлена формуванням в р-області поверхневого каналу з електронною провідністю під впливом електричного поля, створеного іонізованими донорними молекулами, адсорбованими на поверхні природного оксидного шару [9 – 11]. В однорідній частині каналу виконується рівність

$$N_{ns} = N_i - N_{sf}^- - N_{ss}^- + N_{sd}^+ - N_{sa}^-, \quad (2)$$

де N_{ns} – число вільних електронів у каналі на 1см^2 поверхні; N_i – поверхнева щільність адсорбованих іонів; N_{sf}^- і N_{ss}^- – значення щільності іонізованих (заповнених електронами) акцепторних швидких і повільних поверхневих центрів, відповідно; N_{sd}^+ – поверхнева щільність іонізованих донорних поверхневих центрів; N_{sa}^- – число іонізованих акцепторів у поверхневому шарі просторового заряду на 1см^2 поверхні, тобто

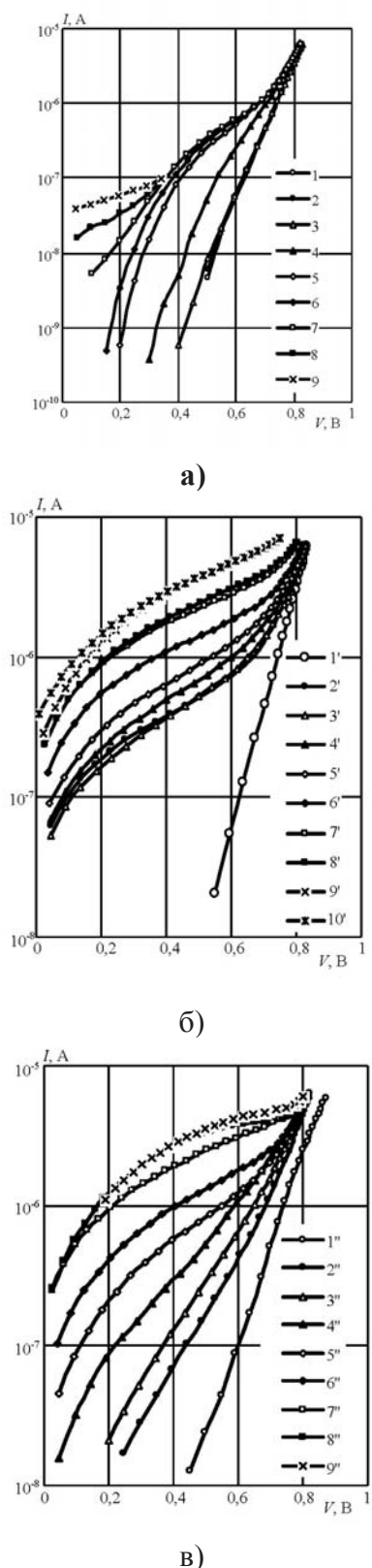


Рис. 1. ВАХ прямого струму р-п переходу, виміряні до (а) і після (б) обробки, а також через $3,5 \cdot 10^5$ с після обробки (в). Вимірювання проводилися в сухому повітрі (1, 1', 1''), в парах води (2, 2', 2'') та в парах аміаку з парціальним тиском NH_3 , Па: 3, 3', 3'' – 1; 4, 4', 4'' – 5; 5, 5', 5'' – 10; 6, 6', 6'' – 20; 7, 7', 7'' – 50; 8, 8', 8'' – 100; 9, 9', 9'' – 200; 10' – 12000.

$$N_{sA}^- = N_A^- w_s, \quad (3)$$

де N_A^- – концентрація іонізованих акцепторів у р-області; w_s – товщина поверхневого шару просторового заряду [13]. Із формули (2) видно, що підвищення поверхневої щільності іонізованих донорних поверхневих центрів N_{sD}^+

веде до зростання числа вільних електронів у каналі, а значить, і до збільшення поверхневого струму при фіксованій щільності адсорбованих іонів. Суттєвий вплив обробки на струм, обумовлений адсорбцією молекул NH_3 та H_2O , та відсутності впливу на струм, виміряний у сухому повітрі, можна пояснити зростанням

величини N_{sD}^+ у рівності (2), тобто утворенням донорних повільних поверхневих центрів, які не є рекомбінаційними центрами. Поверх-

нева щільність швидких центрів N_{sf} , з якими пов'язана поверхнева рекомбінація, при цьому залишається незмінною. Крім того, поверхнева щільність нових донорних центрів при вказаних умовах обробки недостатня для утворення поверхневого провідного каналу. Тому ВАХ прямого струму, виміряні в сухому повітрі, практично не змінюються при такій обробці. Але введені донорні центри частково компенсують акцепторні повільні поверхневі центри і суттєво полегшують формування поверхневого провідного каналу при адсорбції донорних молекул із навколишньої атмосфери.

3. Вплив глибоких рівнів на ВАХ р-п переходів

Криві 2 і 3 на рис. 1а збігаються з кривою 1, тобто до обробки пари води при парціальному тиску 2,5 кПа і пари аміаку при тиску 1 Па не впливають на поверхневий струм р-п переходу. В той же час криві 2' і 3' на рис. 1б, отримані після обробки, лежать значно вище кривої 1', тобто адсорбція молекул H_2O і NH_3 різко збільшує струм. Відсутність впливу парів води і парів аміаку при їх парціальному тиску $P_a=1$ Па на ВАХ р-п переходів до обробки можна пояснити присутністю не заповнених електро-

нами у рівноважному стані глибоких поверхневих центрів. Розрахунки показали, що при зростанні поверхневої щільності адсорбованих іонів N_i у формулі (2) рівень Фермі (і квазірівень Фермі для електронів у нерівноважному випадку) практично не підвищується (тобто концентрація електронів у с-зоні не зростає), поки відповідні глибокі акцептори не заповняться електронами. При частковому заповненні акцепторних повільних поверхневих центрів формула (2) спрощується до

$$\Delta N_{ss}^- \approx \Delta N_i \gg \Delta N_{ns}, \quad (4)$$

де ΔN_{ss}^- , ΔN_i і ΔN_{ns} – зміни відповідних величин при адсорбції донорних молекул. При напрузі прямого зміщення 0,4 В поверхневий струм на кривих 1–3 рис 1а складає 0,59 нА. При цьому поверхневий канал відсутній. Використовуючи параметри зразка, можна стверджувати, що при цьому відстань квазірівня Фермі для електронів від с-зони $F_{cn} \geq 0,41 \text{ eV}$, тобто глибина поверхневого повільного рівня, який перешкоджає зростанню струму при тиску аміаку $P_a \leq 1 \text{ Па}$, складає $E_{s1} \geq 0,41 \text{ eV}$. Відомо [14, 15], що в р-п переходах на основі GaAs існують глибокі рівні, які знаходяться посередині забороненої зони і мають велику щільність, достатню для закріплення рівня Фермі посередині забороненої зони, тобто на глибині $E_{s1} = 0,7 \text{ eV}$ від с-зони. Так що збіг кривих 1–3 на рис 1а можна пояснити наявністю даних рівнів, тобто $E_{s1} = E_{si} = 0,7 \text{ eV}$.

Хід кривих 7, 8 і 9 на рис 1а, отриманих при значеннях тиску P_a аміаку, відповідно, 50, 100 і 200 Па, при $V \geq 0,34 \text{ В}$ збігається, тобто залежність $I(P_a)$ насичується. Така поведінка залежності $I(P_a)$ свідчить про наявність повільного поверхневого рівня з глибиною E_{s2} , до якого доходить електронний квазірівень Фермі при $P_a = 50 \text{ Па}$ і який продовжує заповнюватися електронами при подальшому зростанні P_a до 200 Па. Аналогічним чином,

як це робилося для рівня E_{s1} , за врахуванням того, що при даних значеннях P_a при $V = 0,34 \text{ В}$ струм складає 0,1 мкА, оцінка дає $E_{s2} = 0,27 \text{ eV}$. Таким чином, нижня границя області чутливості прямого струму досліджених р-п переходів до парів аміаку обумовлена наявністю поверхневого рівня глибиною E_{s1} , а верхня границя пов'язана з рівнем E_{s2} . Поверхневий рівень з глибиною 0,27 eV був виявлений у GaAs методом нестационарної спектроскопії глибоких рівнів у роботі [16].

Після обробки, як це видно із порівняння кривих на рис. 1а і 1б, величина струму, обумовленого адсорбцією молекул води і аміаку, різко зросла. При цьому криві 2' і 3' на рис. 1б збігаються при $V \geq 0,4 \text{ В}$, що відповідає струму 0,39 мкА. Збіг кривих свідчить про наявність частково заповненого глибокого рівня E_{s3} . Врахування наведених даних дає оцінку $E_{s3} = 0,24 \text{ eV}$. Різниця оцінок E_{s2} і E_{s3} має порядок $kT = 0,026 \text{ eV}$, так що ці рівні практично збігаються. Таким чином, до обробки заповнення електронами рівня E_{s2} перешкоджало зростанню струму при зростанні P_a від 50 до 200 Па. Після обробки, тобто введення донорних поверхневих центрів, вказаний рівень майже повністю заповнюється електронами при $P_a = 1 \text{ Па}$, і при подальшому зростанні тиску аміаку відбувається збільшення струму.

Криві 7' і 8' на рис. 1б, тобто ВАХ, отримані при значеннях $P_a = 50 \text{ Па}$ і 100 Па , збігаються при $V \geq 0,2 \text{ В}$ та $I \geq 0,94 \text{ мкА}$, що дає оцінку глибини ще одного рівня $E_{s4} = 0,2 \text{ eV}$.

Криві 9' і 10', отримані при значеннях $P_a = 200 \text{ Па}$ і 12000 Па , збігаються при $V \geq 0,33 \text{ В}$, $I \geq 2,2 \text{ мкА}$, що дає оцінку ще одного глибокого рівня $E_{s5} = 0,18 \text{ eV}$. Зростання парціального тиску парів аміаку від 200 до 12000 Па, тобто в 60 разів, не веде до заповнення даного рівня. Таким чином, можна вважати, що повільний поверхневий рівень з глибиною $E_{s5} = 0,18 \text{ eV}$ обмежує зверху область чутливості до парів NH_3 досліджених р-п перехо-

дів. Рівень з глибиною 0,18 еВ, виявлений методом нестационарної спектроскопії глибоких рівнів [17], є одним з основних глибоких рівнів у шарі власного оксиду на кристалах GaAs і його концентрація зростає при обробці у плазмі кисню. Донорні рівні, що утворюються при адсорбції молекул аміаку, достатньо мілкі, так що при високій концентрації можуть зумовлювати виродження електронів у с-зоні арсеніду галію [18].

Порівняння кривих 2' – 7' на рис. 1б з кривими 2 – 7 на рис. 1а і показує, що обробка, тобто тривала витримка р-n переходів у парах аміаку з парціальним тиском 12 кПа, веде до різкого зростання струму, обумовленого адсорбцією парів води і аміаку. Але при цьому струм у вологих парах аміаку при $P_a=1$ Па (тобто при одночасній наявності парів води і аміаку) і у парах води однаковий, тобто пари аміаку при такому значенні тиску не детектуються. Це обмеження чутливості до парів аміаку, як вказувалося вище, обумовлено частковим заповненням рівня E_{S3} .

Уникнути вказаного обмеження можна за рахунок зменшення величини N_{sd}^+ – поверхневої щільності введених обробкою іонізованих донорних поверхневих центрів. Ми для цього використали поступове зменшення величини N_{sd}^+ при тривалому зберіганні зразка після обробки. На рис. 1в показані ВАХ прямого струму того ж р-n переходу, виміряні в сухому повітрі (крива 1''), в парах води (2'') і в парах аміаку при різних значеннях його парціального тиску (криві 3'' – 9'') після зберігання зразка протягом $3,5 \cdot 10^5$ с після обробки. Крива 3'', виміряна в парах і аміаку при $P_a=1$ Па, лежить значно вище від кривої 2'', отриманої в парах води.

Чутливість р-n переходу як газового сенсора визначалась за виразом [19]

$$S = \Delta I / \Delta P, \quad (5)$$

де ΔI – зміна струму в р-n переході при зміні парціального тиску даних парів на ΔP . Аналіз кривих 2'' і 3'' на рис. 1в дає значення чутливості до парів води $S_g=27$ нА/кПа та до парів

аміаку $S_a=53$ мкА/кПа при напрузі $V=0,4$ В.

Таким чином, збіг кривих 2 і 3 на рис. 1а і кривих 2' і 3' на рис. 1б пояснюється не однаковим числом адсорбованих іонів води і аміаку, а наявністю частково заповнених глибоких поверхневих рівнів у р-області, які обмежують величину струму.

Про наявність глибоких поверхневих рівнів у р-області (де утворюється провідний канал при адсорбції донорних молекул) може свідчити немонотонність похідної ВАХ р-n переходів. Адсорбція донорних молекул впливає на ВАХ зворотного струму в значно ширшому діапазоні прикладених напруг, ніж на ВАХ прямого струму. Тому ми аналізували залежність величини $\frac{d \ln I}{dV}$ від величини зворотного

струму в р-n переходах. На рис. 2 наведено такі залежності, отримані із аналізу ВАХ зворотного струму р-n переходу, виміряні при значеннях парціального тиску аміаку, відповідно, 50, 100 і 200 Па. Розрахунки показали,

що мінімуми похідної $\frac{d \ln I}{dV}$ відповідають про-

ходженню електронного квазірівня Фермі у поверхневому провідному каналі через відповідний акцепторний рівень. Криві 1-3 мають три різних мінімуми. Оцінити положення квазірівня Фермі з ВАХ зворотного струму складно внаслідок нелінійності ВАХ. При прямому зміщенні, на ділянці лінійності ВАХ (до $V=0,5$ В) практично вся напруга падає на каналі. Ми вважали, що при прямому і зворотному зміщеннях на каналі падає одна і та ж напруга, якщо значення тиску аміаку і струму при даних зміщеннях однакові. Таким чином, за трьома мінімумами похідної ми отримали три положення глибоких рівнів: 0,25еВ, 0,21 еВ і 0,19 еВ. Розкид положень мінімумів для кривих 1-3, отриманих при трьох значеннях парціального тиску аміаку, дає похибку вказаних величин $\Delta E = 0,006$ еВ. Отримані глибини рівнів мало відрізняються від величин $E_{S2}=0,24$ еВ, $E_{S4}=0,2$ еВ та $E_{S5}=0,18$ еВ, отриманих вище з ВАХ прямого струму.

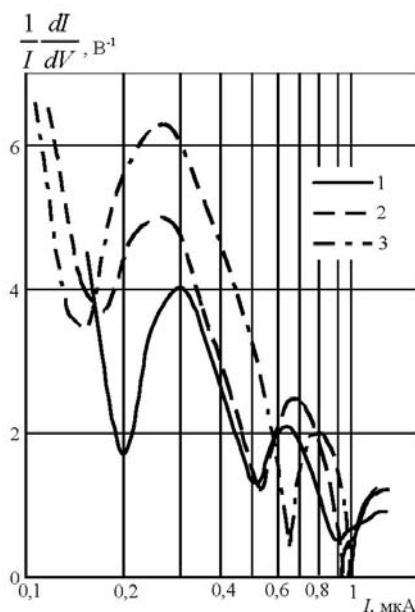


Рис. 2. Залежність величини $\frac{1}{I} \frac{\Delta I}{\Delta V}$ від поверхнево-зворотного струму, отримана за аналізом ВАХ при різних значеннях парціального тиску аміаку, Па: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200.

4. Вплив обробки на газову чутливість р-п переходів

Нами досліджувався вплив обробки на поріг чутливості р-п переходів до вологих парів аміаку та на верхню межу області чутливості. Поріг чутливості визначався як мінімальне значення парціального тиску аміаку P_a^{\min} , яке може бути зафіксоване даним сенсором при фіксованій прикладеній напрузі. На це значення впливає наявність парів води у навколишній атмосфері, а також похибки вимірювальних приладів.

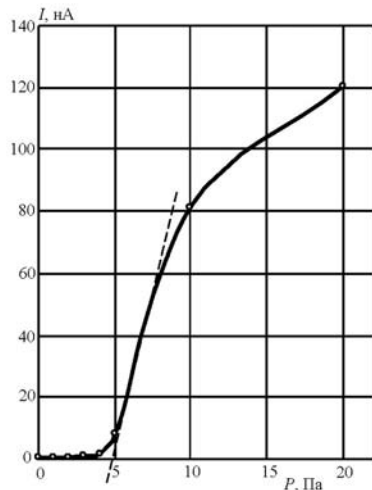
На рис. 3а наведена залежність поверхнево-го струму I в р-п переході, вимірюного при напрузі прямого зміщення $V=0,4$ В, від парціального тиску P_a аміаку до обробки. Дотична до початкової ділянки кривої $I(P_a)$ позначена штриховим відрізком, який перетинається з віссю абсцис при $P_a=5$ Па, що дає оцінку порогу чутливості р-п переходу до аміаку $P_a^{\min}=5$ Па.

На рис. 3б представлена аналогічна крива, отримана після обробки. Горизонтальна штрихова лінія відповідає струму, вимірюному в парах води без аміаку. В даному випадку поріг

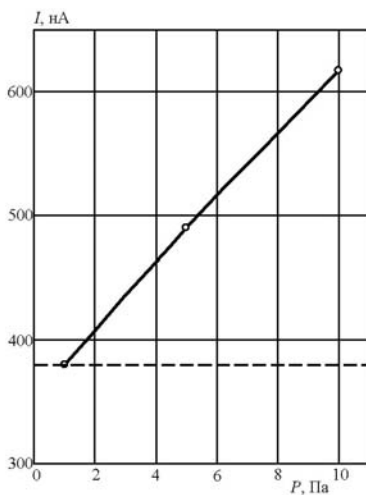
чутливості визначався за точкою перетину кривої $I(P_a)$ зі штриховою лінією, що дає $P_a^{\min}=1$ Па. Таким чином, обробка веде до зниження порогу чутливості р-п переходу до парів аміаку. Але, як видно із рис 3б, при обробці одночасно збільшується і струм, обумовлений адсорбцією молекул води. В присутності парів води електронний квазірівень Фермі закріплюється на рівні E_{s3} при значеннях парціального тиску аміаку $P_a \leq 1$ Па. Зниження порогу чутливості до аміаку після вказаної обробки спостерігалось на всіх досліджених р-п переходах на основі GaAs.

На рис. 3в наведена залежність $I(P_a)$, вимірюна на тому ж зразку при напрузі прямого зміщення $V=0,4$ В через $3,5 \cdot 10^5$ с після обробки. За час зберігання число введених обробкою поверхневих донорів зменшилося, рівень Фермі опустився значно нижче рівня E_{s3} , так що струм, обумовлений адсорбцією парів води, зменшився до 67,6 нА, що відповідає штриховій лінії на рис. 3в. Прямолінійна ділянка кривої $I(P_a)$, перетинається зі штриховою лінією при $P_a=0$. У цьому випадку поріг чутливості до аміаку визначається похибками вимірювання струму р-п переходу у вологих парах аміаку і у парах води. Сумарна похибка складала 5нА, що дає $P_a^{\min} = 0,1$ Па

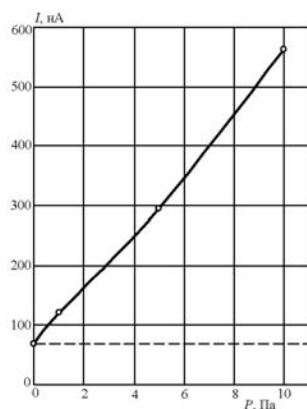
Чутливість сенсора до парів аміаку в області малих значень парціального тиску (до 10 Па) визначалась згідно з формулою (5) за нахилом лінійних ділянок кривих $I(P_a)$ на рис. 3 і для даного зразка склала 15 нА/Па до обробки, 25 нА/Па після обробки і 44 нА/Па після зберігання протягом $3,5 \cdot 10^5$ с після обробки. У інших досліджених зразках чутливість до парів аміаку в області малих значень парціального тиску складала 10-20 нА/Па до обробки і 25-40 нА/Па після обробки. Максимальна чутливість до парів води складала 20-25 нА/кПа, що на три порядки менше, ніж чутливість до парів NH_3 .



а)



б)



в)

Рис. 3. Залежність поверхневого струму I в р-п переході, виміряного при напрузі прямого зміщення $V=0,4$ В, від парціального тиску P_a аміаку до обробки (а), після обробки (б) та через $3,5 \cdot 10^5$ с після обробки (в). Горизонтальні штрихові лінії відповідають струму в парах води.

5. Вплив тривалості зберігання на ВАХ р-п переходів

Досліджувалися зміни ВАХ р-п переходів при тривалому зберіганні зразків після обробки. Рис. 4 ілюструє залежність поверхневого струму, викликаного адсорбцією молекул аміаку, від тривалості зберігання р-п переходу в сухому повітрі після обробки. Криві 1 – 4, виміряні при різних значеннях парціального тиску аміаку при $V=0,4$ В, в логарифмічному масштабі мають лінійні відрізки, які відповідають виразу

$$I = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (6)$$

де $\tau=(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^5$ с. Такі ж значення τ отримані для випадку, коли поверхневий струм був обумовлений адсорбцією молекул води. Вказану залежність можна пояснити нестабільністю поверхневих донорних центрів, утворених при обробці. При цьому τ – середній час життя даного центра, який пов'язаний з енергією зв'язку центра ΔE виразом

$$1/\tau = \omega_0 \exp\left(-\frac{q\Delta E}{kT}\right), \quad (7)$$

де ω_0 – частота локальних коливань відповідного центра (в класичній моделі – частота коливань центра в потенціальній ямі). Взнявши $\omega_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, отримаємо, при даному значенні τ , оцінку енергії зв'язку центра $\Delta E \approx 1,1$ еВ. Із формули (7) видно, що неточність вибору значення ω_0 в межах одного порядку величини дає похибку оцінки ΔE не більше 0,06 еВ. Більш точне значення ΔE можна було б отримати із вимірювань температурної залежності τ , але такі вимірювання ускладнюються залежністю ймовірностей адсорбції та десорбції молекул води та аміаку від температури.

6. Висновки

Проведені дослідження впливу тривалості витримки р-п переходів на основі GaAs у вологих парах NH_3 з парціальним тиском 12 кПа на їхню газову чутливість показали, що, крім виявленого раніше в роботах [1, 7, 8] утворення мілких донорів з часом десорбції $\tau_1 < 100$ с, адсорбція молекул аміаку веде до появи повільних донорних поверхневих центрів з часом десорбції $\tau_2=4 \cdot 10^5$ с.

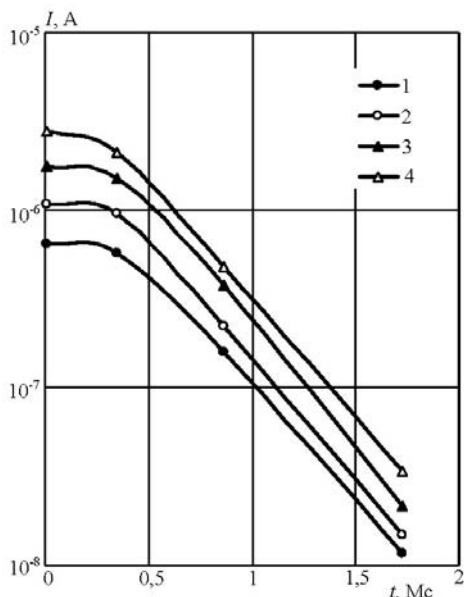


Рис. 4. Залежність прямого поверхневого струму, виміряного при $V=0,4$ В, від тривалості зберігання зразка після обробки. Криві отримані при різних значеннях парціального тиску аміаку, Па: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100.

Дані центри локалізовані поблизу зовнішньої поверхні шару природного оксиду і суттєво підвищують чутливість р-п переходів як сенсорів парів аміаку та води. Енергія десорбції вказаних центрів біля 1еВ, що свідчить про хімічну природу адсорбції молекул аміаку при даній обробці.

В оптимальних умовах досягнуто порогу чутливості р-п переходів на основі GaAs до парів аміаку $P_a^{\min} = 0,1$ Па (що відповідає 1ррт) та чутливості до даних парів 40 нА/Па. Встановлено, що чутливість до парів води при цьому на три порядки менша.

Верхня межа динамічного діапазону (області чутливості) р-п переходів як сенсорів парів аміаку після вказаної обробки складає 200 Па і обумовлена наявністю поверхневих рівнів глибиною 0,18–0,20 еВ, що знаходяться у шарі власного оксиду і не пов'язані з адсорбованими молекулами NH_3 .

Розширення динамічного діапазону сенсора в результаті обробки дало змогу виявити кілька повільних глибоких поверхневих рівнів у GaAs і оцінити їхню глибину.

Література

1. Птащенко А. А. Влияние газовой среды на поверхностный ток в р-п гетероструктурах на основе GaAs–AlGaAs / А. А. Птащенко, Е. С. Артеменко, Ф. А. Птащенко // Физика и химия твердого тела. – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 481 – 485.
2. Effect of ammonia vapors on the surface morphology and surface current in p-n junctions on GaP / О. О. Ptashchenko, О. S. Artemenko, M. L. Dmytruk [et al.] // Photoelectronics. – 2005. – No. 14. – P. 97 – 100.
3. Газові сенсори на основі оксиду цинку (огляд) / М. Е. Бугайова, В. М. Коваль, В. Й. Лазаренко [та ін.] // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2005. – №3. – С. 34 – 42.
4. Гаман В. И. Физические основы работы полупроводниковых сенсоров водорода // Известия вузов. Физика. – 2008, №4. – С. 84 – 98.
5. Про природу чутливості до аміаку газових сенсорів на основі структур надтонка титанова плівка – кремній / О. Й. Бомк, Л. Г. Ільченко, В. В. Ільченко [та ін.] // Укр. фіз. журн. – 1999. – Т. 44, №9. – С. 759 – 763.
6. Сенсоры аммиака на основе диодов Pd-n-Si / В. И. Балюба, В. Ю. Грицык, Т. А. Давыдова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 2. С. 285 – 288.
7. Птащенко О. О. Формування поверхневого провідного каналу в р-п структурах при адсорбції іонів / О. О. Птащенко, Ф. О. Птащенко // Вісник ОДУ, сер. Фіз.-мат. науки. – 2003. – Т. 8, № 2. – С. 226 – 233.
8. Птащенко О. О. Вплив парів аміаку на поверхневий струм в р-п переходах на основі напівпровідників A^3B^5 / О. О. Птащенко, О. С. Артеменко, Ф. О. Птащенко // Журнал фізичних досліджень. – 2003. – Т. 7, № 4. – С. 419 – 425.

9. Птащенко Ф. О. Вплив парів аміаку на поверхневий струм у кремнієвих р-п переходах // Вісник ОНУ, сер. Фізика.– 2006. – Т. 11, № 7. – С. 116 – 119.
10. Effect of sulfur atoms on the surface current in GaAs p-n junctions O.O. Ptashchenko, F.O. Ptashchenko, N.V. Masleyeva et al. // Photoelectronics. – 2007.– V. 17. – P. 36-39.
11. Surface current in GaAs p-n junctions, passivated by sulphur atoms. O.O. Ptashchenko, F.O. Ptashchenko, N.V. Masleyeva et al. // Photoelectronics. – 2009. – V. 18, P. 115-118.
12. Photoelectron core-level spectroscopy and scanning-tunneling- microscopy study of the sulphur-treated GaAs(100) surface / P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts, A. A Cafolla. // Physical Review B. – 1994. – V. 50, No. 19. – P. 14237 – 14245.
13. Птащенко Ф. О. Вплив поверхневого легування на характеристики кремнієвих р-п переходів як газових сенсорів / Птащенко Ф. О., Птащенко О. О., Довганюк Г. В. // Фізика і хімія твердого тіла .–2011.– Т. 12, № 3. – С. 782 – 784.
14. Surface and perimeter recombination in GaAs diodes: an experimental and theoretical investigation / P. E. Dodd, T.B. Stellwag, M. R. Melloch, M. S. Lundstrom // IEEE Transact. on Electron Devices.– 1991. – V. 38, №6. – P. 1253 – 1260.
15. Mazhari B. Surface recombination in GaAs p-n junction diode / B. Mazhari, H. Morcos // J. Appl. Phys. – 1993.– V. 73, №11. – P. 7509 – 7514. .
16. Влияние финишной подготовки поверхности арсенида галлия на спектр электронных состояний n-GaAs(100) / Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, И.Н. Арсентьев, Ю.Н. Власов, А.А. Стародубцев // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т 46, № 6. – С. 756-760.
17. Федоров Ю.Ю. Зависимость концентрации глубокий уровней от способа окисления поверхности арсенида галлия / Ю. Ю. Федоров, Т. С. Харламова, В. В. Чикун // Электронная техника. Сер. СВЧ-техника. – 1993. – Вып.2 (456). С.33-35.
18. Ptashchenko O. O. Tunnel surface current in GaAs–AlGaAs p-n junctions, due to ammonia molecules adsorption / Ptashchenko O. O., Ptashchenko F. O., Shugarova V. V. // Photoelectronics. – 2009. – No. 18. – P. 95 – 98.
19. Вашпанов Ю.А., Смынтына В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. – Одесса: Астропринт, 2005. – 216 с.