

PACS: 73.20.Hb, 73.25.+i

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.328645>

ВИКОРИСТАННЯ p - n ПЕРЕХОДІВ НА ОСНОВІ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ З СУЛЬФІДНОМОДИФІКОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ В ЯКОСТІ СЕНСОРІВ АМІАКУ

*Н. В. Маслєєва*¹, <https://orcid.org/0009-0006-2264-3543>

*О. В. Богдан*², <https://orcid.org/0009-0002-9012-4498>

*С. А. Стукалов*¹, <https://orcid.org/0000-0002-2062-5118>

*І. В. Загинайло*², <https://orcid.org/0000-0002-4022-9120>

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Змієнка Всеволода, 2, Одеса, 65026, Україна, e-mail: natali.mas17@gmail.com

² Одеська державна академія будівництва та архітектури, вул. Дідріхсона, 4, Одеса, 65029, Україна, e-mail: ovbogdan@gmail.com

Анотація. Досліджено вплив режимів сульфідної обробки поверхні на вольт-амперні характеристики прямого та оберненого струмів і чутливість p - n переходів на основі $GaAs$ до парів аміаку. Встановлено, що короткотривала обробка зменшує прямі та обернені струми в передпробійній області, виміряні в повітрі, та призводить до зростання чутливості до парів аміаку. Зменшення струмів вихідних структур, виміряних у повітрі, після сульфідної обробки пояснюється зменшенням щільності поверхневих центрів внаслідок видалення оксидного шару. Причиною чутливості p - n структур на основі $GaAs$ до парів аміаку є утворення каналу поверхневої провідності, який закорочує p - n перехід і призводить до зростання прямих струмів в області низьких рівнів інжекції та обернених струмів у передпробійній області. Короткотривала сульфідна обробка за рахунок зменшення щільності поверхневих центрів збільшує кількість вільних електронів у каналі, що призводить до підвищення чутливості оброблених структур до парів аміаку. Збільшення тривалості обробки супроводжується появою нових поверхневих центрів і зменшенням максимально досягнутої чутливості до парів аміаку.

Ключові слова: p - n перехід, $GaAs$, сульфідна обробка, сенсор, чутливість

Вступ

Аміак широко використовується в сучасній промисловості, будівництві та сільському господарстві. Він є токсичною речовиною, тому при роботі з аміаком необхідно контролювати його вміст в атмосфері. В якості сенсорів аміаку зазвичай використовують електрохімічні сенсори. Вони перетворюють інформацію про хімічний склад речовини на електричний сигнал, який може бути легко зареєстрований та проаналізований.

Сучасні сенсори аміаку на основі оксидів мають недостатньо високу чутливість. Додатковим недоліком таких сенсорів є необхідність постійного додаткового підігріву. В якості сен-

сорів парів аміаку також можна використати p - n переходи на основі арсеніду галію [1].

Арсенід галію завдяки своїм унікальним властивостям широко використовується в сучасній електроніці. Висока рухливість носіїв заряду і великі значення максимальної швидкості дрейфу роблять його перспективним матеріалом для створення різних швидкодіючих пристроїв з покращеними характеристиками [2, 3]. Завдяки достатньо великій ширині забороненої зони та малому часу життя носіїв заряду, на основі $GaAs$ можна виготовляти прилади, які можуть працювати в широкому діапазоні температур [3]. У той же час велика щільність поверхневих станів, яка є характерною

для арсеніду галію, призводить до жорсткого закріплення рівня Фермі поблизу поверхневих станів та погано впливає на роботу багатьох напівпровідникових приладів на основі *GaAs*.

Зменшити щільність поверхневих станів та покращити властивості *p-n* переходів на основі *GaAs* можна за допомогою сульфідної обробки [4 – 6]. Вона поєднує в собі як хімічну, так і електронну пасивацію поверхні і є перспективним методом у технології створення напівпровідників групи $A^{III}B^V$ та приладів на їх основі [7 – 10].

Газова чутливість *p-n* переходів на основі *GaAs* також суттєво залежить від щільності поверхневих станів. За рахунок сульфідної обробки з водних розчинів сульфід натрію, можна зменшити щільність поверхневих станів, що може привести до збільшення газової чутливості оброблених структур. Метою роботи було з'ясування механізмів впливу сульфідної обробки різної тривалості на газову чутливість *p-n* переходів на основі *GaAs*.

Для проведення досліджень використовувалися діоди на основі *GaAs*, які були отримані епітаксіальним нарощуванням *GaAs(Si)* на підкладку *GaAs(Te)*. Концентрація телуру в підкладці не перевищувала $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрація кремнію в епітаксіальному шарі доходила до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для арсеніду галію кремній є амфотерною домішкою. Це дозволяє створювати *p-n* переходи зміною температури епітаксії [2, 10]. У досліджених структурах *p-n* перехід був паралельним площині (100).

Для виконання поставленої мети проводилися дослідження вольт – амперних характеристик (ВАХ) *p-n* переходів на основі *GaAs*, виміряних у повітрі та в парах аміаку до та після сульфідної модифікації поверхні з різною тривалістю. Сульфідна обробка проводилася в 30 % водному розчині сульфід натрію при освітленні протягом різного часу, потім зразки просувалися в потоці сухого повітря до повного видалення парів води. Вимірювання в парах аміаку проводилися в насичених парах 10 % водного розчину аміаку при кімнатній температурі в герметичному посуді, який був стійким до агресивного середовища – парів аміаку.

Спосіб і результати його реалізації.

На рис. 1 представлені ВАХ прямого струму *p-n* переходу на основі *GaAs*, виміряні до сульфідної обробки в повітрі (крива 1), в парах води (крива 2) та в парах аміаку з парціальним тиском 50 Па та 200 Па (криві 3, 4). Порівняння кривих 1, 2, 3 і 4 показує, що прямі струми в парах води зростають незначно, а в парах аміаку це зростання набагато більше. Збільшення прямого струму можна використати для виявлення в атмосфері парів аміаку [1].

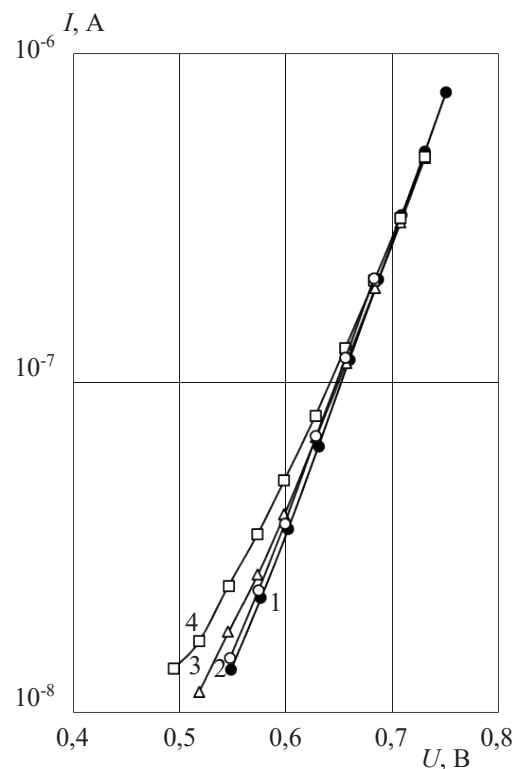


Рис. 1. ВАХ прямого струму *p-n* переходу на основі *GaAs*, виміряні до сульфідної обробки в повітрі (крива 1), в парах води (крива 2) та в парах аміаку з парціальним тиском 50 Па та 200 Па (криві 3, 4).

На рис. 2 представлені ВАХ прямого струму, виміряні до (крива 1) та після сульфідної обробки тривалістю 20 с (крива 2) в повітрі, в парах води (крива 3) і аміаку з парціальним тиском 20, 50 та 200 Па (криві 4, 5 та 6 відповідно).

Порівняння ВАХ прямого струму, виміряних у парах води та аміаку до та після суль-

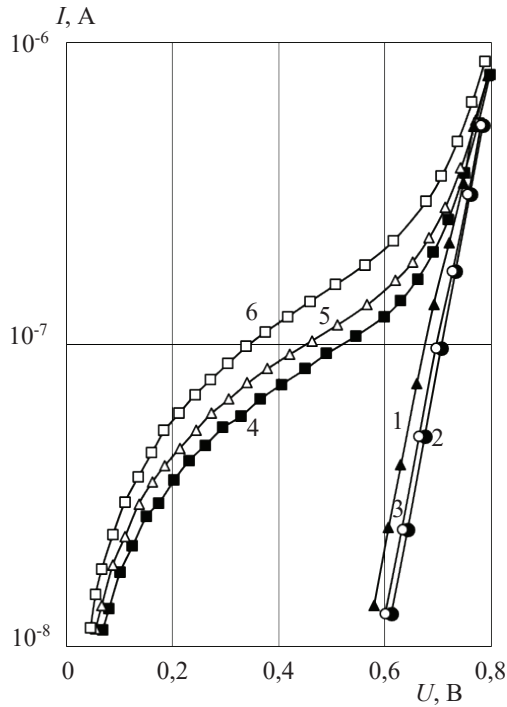


Рис. 2. ВАХ прямого струму p - n переходу на основі $GaAs$, виміряні до сульфідної обробки в повітрі (крива 1), після сульфідної обробки протягом 20 с (крива 2), у парах води (крива 3) та в парах аміаку з парціальним тиском 20 Па, 50 Па, 200 Па (криві 4, 5 та 6).

фідної обробки поверхні, показує, що така обробка незначно збільшує прямі струми в парах води і суттєво збільшує їх у парах аміаку.

Обернені струми в передпробійній області, виміряні в повітрі, після сульфідної обробки також зменшуються, але в парах аміаку вони суттєво збільшуються в порівнянні зі струмами необроблених p - n переходів. У той же час збільшення обернених струмів у парах води є незначним.

Додатковий струм p - n переходів ΔI , який з'являвся в парах аміаку, розраховувався як різниця між величинами струмів, що були виміряні в парах аміаку $I_{ам.}$ і в повітрі $I_{пов.}$ при однаковій напрузі:

$$\Delta I = I_{ам.} - I_{пов.} \quad (1)$$

Залежності додаткового прямого струму, що з'являвся в парах аміаку, від парціального тиску даних парів, показані на рис. 3. Криві

1 – 3 отримані до обробки поверхні трьох типових p - n переходів, криві 4 – 6 – після сульфідної обробки тривалістю 20 с, 40 с і 80 с відповідно. Порівняння кривих 1 – 6 показує, що сульфідна обробка призвела до суттєвого зростання величин додаткового прямого струму в парах аміаку. При цьому всі залежності $\Delta I(P)$ мали нелінійний характер. При тисках парів аміаку до 20 Па (перша ділянка залежностей) спостерігалось різке зростання величин додаткових струмів, яке потім суттєво сповільнювалось (друга ділянка).

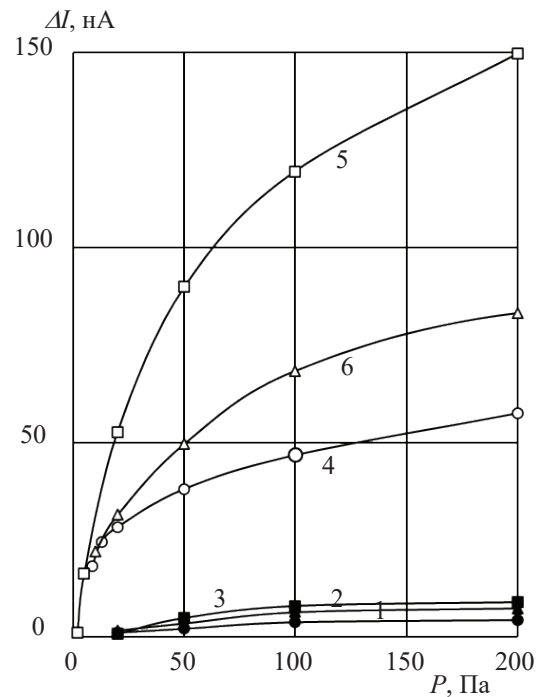


Рис. 3. Залежності додаткових прямих струмів p - n переходів на основі $GaAs$, що з'являються в парах аміаку, від парціального тиску даних парів, отримані до (1, 2, 3) і після сульфідної обробки поверхні (4, 5, 6) тривалістю 20 с, 40 с і 80 с.

За залежностями додаткових струмів $\Delta I(P)$ оцінювався мінімальний тиск парів аміаку (порог чутливості), який може зафіксувати p - n перехід до та після сульфідної обробки. Оскільки структури були чутливі і до парів води, то величина порогу чутливості до парів аміаку визначалася за проекцією на вісь тисків точки перетину продовження першої ділянки залежності $\Delta I(P)$ з величиною додаткового

струму, отриманого після вимірювання ВАХ p - n переходів у насичених парах води.

Якщо до сульфідної обробки поверхні величина порогу чутливості прямого струму досліджених p - n переходів до парів аміаку складала 20 – 30 Па, то після обробки його величина зменшувалася і складала вже 3 – 10 Па в залежності від тривалості обробки. Таким чином, сульфідна обробка знижувала поріг чутливості прямих струмів p - n переходів на основі $GaAs$ до парів аміаку.

Величина чутливості p - n переходів до парів аміаку розраховувалася за залежностями $\Delta I(P)$ при фіксованій напрузі за формулою

$$S_i = \frac{\Delta I}{\Delta P}, \quad (2)$$

де ΔI – додатковий струм, ΔP – збільшення тиску парів аміаку. Величина газової чутливості, отримана за формулою 2, в нашому випадку є величиною крос – чутливості, оскільки вимірювання проводилися над 10 % водним розчином аміаку, тобто у насичених парах аміаку були присутні і пари води.

На ділянці різкого зростання величини додаткового прямого струму (область тисків до 20 Па) величина чутливості прямих струмів до парів аміаку до обробки для різних p - n переходів доходила до 0,2 нА/Па при напрузі 0,2 В. При збільшенні тиску чутливість вихідних структур до парів аміаку зменшувалася і в області тисків 20 Па < P < 200 Па при напрузі 0,2 В складала вже до 0,05 нА/Па.

Сульфідна обробка поверхні призводила до суттєвого підвищення чутливості прямих струмів до парів аміаку. Розрахунки, проведені за формулою (2), показали, що найбільша чутливість p - n переходів на основі $GaAs$ до парів аміаку була досягнута при тривалості обробки, яка складала 40 с. На першій ділянці залежності $\Delta I(P)$ після сульфідної обробки вона досягала для різних зразків до 5 нА/Па при напрузі 0,2 В. На другій ділянці спостерігалось зменшення чутливості до 0,5 нА/Па. При тривалостях обробки більших за 40 с чутливість структур до парів аміаку починала спадати, але при цьому вона залишалася більшою, ніж до обробки.

Причиною газової чутливості діодів на основі $GaAs$ є утворення в парах аміаку каналу поверхневої провідності, який закорочує p - n перехід [11]. Про це свідчить спрямлення ділянок ВАХ прямого струму при низьких рівнях інжекції і оберненого струму у предпробійній області, виміряних у парах аміаку як до, так і після сульфідної обробки, в лінійному масштабі. При адсорбції молекули аміаку віддають електрони арсеніду галію. Внаслідок цього на поверхні утворюється шар позитивно заряджених іонів, а у приповерхневому шарі з'являються вільні електрони. Якщо кількість вільних електронів велика, в приповерхневому шарі може відбутися зміна типу провідності. У цьому випадку n - шар оточує p – область по периметру і закорочує p - n -перехід. Саме формування такого каналу приводить до появи додаткового поверхневого струму в p - n -структурах, які знаходяться в парах аміаку. Величина цього струму зростає при збільшенні концентрації аміаку в повітрі.

У вихідних p - n переходах спостерігається велика щільність поверхневих станів, тому більшість електронів, що з'являються в результаті адсорбції молекул аміаку, локалізуються на поверхневих станах. Внаслідок цього величина додаткового струму вихідних p - n переходів в парах аміаку невелика і, відповідно, газова чутливість необроблених структур низька.

Причиною збільшення газової чутливості p - n переходів на основі $GaAs$ після сульфідної обробки є зменшення щільності поверхневих станів [6]. Отже, зменшується і кількість електронів, які локалізуються на них. Тому канал поверхневої провідності утворюється після сульфідної обробки навіть при малій щільності адсорбованих іонів аміаку. При цьому спостерігається різке збільшення струму вже при незначних концентраціях аміаку в повітрі.

Зменшення чутливості p - n переходів на основі $GaAs$ до парів аміаку після довготривалої обробки можна пояснити збільшенням товщини шару сульфідного галію, який утворюється на поверхні після сульфідної обробки. Це призводить до зменшення напруженості електричного поля іонів аміаку та утворення нових акцепторних поверхневих станів, які

з'являються при появі механічних напружень внаслідок розбіжностей параметрів кристалічної ґратки арсеніду галію та утвореного шару сульфідну галію.

Висновки

1. Прилади на основі p - n переходів з $GaAs$ є перспективними для створення сенсорів парів аміаку – одного з найнебезпечніших забруднювачів повітря.

2. Чутливість p - n переходів на основі $GaAs$ до аміаку обумовлено появою поверхневого провідного каналу, який закорочує p - n перехід і збільшує прямі струми при низьких рівнях інжекції та обернені струми в передпробійній області;

3. Сульфідна обробка p - n переходів на основі $GaAs$ тривалістю до 40 с у 30% водних розчинах сульфідну натрію зменшує прямі та обернені струми за рахунок зменшення вихідної щільності поверхневих станів, що призводить до збільшення чутливості оброблених структур до парів аміаку;

4. Довготривала сульфідна обробка призводить до зменшення газової чутливості p - n переходів на основі $GaAs$ внаслідок зменшення закорочуючої дії поверхневого каналу, яке відбувається при зростанні товщини шару сульфідну галію, зменшенні напруженості електричного поля адсорбованих іонів аміаку та збільшенні щільності нових поверхневих станів, причиною появи яких є розузгодження параметрів ґратки арсеніду галію та пасивуючого шару сульфідну галію.

Список використаної літератури

[1]. Ptashchenko O. O., Artemenko O. S., Maslieieva N. V., Ptashchenko F. O. P - n perekhody yak selektyvni hazovi sensory. *Visn. Cherkas. derzh. tekhnol. un-tu*. Spetsvyp. pp. 238–240, 2006. (in Ukrainian).

[2]. Tretiak O. V., Lozovskyi V. Z. *Osnovy fizyky napivprovodnykiv*. Kyiv: Vyd. tsentr «Kyiv. un-t», 2007. (in Ukrainian).

[3]. Moskaliuk V. O., Tymofieiev V. I., Saurova T. A. *Fizyka elektronnykh protsesiv*. Kyiv: KPI im. Ihoria Sikorskoho, 2020. (in Ukrainian).

[4]. Matveieva L. O., Koliadina O. Yu., Matiiuk I. M., Mishchuk O. M. Strukturna doskonalist i elektronni parametry sulfitovanoi poverkhni arsenidu haliu. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, T. 7, no. 3, pp. 461–467, 2006.

[5]. Kryzhanovskaya N. V., Lebedev M. V., L'vova T. V. et al. The effect of sulfide passivation on luminescence from mikrodisk with quantum wells and quantum dots. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 643, no. 1. pp. 654–657, 2015.

[6]. Maslieieva N. V., Bohdan O. V., Brytavskyi Ye. V., Tarasevych D. V., Shuharova V. V. Vplyv rezhymiv sulfidnoi modyfikatsii poverkhni na mekhanizmy prokhodzhennia strumiv u p - n perekhodakh na osnovi $GaAs$. *Zhurnal fizychnykh doslidzhen*, T. 25, no. 3, pp. 3705–3709, 2021. (in Ukrainian).

[7]. Fu Y.-C., Peralagu U., Millar D. A., J Lin J., Povey I., Li X., Monaghan S., Droopad R., Hurley P.K., Thayne I.G. The impact of forming gas annealing on the electrical characteristics of sulfur passivated $Al_2O_3/In_0.53Ga_0.47As$ (110) metal-oxide-semiconductor capacitors. *Appl. Phys. Lett.* 2017. P. 110.

[8]. Brief Review of Surface Passivation on III-V Semiconductor / L. Zhou et al. *Crystals*. 2018. Vol. 8, no. 5. P. 226.

[9]. Tyagi P. Review of sulphur interaction based $GaAs$ surface passivation and its potential application in magnetic tunnel junction (MTJ) based molecular spintronics devices (MTJMSD). *Physics, Materials Science, Engineering*. 2021. P. 21.

[10]. Tyagi P. New value of old knowledge: sulphur-based $GaAs$ surface passivation and potential $GaAs$ application in molecular electronics and spintronics. *Mater. Res. Express*. 2023. Vol. 10, no. 4. P. 19.

[11]. Ptashchenko O. O., Ptashchenko F. O., Masleyeva N. V., Bogdan O. V., Shugarova V.V. Effect of sulphur atoms on surface current in gas p - n junctions. *Photoelectronics*. 2008. No. 17. P. 34–37.

[12]. Borysov O. V. *Osnovy tverdotoilnoi elektroniky: navch. posib.* K.: Osvita Ukrainy, 2011. – 462 s. (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 02.05.2025 р.

PACS: 73.20.Hb, 73.25.+i

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.328645>

APPLICATION OF *p-n* JUNCTIONS BASED ON GALLIUM ARSENIDE WITH SULFIDE-MODIFIED SURFACE AS AMMONIA SENSORS

N. V. Maslieieva¹, O. V. Bohdan², S. A. Stukalov¹, I. V. Zaginaylo²

¹Odesa I. I. Mechnikov National University, 2 Zmiiienka Vsevoloda St,
Odesa, 65026, Ukraine, e-mail: natali.mas17@gmail.com

²Odesa State Academy of Civil Engineering and Architecture, 4 Didrihsona St,
Odesa, 65029, Ukraine, e-mail: ovbogdan@gmail.com

Abstract. The effect of sulfide surface treatment modes on the volt-ampere characteristics of forward and reverse currents and the sensitivity of GaAs-based *p-n* junctions to ammonia vapor was investigated. It was found that short-term treatment reduces forward and reverse currents in the pre-breakdown region measured in air and leads to an increase in sensitivity to ammonia vapor. The decrease in the currents of the original structures measured in air after sulfide treatment is explained by a decrease in the density of surface centers due to the removal of the oxide layer. The reason for the sensitivity of GaAs-based *p-n* structures to ammonia vapor is the formation of a surface conduction channel that short-circuits the *p-n* junction and leads to an increase in forward currents in the region of low injection levels and reverse currents in the pre-breakdown region. Short-term sulfide treatment, by reducing the density of surface centers, increases the number of free electrons in the channel, which leads to an increase in the sensitivity of the treated structures to ammonia vapor. An increase in the processing time is accompanied by the appearance of new surface centers and a decrease in the maximum sensitivity to ammonia vapor.

Keywords: *p-n* junction, GaAs, sulfide treatment, sensor, sensitivity