

Сімченко Сергій Володимирович*Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій, Київ*

ORCID: 0009-0005-5280-7564

Левченко Володимир Володимирович*Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій, Київ***Калинюк Ала Миколаївна***Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій, Київ*

ORCID: 0000-0002-4560-3409

Капінус Станіслав Іванович*Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій, Київ*

ORCID: 0009-0005-1032-5022

**ВИКОРИСТАННЯ ПОРУВАТИХ ШАРІВ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ В ЯКОСТІ
СЕНСОРІВ АТОМАРНОГО ВОДНЮ**

Анотація. Сучасний розвиток нанотехнологій, гаджетів, робототехніки тісно пов'язаний з використанням нанорозмірних частинок металів, діелектриків та напівпровідників. Композитні гетеросистеми на основі напівпровідників знаходять застосування у створенні передових оптико- та наноелектронних пристроїв. Робота таких пристроїв базується на явищах збудження електронної підсистеми провідника.

В роботі досліджено виникнення нерівноважної хемопровідності у зразках арсеніду галію (GaAs) при контакті поверхні зразка з атомарним воднем. Ефект виникає через нетеплову генерацію електронно-діркових ($e-h$) пар у напівпровідниковій пластині, завдяки енергії яка вивільняється під час хімічної взаємодії атомів водню з поверхнею GaAs (адсорбція та рекомбінація атомів з утворенням молекул H_2). Досліджено кінетику хемопровідності, а також залежність хемопровідності від густини потоку атомів на зразок та температури. Встановлено, що у процесі генерації ($e-h$) пар задіяні як акти адсорбції атомів, так і акти рекомбінації атомів в молекулу.

Виявлений ефект появи нерівноважної провідності у зразках монокристалічного арсеніду галію при рекомбінації на поверхні атомарного водню, однозначно свідчить, про наявність ефективних каналів акомодатії хімічної енергії провідником при протіканні на його поверхні хімічної реакції.

Для збільшення чутливості такого сенсора шляхом збільшення площі "активної" поверхні запропоновано використовувати поруватий шар GaAs (por-GaAs).

Відкрите та вперше досліджене в цій роботі явище виникнення нерівноважної хемопровідності в поруватому арсеніду галію відкриває широкі перспективи використання даного напівпровідника для прямого перетворення хімічної енергії в електричну. Напівпровідники з вузькою забороненою зоною такого типу мають перспективи у розробці пристроїв для прямого перетворення хімічної енергії в електричну, а також у створенні хімічних сенсорів.

Обґрунтована можливість використання даного матеріалу в якості детектору атомів водню в газовій фазі.

Ключові слова: Арсенід галію, напівпровідникові сенсори, поруваті напівпровідники, нанотехнології, Акомодатія хімічної енергії.

Simchenko Serhiy*State University of Information and Communication Technologies, Kyiv*

ORCID: 0009-0005-5280-7564

Levchenko Volodymyr

State University of Information and Communication Technologies, Kyiv

Kalynyuk Ala

State University of Information and Communication Technologies, Kyiv

ORCID: 0000-0002-4560-3409

Kapinus Stanislav

State University of Information and Communication Technologies, Kyiv

ORCID: 0009-0005-1032-5022

USE OF POROUS LAYERS OF GALLIUM ARSENIDE AS ATOMIC HYDROGEN SENSORS

Annotation. The modern development of nanotechnologies, gadgets, and robotics is closely related to the use of nanosized particles of metals, dielectrics, and semiconductors. Composite heterosystems based on semiconductors are used in the creation of advanced opto- and nanoelectronic devices. The operation of such devices is based on the phenomena of excitation of the electronic subsystem of the conductor.

The paper investigates the occurrence of non-equilibrium chemiconductivity in gallium arsenide (GaAs) samples when the sample surface is in contact with atomic hydrogen. The effect occurs due to the non-thermal generation of electron-hole ($e-h$) pairs in the semiconductor wafer, thanks to the energy released during the chemical interaction of hydrogen atoms with the GaAs surface (adsorption and recombination of atoms with the formation of H_2 molecules). The kinetics of chemiconductivity was studied, as well as the dependence of chemiconductivity on the density of the flow of atoms per sample and temperature. It was found that the process of generation of ($e-h$) pairs involves both acts of adsorption of atoms and acts of recombination of atoms into a molecule.

The revealed effect of the appearance of non-equilibrium conductivity in samples of single-crystal gallium arsenide during recombination on the surface of atomic hydrogen clearly indicates the presence of effective channels for the accommodation of chemical energy by the conductor when a chemical reaction occurs on its surface.

To increase the sensitivity of such a sensor by increasing the area of the "active" surface, it is proposed to use a porous layer of GaAs (por-GaAs).

The phenomenon of non-equilibrium chemiconductivity in porous gallium arsenide, discovered and investigated for the first time in this paper, opens up wide prospects for the use of this semiconductor for the direct conversion of chemical energy into electrical energy. Semiconductors with a narrow bandgap of this type have prospects in the development of devices for the direct conversion of chemical energy into electrical energy, as well as in the creation of chemical sensors.

The possibility of using this material as a detector of hydrogen atoms in the gas phase is substantiated.

Key words: Gallium arsenide, semiconductor sensors, porous semiconductors, nanotechnology, accommodation of chemical energy.

1. Вступ.

Для контролю технологічних середовищ та безпеки виробництва необхідні датчики різних неелектричних величин і, в тому числі, датчики газів та радикалів. В даний час для цих цілей широко використовуються датчики на основі напівпровідників. Пористий арсенід галію, при певних режимах отримання являє собою набір нанокристалів з надзвичайно великою питомою поверхнею [1], що зумовлює високу чутливість його фізико-хімічних властивостей до адсорбції та рекомбінації молекул [2]. Вимірювання концентрацій атомарного водню у газовій фазі до теперішнього часу, є важливим технічним і прикладним завданням, яке актуальне в таких областях, як плазмохімія, космічна техніка та ін. [3-4].

З фундаментальної точки зору, важливо, виявлення гетерогенних систем напівпровідник-реагент, в яких можливі ефективні канали акомодатції енергії поверхневої реакції електронній підсистемі напівпровідника [5].

З точки зору фізики поверхні твердих тіл "хімічне" збудження електронів напівпровідника в результаті протіканні на його поверхні реакції в газовій фазі цікаве тим, що

первинний акт поглинання енергії відбувається у декількох верхніх атомарних шарах, або шарах нанометрової товщини (де електрони ще "відчувають" події на поверхні). Отже, без сумніву, можна вважати, що данні ефекти та системи належать до нанofізики та нанoeлектроніки [3-5].

2. Техніка експерименту

В якості об'єкта дослідження були взяті монокристалічні пластинки GaAs n-типу (поверхня (111)) товщиною 1мм і розмірами 4x8мм. Концентрація основних носіїв становила 10^{16} - 10^{17} см⁻³. Порувату поверхню одержували методом електрохімічного травлення у розчинах плавикової та соляної кислот. Електроліт на основі HF: HF (45%) та C₂H₅OH взятий у співвідношенні 1:1. Електроліт на основі HCl (35%) та C₂H₅OH взятий у пропорції 1:1.

Перед експериментом зразки ретельно очищалися. Процес очищення складався з наступних стадій:

- 1) промивання зразка в етиловому спирті;
- 2) промивання у дистильованій воді;
- 3) сушіння пластин у потоці сухого повітря.

Травлення здійснювалося в розробленій нами комірці, що складається з фторопластової ємності (фторопласт марки Ф-10) з платиновим кільцевим електродом (рис 1). Травлення проводилося при щільності струму анодування 80 мА/см², тривалістю 4-5 хв. у повній темряві. Джерелом напруги служив прецизійний блок живлення на основі модуля KIS-3R33S. Струмова кінетика процесу травлення реєструвалася АЦП оригінальної конструкції і відображалася на екрані комп'ютера в режимі реального часу.

Морфології одержаних поруватих структур досліджувалися за допомогою растрового електронного мікроскопа REM-109.

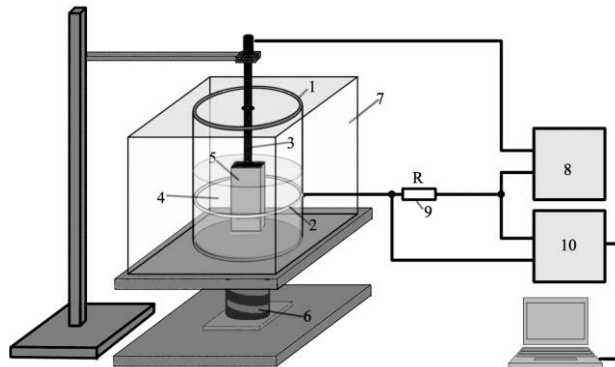


Рис. 1. Структурна схема електрохімічного травлення

1-фторопластова ємність для електроліту; 2- Pt кільцевий електрод; 3- тримач зразка; 4 електроліт; 5- зразок; 6 - регульована підставка; 7- світлозахисний ковпак; 8- прецизійне джерело напруги; 9- вимірювальний опір; 10 блок АЦП

Контроль процесу травлення здійснювався безперервно в автоматичному режимі. Струмові кінетики записувалися за допомогою АЦП та відображалися на екрані комп'ютера. Кінетики процесу травлення представлені на рис 2.

Після травлення зразки промивали етиловим спиртом далі дистильованою водою і висушували в потоці холодного повітря.

Для встановлення у вакуумну камеру під досліджувані зразки було розроблено кристалотримач оригінальної конструкції (рис 3). Кристалотримач виготовлений у вигляді друкованої плати з фольгованого склотекстоліту. На ньому закріплені плівковий вольфрамовий нагрівальний елемент, контактні майданчики для кріплення досліджуваного зразка та встановлена термopара (К-типу) для контролю температури нагріву. Між нагрівачем та зразком прокладалася тонка листова слюда для виключення впливу шунтування нагрівачем

досліджуваного зразка та перешкод при вимірюваннях. Термопара підтискала до передньої сторони зразка за допомогою тонкого паралелепіпеду з фторопласту марки Ф-10.

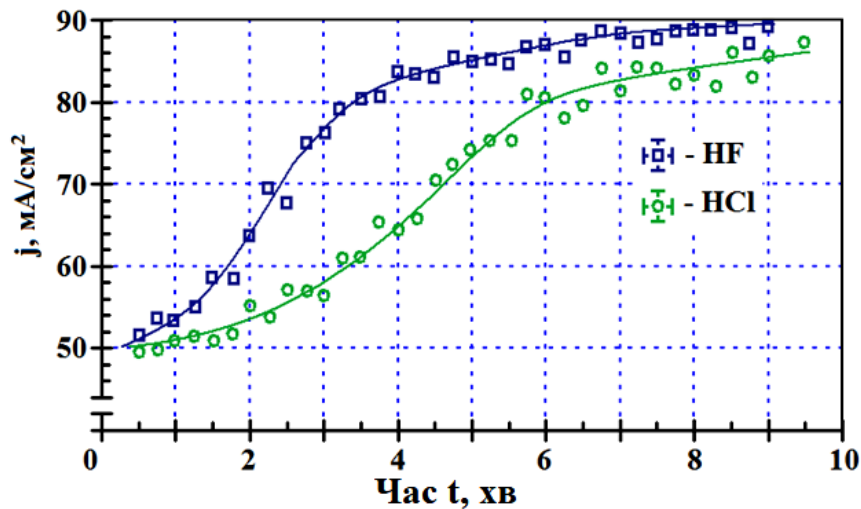


Рис. 2. Кінетики процесу травлення зразків в електролітах на основі HF (квадратні маркери) та HCl (круглі маркери).

Особливості відсоткового складу електролітів дивись в описі експерименту.

Сигнал із термопари подавався на вхід розробленого нами спеціалізованого прецизійного інструментального підсилювача на мікросхемі AD620A.

Градування температури проводили на повітрі з використанням інфрачервоного пірометра з лазерним вказівником точки вимірювань. Відкалібрована конструкція дозволяла визначати температуру нагрівання зразка з точністю 1^oC.

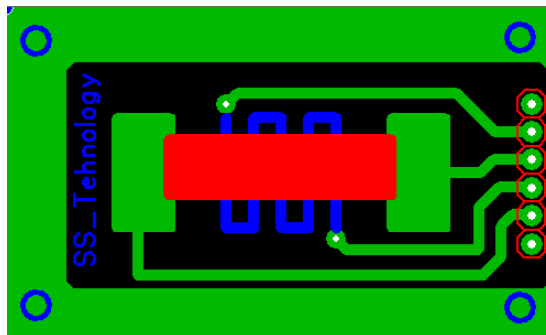


Рис. 3. Схематичне зображення досліджуваного зразка встановленого на платі кристалотримача.

Для вимірювання опору (провідності) зразок включався у вимірювальну мостову схему, сигнал розбалансу моста реєструвався електрометричним підсилювачем оригінальної конструкції і за допомогою аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) з вмонтованим підсилювачем відображався на екрані комп'ютера в режимі реального часу і записувався у файл для подальшого аналізу та обробки.

Експерименти проводили у вакуумній установці, виготовленої із немагнітної нержавіючої сталі. Атоми газів отримували за допомогою високочастотного розряду у молекулярному газі, який створювали генератором УВЧ-66 (40 МГц) в трубці Вуда. Від області розряду до робочої камери атоми проходили відстань близько 25 см [6].

Перед кожним циклом вимірювань зразок попередньо витримувався у вакуумі протягом 1 год. з наступним прогріванням до температури $\sim 350-370\text{K}$ для десорбції адсорбованих частинок з поверхні. Прогрів проводився протягом 15 – 20 хв. до охолодження зразка до температури 300K при тиску в камеру $\sim 5 \cdot 10^{-4}\text{Па}$.

Швидкість напуску газів у робочу камеру регулювалася вакуумним вентилям і реєструвалася за показами стрілочного манометра або за допомогою вакуумметрів ВМБ-14 та 13ВТ003. На магістралі подачі атомів були розташовані два роги Вуда для поглинання розсіяного світла газового розряду.

Потік атомарного водню над поверхнею зразка визначався методом прецизійної дротяної мікрокалориметрії.

Для цих завдань нами виготовлений платиновий дротяний калориметричний датчик атомарних частинок. Вимірювання проводили при потоках атомів водню над зразком 10^{19} - $1.2 \times 10^{22} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Перед розміщенням у вакуумній камері зразок монтувався на виготовленій платі – кристалотримачі за допомогою впаювання високочастотним розрядом пасті InGa у бокові грані зразка. Далі зразок затискався в контактні майданчики, залужені тією ж пастою (рис 3).

У такому вигляді знімалися вольт-амперні (ВАХ) характеристики досліджуваних структур на основі GaAs у вакуумі після повної десорбції газів зі зразка.

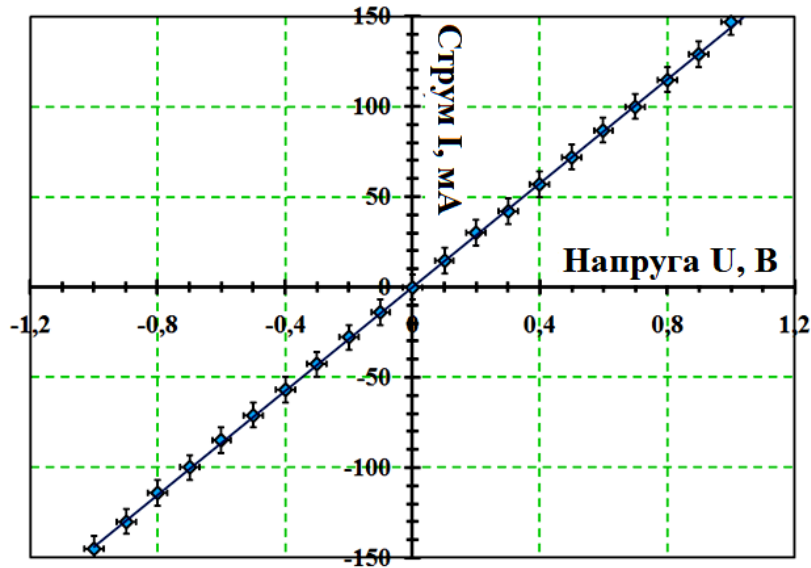


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики досліджуваних зразків GaAs (Знімалися у вакуумі в темряві, $T=300\text{K}$).

Отримані лінійні вольт-амперні характеристики при обох полярностях ввімкнення свідчать про високий рівень їхньої омичності.

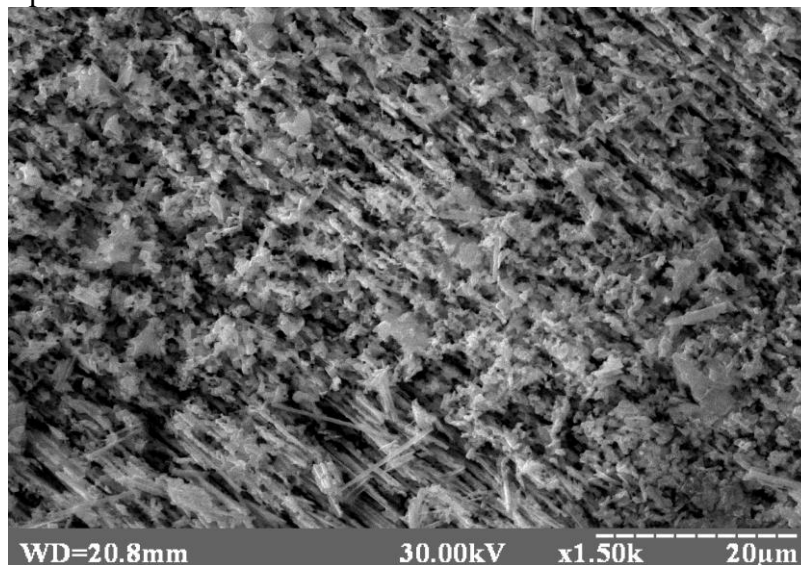


Рис. 5. Морфологія поверхні GaAs після травлення в електроліті на основі HF в темряві, $T=300\text{K}$.

На рис.5. зображено отриману морфологію поверхні por-GaAs після процесу травлення

3. Експериментальні результати та їх обговорення

Для вимірювання опору (провідності) зразок включався у вимірювальний міст, сигнал розбалансу моста реєструвався електрометричним підсилювачем оригінальної конструкції і за допомогою аналогово - цифрового перетворювача (АЦП) з вмонтованим підсилювачем, відображався на екрані комп'ютера в режимі реального часу і записувався в файл для подальшого аналізу та обробки (рис.6).

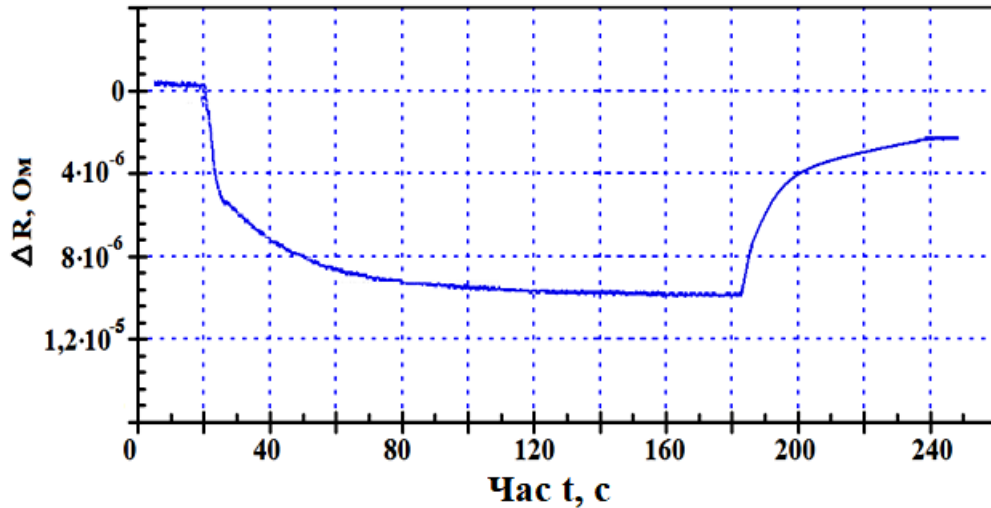


Рис. 6. Зміна провідності зразка поруватого GaAs при рекомбінації атомів водню на поверхні, $j=10^{22}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$, $T=300\text{К}$

Було виявлено помітний вплив атомарного водню на провідність por-GaAs . Кінетика зміни провідності мала форму, типову для хемопровідності напівпровідників при рекомбінації атомів водню на їх поверхні [7].

При припиненні подачі атомів провідність поверталася до початкового стану (зразок з адсорбованими атомами H) і при прогріві до $T=360\text{К}$ сенсор повертався до стану у вакуумі. При температурі $T=300\text{К}$ та потоці атомів водню $j=10^{22}\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ зростання провідності зразка становило $\Delta\sigma = 7\cdot 9\cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}$, при початковому опорі зразка $6,5\text{ Ом}$. У той же час зростання провідності полірованого GaAs при тому ж потоці j $\Delta\sigma = 2\cdot 5\cdot 10^{-5}\text{ Ом}^{-1}$. При використанні мостової схеми вимірювань та сучасної компонентної бази для посилення сигналів можна реєструвати зміни провідності до 6-7 порядків величини, відповідно, більш малі потоки атомів водню.

4. Висновки

Встановлено виникнення нерівноважної хемопровідності у зразках арсеніду галію при контакті поверхні зразка з атомарним воднем. Ефект зумовлений генерацією електронно-діркових пар у напівпровіднику, завдяки енергії яка вивільняється під час хімічної взаємодії атомів водню з поверхнею GaAs (адсорбція та рекомбінація атомів з утворенням молекул H_2).

Досліджено кінетики хемопровідності при подачі атомів водню на зразок. По формам кінетик встановлено що в процесі генерації (e-h) пар задіяні як акти адсорбції атомів, так і акти рекомбінації атомів в молекулу.

Виявлений ефект нерівноважної провідності por-GaAs при рекомбінації атомів водню на його поверхні відкриває перспективи використання даного напівпровідника в якості матеріалу для сенсорів атомів і радикалів в газовій фазі, а також для перетворення енергії хімічної реакції в електричний сигнал.

Список використаної літератури

1. Дяденчук А. Ф., Кідалов В. В. / Отримання поруватих напівпровідників методом електрохімічного травлення : монографія. Бердянськ : БДПУ, 2017. 111 с.
2. Missaoui A., Beji L., Gaidi M. [et al.] / Structural characterisation of CdS layers deposited on porous p-type GaAs. // *Microelectronics Journal*. 2007. Vol. 38. Pp. 96 – 101.
3. Styrov V.V., Simchenko S.V. / A means for insight into the nonequilibrium electronic processes during heterogeneous chemical reactions // *Revue Roumaine de Chimie (Romanian Journal of Chemistry)*. –2011.–Vol. 56 (6). –P. 619–624.
4. Гранкин Д.В., Стиров В.В., Симченко С.В., Гранкин В.П., Гуральник О.А. / Окисление водорода на палладии: метод хемотоков в диоде Шоттки // *Журнал физической химии*. -2017. Т.91, №2. с. 297-303.
5. Симченко С.В., Кирилаш А.И, Кидалов В.В / Сенсоры атомарного водорода на основе пористого GaAs // 5а Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорні технології та системи”. Одеса 2012р. Секція Наносенсори (фізика, матеріали, технологія) – С 85.
6. Styrov V.V., Simchenko S.V. / SiC-Based Nanosized Structures with p-n Junctions for Transforming Chemical Energy into Electricity and Sensors. // *Technical Physics Letters*, 2013, Vol. 39, No. 7, pp. 621-625.
7. Сімченко С.В. Нерівноважні електричні та магнітоелектричні ефекти в реакційних атомних зіткненнях на поверхні твердих тіл / дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук // Одеса. 2017р. 194с.

References

1. Dyadenchuk A.F., Kidalov V.V. / Production of porous semiconductors by electrochemical etching: monograph. Berdyansk: BDPU, 2017. 111 p.
2. Missaoui A., Beji L., Gaidi M. [et al.] / Structural characterization of CdS layers deposited on porous p-type GaAs. // *Microelectronics Journal*. 2007. Vol. 38. Pp. 96-101.
3. Styrov V.V., Simchenko S.V. / A means for insight into the nonequilibrium electronic processes during heterogeneous chemical reactions // *Revue Roumaine de Chimie (Romanian Journal of Chemistry)*. –2011.–Vol. 56 (6). -R. 619–624.
4. Grankin D.V., Styrov V.V., Simchenko S.V., Grankin V.P., Guralnyk O.A. / Oxidation of hydrogen on palladium: the chemocurrent method in the Schottky diode // *Journal of physical chemistry*. -2017. Vol. 91, No. 2. with. 297-303.
5. S.V. Simchenko, A.Y. Kyrylash, V.V. Kydalov / Atomic hydrogen sensors based on porous GaAs // 5th International Scientific and Technical Conference "Sensor Technologies and Systems". Odesa 2012 Section Nanosensors (physics, materials, technology) - C 85.
6. Styrov V.V., Simchenko S.V. / SiC-Based Nanosized Structures with p-n Junctions for Transforming Chemical Energy into Electricity and Sensors. // *Technical Physics Letters*, 2013, Vol. 39, No. 7, pp. 621-625.
7. Simchenko S.V. Non-equilibrium electric and magnetoelectric effects in reactive atomic collisions on the surface of solid bodies / dissertation for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences // Odesa. 2017 194 p.