

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
(повне найменування вищого навчального закладу)

Фізичний факультет  
(повне найменування інституту/факультету)

Кафедра фізики твердого тіла і твердотільної електроніки  
(повна назва кафедри)

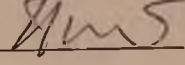
## Дипломна робота

магістра  
(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: «Прискорена деградація сенсорів парів аміаку  
на основі кремнієвих *p-n* переходів»

«Accelerated degradation of the ammonia vapors sensors on silicon *p-n* junctions»

Виконав: студент денної форми навчання  
спеціальність 8.04020301 Фізика  
Кирничук Олександр Сергійович

Керівник д.ф.-м.н., проф. Птащенко О.О. 

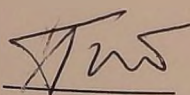
Рецензент д.ф.-м.н., проф. Ніцук Ю.А.

Рекомендовано до захисту:  
Протокол засідання кафедри  
№ 14 від 22.06.2017 р.

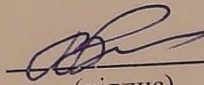
Захищено на засіданні ЕК № 1  
протокол № 13 від 20.06.2017 р.  
Оцінка відмінно / А / 95  
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Завідувач кафедри

Голова ЕК

  
(підпис)

Птащенко О.О.

  
(підпис)

Калінчак В.В.

Одеса – 2017

## ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Характеристики <i>p-n</i> переходів як газових сенсорів.....	5
1.1. Механізми проходження струму в <i>p-n</i> переходах.....	5
1.1.1. Інжекційний струм.....	5
1.1.2. Рекомбінаційний струм.....	6
1.1.3. Струм, обумовлений поверхневою рекомбінацією.....	8
1.2. Механізми адсорбційних процесів у напівпровідниках.....	11
1.2.1. Фізична та хімічна адсорбція на поверхні твердих тіл..	11
1.2.2. Основні положення теорії Ленгмюра.....	11
1.2.3. Кінетика адсорбційно - десорбційних процесів у теорії Ленгмюра.....	13
1.3. Основні параметри газових сенсорів.....	15
1.4. Механізми газової чутливості <i>p-n</i> переходів.....	17
1.4.1. Утворення поверхневого провідного каналу.....	17
1.4.2. Зміна темпу поверхневої рекомбінації.....	19
Висновки до розділу 1.....	21
2. Деградація газових сенсорів на основі кремнієвих <i>p-n</i> переходів.....	22
2.1. Зразки і методика експерименту.....	22
2.1.1. Вольт-фарадні характеристики <i>p-n</i> переходів.....	22
2.1.2. Методика вимірювань характеристик <i>p-n</i> переходів як газових сенсорів.....	27
2.2. Деградація кремнієвих <i>p-n</i> переходів як сенсорів парів аміаку.....	30
2.2.1 Вплив парів аміаку на вольт-амперні характеристики <i>p-n</i> переходів.....	30
2.2.2. Вплив тиску парів аміаку на деградацію сенсорів.....	36
2.3. Деградація сенсорів на основі кремнієвих <i>p-n</i> переходів, поверх- нево легованих сіркою .....	44

2.3.1. Легування поверхні кремнієвих *p-n* переходів атомами сірки.....44

2.3.2. Деградація легованих сіркою *p-n* переходів.....48

Результати роботи і висновки.....51

Література.....53

## ВСТУП

Важливим напрямком розвитку сучасної твердотільної електроніки є створення напівпровідникових газових сенсорів [1]. Широкого використання набули прилади на основі структур метал–оксид–напівпровідник, які використовуються для визначення концентрацій водню, кисню та інших компонентів газових сумішей, у тому числі й аміаку [2], а також сенсори на основі тонких напівпровідникових плівок, які мають високу чутливість, низьку вартість, прості за технологією. Однак, недоліками таких сенсорів є висока робоча температура 150 - 550 °С, слабка контрольованість властивостей міжкристалітних контактів, слабка технологічна сумісність з мікроелектронними елементами.

Газові сенсори на основі *p-n* переходів мають значні переваги над сенсорами на основі оксидних полікристалічних плівок і діодів Шоткі. *P-n* переходи у широкозонних напівпровідниках мають високі потенціальні бар'єри для носіїв струму, високу чутливість та селективність до газових компонентів навколишнього середовища, високу чутливість при кімнатній температурі, можуть виготовлятися за мікроелектронною технологією [3].

Для розробки високочутливих і стабільних газових сенсорів та оптимізації їх технології ведуться дослідження в таких напрямках:

- а) встановлення механізмів впливу адсорбованих молекул на величину поверхневого струму в *p-n* переходах та інших бар'єрних структурах;
- б) пошук домішок і способів їх введення для покращення робочих параметрів сенсорів;
- в) встановлення впливу газового середовища на стабільність характеристик сенсорів.

Дана робота присвячена дослідженню деградаційних процесів у газових сенсорах на основі кремнієвих *p-n* переходів з поверхнею, спеціально не модифікованою, а також легованою атомами сірки.

## РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ І ВИСНОВКИ

1. Витримка газових сенсорів на основі кремнієвих *p-n* переходів у вологих парах аміаку з парціальним тиском понад 10 Па веде до поступового зростання чутливості і наступного її зниження.

2. Зростання чутливості досліджених *p-n* переходів як газових сенсорів при їх витримці у вологих парах аміаку можна пояснити формуванням донорних центрів, пов'язаних з молекулами аміаку, адсорбованими разом з молекулами води на поверхні природного оксиду, що покриває кристал кремнію.

3. Спадання чутливості сенсорів на другому етапі деградації пов'язане з руйнуванням контактів внаслідок їх взаємодії з вологими парами аміаку.

4. Витримка сенсорів протягом 11 Мс (3000 год.) у насичених парах води, а також у вологих парах аміаку з парціальним тиском 3 Па (що відповідає граничним умовам у виробничих приміщеннях) практично не веде до їх деградації. Зміни чутливості не перевищують 5% від її величини.

5. Зміна тиску аміаку в 12500 разів (від 10 Па до 12,5 кПа) веде до прискорення обох стадій деградації сенсора приблизно в 13000 разів. Це свідчить, що і темп адсорбції аміаку, і швидкість руйнування контактів пропорціональні до концентрації аміаку (тобто, це хімічні процеси першого порядку).

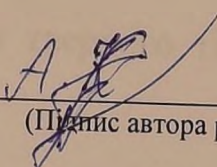
6. За рахунок зміни концентрації аміаку в навколишньому середовищі можна вести дослідження деградації кремнієвих газових сенсорів прискореними методами.

7. Поріг чутливості газових сенсорів можна значно знизити за рахунок введення глибоких донорів (наприклад, атомів сірки), які практично не впливають на фоновий струм сенсора, але суттєво полегшують формування провідного каналу при адсорбції донорних молекул (наприклад, молекул аміаку).

8. Поверхнєве легування атомами сірки суттєво знижує поріг чутливості, але не забезпечує стабільності параметрів кремнієвих газових сенсорів.

Для покращення параметрів газових сенсорів необхідно вести пошук домішок, які повинні формувати глибокі донорні поверхневі центри, стабільні при взаємодії з атмосферним повітрям і досліджуваними парами.

Отримані результати частково докладалися на міжнародних наукових конференціях [22, 23].

  
\_\_\_\_\_  
(Підпис автора роботи)

Кирничук О.С.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Костенко В.Л., Швець Е.Я. Фізичні основи сенсорики. – Запоріжжя: видавництво ЗДІА. – 2002. – 158с.
2. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / Мясников И.Я., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. – М.: Наука, 1991. – 326 с.
3. Птащенко О.О., Артеменко О.С., Птащенко Ф.О. Вплив газового середовища на поверхневий струм в *p-n* гетероструктурах на основі GaAs–AlGaAs // Фізика і хімія твердого тіла.–2001.– Т. 2, № 3. – С.481–485.
4. Зи С., Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Кн. 1. Пер. с англ. – 2-е перераб. и доп. изд. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
5. Шалимова К.В., Физика полупроводников – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392с.
6. Сминтина В.А., Фізико-хімічні явища на поверхні твердих тіл: Підручник. – Одеса: Астропринт, 2008. – 200 с.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, Физико-химия поверхности полупроводников – М. : Наука, 1973 . – 399 с.
8. С. Моррисон, Химическая физика поверхности твердого тела, Пер. с англ.– М.: Мир, 1980. – 488 с.
9. Ф.Ф. Волькенштейн, Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 432 с.
10. Скришевський В.А., Фізичні основи напівпровідникових хімічних сенсорів: Навчальний посібник / За ред. О. Третяка. – К: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2006. – 190 с.
11. Артеменко О.С. вплив адсорбції молекул аміаку на поверхневі явища в *p-n* переходах на основі напівпровідників  $A^{III}B^V$ : Автореф. дис. канд. фіз-мат. наук. – О., 2004.–17с.

12. Птащенко О.О., Артеменко О.С., Маслєєва Н.В., Птащенко Ф.О. P-N переходи як селективні газові сенсори // Вісник Черкаського держ. техн. ун-ту, спецвипуск. – 2006. – с. 238-240.
13. Ptashchenko O.O., Artemenko O.S., Dmytruk M.L. et al. Effect of ammonia vapors on the surface morphology and surface current in p-n junctions on GaP // Photoelectronics. – 2005. – N14. – P. 97–100.
14. Птащенко О.О., Артеменко О.С., Птащенко Ф.О. Вплив парів аміаку на поверхневий струм в р-п переходах на основі напівпровідників  $A^3B^5$  // Журнал фізичних досліджень. – 2003. – Т. 7, №4. – С. 419 – 425.
15. Птащенко Ф.О. Вплив парів аміаку на поверхневий струм у кремнієвих р-п переходах // Вісник ОНУ, сер. фіз.-мат. науки. – 2006. – Т. 11, вип. 7. – С. 116 – 119.
16. О. Птащенко, Ф. Птащенко, О. Ємець, В. Шугарова. Р-п переходи на основі Si та AlGaAs як газові сенсори // Еврика - 2009. Тези доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики (20– 22 травня 2009 р.). – Львів, 2009. – С. А15.
17. Птащенко О.О., Птащенко Ф.О., Маслєєва Н.В., Богдан О.В., Шугарова В.В., Ємець О.В., Механізми чутливості газових сенсорів на основі р-п переходів // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XII Міжнародної конференції (18-23 травня 2009 р.). – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. –Т.2. – С. 353-355.
18. Ф.О. Птащенко, Механізм протонування молекул аміаку на природно окисненій поверхні кремнію // Журнал нано- та електронної фізики. – 2013. – Т. 5 № 4, 0404001 (5сс) 2013.
19. Птащенко Ф. О., Птащенко О. О., Довганюк Г. В. Вплив поверхневого легування на характеристики кремнієвих р-п переходів як газових

- сенсорів // Фізика і хімія твердого тіла .- 2011.- Т. 12, № 3. - С. 782 – 784.
20. Ptashchenko O. O., Ptashchenko F. O., Masleyeva N. V., Bogdan O. V., Shugarova V. V. Effect of sulfur atoms on the surface current in GaAs p-n junctions. // *Photoelectronics*. – 2007. – No. 17. – P. 36 – 39.
  21. Ptashchenko O. O., Ptashchenko F. O., Masleyeva N. V., Bogdan O. V. Surface current in GaAs p-n junctions, passivated by sulphur atoms // *Photoelectronics*. – 2009. – No. 18. – P. 115 – 118.
  22. Птащенко О. О., Птащенко Ф. О., Гільмутдінова В.Р., Кирничук О. С. Вплив рівня легування кремнієвих р-п переходів на їхні характеристики як сенсорів парів аміаку // 7-ма Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології". Україна, Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р. Тези доповідей. – Одеса: Аст-ропринт. – 2016. – С. 62.
  23. Ptashchenko O. O. Effect of the doping level on the gas sensitivity of Si p-n junctions / Ptashchenko O. O., Ptashchenko F. O., Gilmutdinova V. R., Kyrnychuk O.S. // XVI International Conference Physics and technology of Thin Films and Nanosystems (dediated to memory Professor Dmytro Freik)/ *Materials*. / Ed. by Prof. Prokopiv V.V. – Ivano-Frankivsk : Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2017. – P. 153.