

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ
Кафедра нанофізики конденсованих середовищ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол №____засідання кафедри

від “____” _____20__р.

**Дослідження сенсорних та люмінесцентних властивостей
пористих структур на основі арсеніду галію**

Кваліфікаційна робота магістра
студентки 2 курсу магістратури
спеціальності 105 «Прикладна фізика
та наноматеріали»
Філімонова Ольга Сергіївна

Науковий керівник:
канд. фіз.-мат. наук, асистент
Гаврильченко І.В.

Оцінка захисту роботи

РЕФЕРАТ

Робота складається з 32ст., 20 рисунків, вступу, огляду літератури, експериментальної частини, висновків.

В огляді літератури розглянуто основні властивості поруватого арсеніду галію. Методи отримання GaAs. Дослідження структури поруватого арсеніду галію. AFM зображення. Отримання спектрів люмінесценції. Піки люмінесценції у видимому діапазоні. Дослідження явища адсорбції на зразках GaAs методом імпедансної спектроскопії.

Ключові слова: ПОРУВАТИЙ GaAs, СПЕКТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ, ФОТОЛЮМІНІСЦЕНЦІЯ, ІМПЕДАНС, ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1. GAAS (POR-GAAS) ТА ЙОГО ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ.....	5
1.2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ	6
1.3. ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОРУВАТОГО GAAS.....	8
1.4 ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ	10
1.5 МОДЕЛЮВАННЯ ІМПЕДАНСУ	14
2.1.1. Огляд імпедансметра Z-2000	18
2.1.2. Дослідження явища адсорбції на зразках GaAs методом імпедансної спектроскопії	19
2.2. ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНІСЦЕНЦІЇ.....	23
2.2.1. Установка для вимірювання люмінісценції	23
2.2.2 Метод вимірювання люмінісценції.....	24
2.2.3. Експериментальні дані	25
ВИСНОВОК.....	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	30
ДОДАТОК.....	32

ВСТУП

Розвиток технологій вимагає нових матеріалів та структур для створення надвисокочастотної техніки та сенсорних приладів. І таким кандидатом є por-GaAs .

Поруватий GaAs проявляє хороші сенсорні властивості і величезною перевагою є його стійкість до радіації, а отже можливість використання для космічної електроніки. Тож доцільно та актуально ретельно дослідити структуру, оптичні властивості та люмінесценцію даного напівпровідника, через широку можливість його подальшого застосування.

В даний час також актуальною проблемою є створення твердотільних сенсорів на основі пористих матеріалів. Однією з важливих властивостей таких матеріалів є наявність розгалуженої поверхні, що приводить до високої чутливості зразків на наявність в навколишньому середовищі різних чужорідних домішок і забруднень. Для дослідження сенсорних властивостей було вибрано арсенід галію. Було обрано метод імпедансної спектроскопії з міркувань дослідження процесів переносу заряду в пористій структурі.

1.ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. GAAS (POR-GAAS) ТА ЙОГО ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ

Арсенід галію (GaAs) – кристалічна речовина, яка являє собою з'єднання з елементів галію та миш'яку. Важливий напівпровідник, третій по масштабам використання у створенні надвисокочастотних інтегральних схем після кремнію та германію. Часто використовується в якості матеріалу підкладки для епітаксійного росту інших напівпровідників III-V. Прямозонний напівпровідник, з кристалічною ґраткою типу цинкова обманка (Рис 1.1), ширина забороненої зони 1,424 еВ.[1]

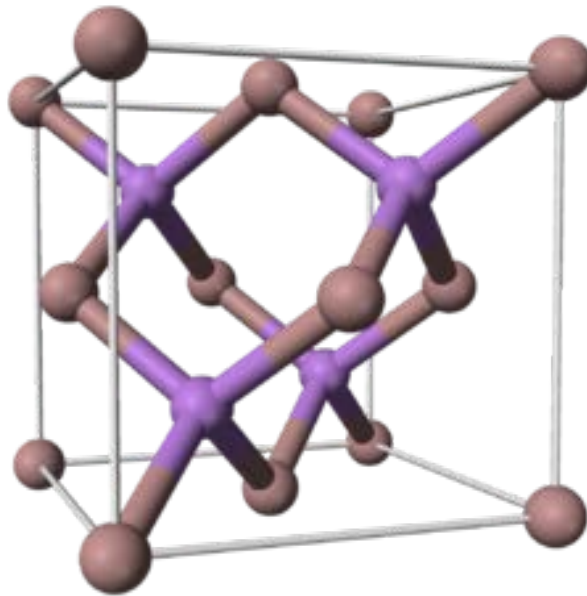


Рис 1.1 Кристалічна ґратка типу цинкова обманка.

Він більш крихкий і має меншу теплопровідність ніж Si, але його деякі електронні властивості перевершують кремній. Має більш високу швидкість електронів і відповідно більш високу їх рухливість, що дозволяє транзисторам на основі GaAs функціонувати на частотах що перевищують 250 ГГц . Пристрої на основі арсеніду галію відносно нечутливі до перегріву через більшу ширину забороненої зони і зазвичай створюють менше шуму в електронних схемах, ніж кремнієві, особливо на високих частотах.

Також через широку пряму заборонену зону і чудовий опір до радіаційних впливів, GaAs є відмінним матеріалом для космічної електроніки та оптичних вікон при високих силових ланцюгах.

Після широкого розповсюдження пористого кремнію був досягнутий значний прогрес у дослідженні поруватих структур. На прикладі por-Si була доведена роль квантово-розмірних ефектів у формуванні принаймні частини спектру фотолюмінесценції (ФЛ) por-Si. В останній час є можливість створити аналогічні пористі шари на бінарних і більш складних матеріалах, у нашому випадку на GaAs, які мають більш цікаві та виражені люмінесцентні властивості. Поруваті напівпровідники A3B5 часто є прямозонними, а отже, вони представляють великий інтерес для вивчення впливу пористості на процес випромінювання світла з цього матеріалу в порівнянні з складнішим випадком пористого Si.

1.2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ

Por-GaAs можна отримати декількома методами:

1. електрохімічним окисленням без зовнішнього потенціалу (electroless);
2. анодним травленням, коли напівпровідниковий зразок вмикається до позитивного полюса джерела. [2]

Плюси електрохімічного методу:

1. Можна дешево та просто отримати пористі шари;
2. Можна керувати властивостями шарів, зміною режимів травлення.

Ці плюси отримання пористих шарів роблять їх гарними об'єктами для досліджень структур(мікро- та нано-), досліджень фізичних явищ та практичного застосування.

Вибір травників для матеріалів III-V є досить широким:

1. водні розчини кислот з етанолом;
2. розчини кухонної солі;
3. розчини солей, кислот та лугів з полярними розчинниками;

4. травники на основі спиртів та амідів.

В даній роботі електрохімічне травлення проводиться над монокристалічним арсенідом галію n-типу. Ці структури звстосовуються при виготовленні сенсорів (так як їх чутливість залежить від площі поверхні), сонячних батарей та комбінованих оптоелектронних пристроїв.

В роботі було досліджено процес старіння поруватого шару, тому що склад шару з часом в процесі травлення може змінюватись. Після одного місяця спостережень оптичні властивості GaAs практично не змінились. Тому, можна зробити висновок, що пори, які утворилися під час електрохімічного травлення, не заповнились вихідним електролітом. Мікроструктура окисної фази пор і їх хімічний склад залежать від умов травлення. В порах знаходиться повітря або продукти окиснення напівпровідника.

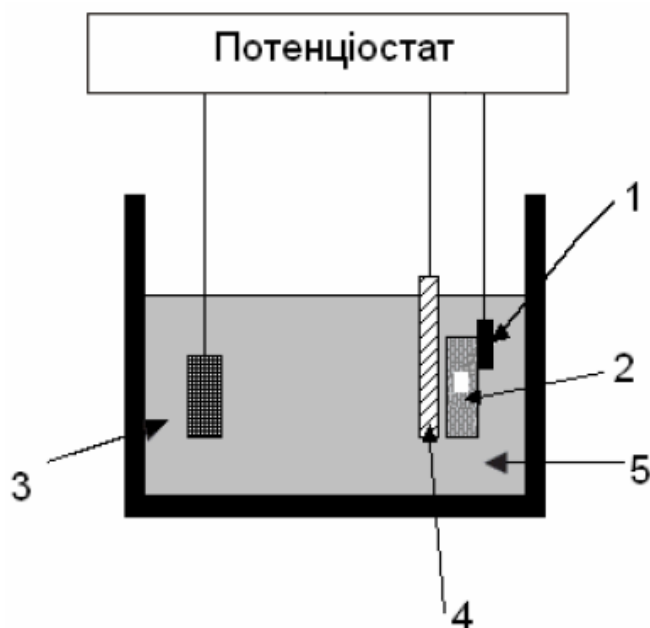


Рис.1.2 Схематичне зображення стандартної трьохелектродної комірки.

1 – робочий електрод; 2 – напівпровідник; 3 – протиелектрод;
4 – електрод порівняння; 5 – електроліт.[2]

1.3. ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОРУВАТОГО GAAS

Як тільки виявили видиму фотолюмінесценцію у пористому кремнію, виник великий інтерес саме до напівпровідників з пористою структурою. Було досліджено, що поверхня з ямками травлення, які були утворені електрохімічним методом, випромінює видиме світло при збудженні зразка ультрафіолетовим випромінюванням.

Фотолюмінесценція - різновид люмінесценції, світіння, яке виникає під дією світлових променів оптичного діапазону частот — ультрафіолетових і видимих. Довжина хвилі фотолюмінесценції контролюється тривалістю травлення, а короткохвильовий зсув максимуму фотолюмінесценції пористого напівпровідника може пояснюватись квантово-розмірними ефектами. На Рис.1.3. представлена ФЛ суцільного та пористого GaAs . [2]

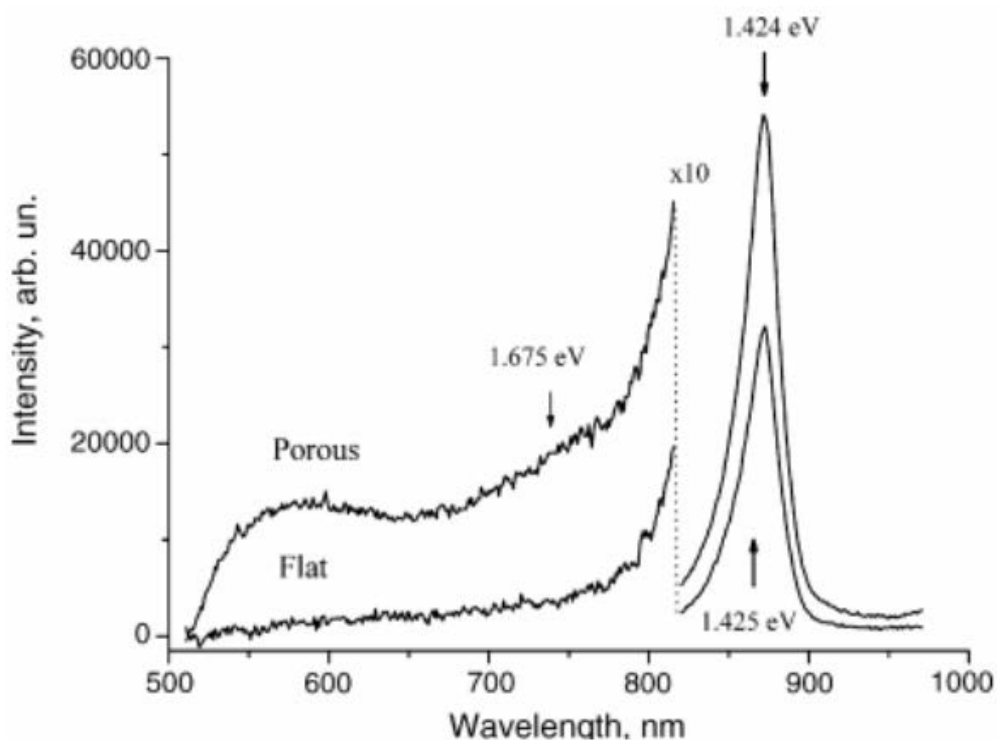


Рис 1.3 Спектри фотолюмінесценції суцільного і пористого GaAs

Порівнявши інтенсивність фотолюмінесценції поруватого арсеніду галію з суцільним, видно, що крива зростає в 10 разів після утворення пористого шару. Це спричинено тим, що через розсіяння світла на пористому шарі кількість фотонів, що потрапляють до детектора, збільшується. Можливо

внесок дає також зменшення безвипромінювальної рекомбінації внаслідок видалення дефектних областей при електрохімічному травленні. [2]

Зменшення інтенсивності випромінювання з енергією квантів $h\nu$ біля ширини забороненої зони в арсеніду галію може бути пов'язане з посиленням поверхневої безвипромінювальної рекомбінації в пористому шарі через велике відношення площі поверхні зразка до його об'єму.

Зміна фото акустичного спектру, комбінаційного розсіяння та фотолюмінесценції обумовлена збільшенням забороненої зони.

Також, після утворення поруватого шару інфрачервона смуга фотолюмінесценції поруватого арсеніду галію змістилась в сторону більших енергій. Через ефект квантового обмеження, у зеленій частині спектру з'явилась смуга. Це можна пояснити розміром пор, оскільки поруватий шар не однорідний. Зміщення інфрачервоної смуги можна занести до пор більшого розміру, а смугу в зеленій області до менших пор.[3]

Одним із варіантів пояснення фотолюмінесценції por-GaAs є наявність оксидів на поверхні. Але видимий пік фотолюмінесценції зміщується в бік високих енергій і зберігає свою форму навіть після очищення від оксидів, а фотолюмінесценція підкладки взагалі не містить піку. [2]

Найбільш змістовним поясненням спектральних ефектів, які можна спостерігати, є квантове захоплення. Сила і ширина обмеження індукованої фотолюмінесценції пов'язані зі ступенем пористості і розподілом за розмірами пор. Невеликі зсуви від піку GaAs спостерігаються для “інфрачервоної” фотолюмінесценції і відповідають слабкому внеску ділянок грубої пористості зразка, в той час як великі зрушення в “зелену” область довжин хвиль буде проявлятися від значного внеску ділянок мілкої пористості. “Інфрачервона” фотолюмінесценція завжди слабкіша, ніж в чистому GaAs через втрати GaAs при травленні.

1.4 ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Найінформативнішим методом дослідження провідності систем з поруватою структурою є метод імпедансної спектроскопії. За допомогою аналізу годографів повного імпедансу з використанням методу еквівалентних схем можна визначити механізм руху іонів, коефіцієнт дифузії, внесок в електропровідність об'єму зерна, внесок поверхні і міжкристалічних меж розділу.

Лінійна схема резисторів та ємностей. Здебільшого, у високочастотній області спектру експериментальні результати дослідження ультрадисперсних систем узгоджуються з розрахунками імпедансу незалежної від частоти еквівалентної лінійної схеми резисторів і конденсаторів. Опір діелектричних прошарків шунтується їх ємністю, значення активної компоненти імпедансу Z_{Re} визначається омичним опором об'єму кластерів R_v , послідовно з'єднаним з $R_B C_B$ ланцюжком міжзеренної границі розділу (рис. 1.4.1).

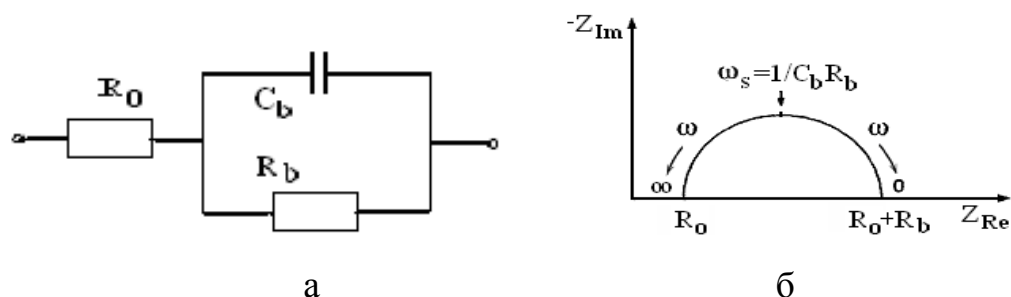


Рис. 1.4.1 Еквівалентна лінійна схема резисторів та ємностей дисперсної системи (а) та залежність імпедансу (б).

Елементи опорів R_o , R_b , та ємності C_b є активною та реактивною складовими загального частотнозалежного комплексного опору $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad (1.1)$$

де
$$Z_{Re} = R_o + \frac{R_o}{1 + \omega^2 C_b^2 R_b^2}; \quad (1.2)$$

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_b R_b^2}{1 + \omega^2 C_b^2 R_b^2} \quad (1.3)$$

Z_{Re} , Z_{Im} – відповідно, дійсна і уявна компоненти повного імпедансу.

Формула (1.1) в координатах комплексної площини Z_{Re} - Z_{Im} представляє рівняння кола з координатами центру $Z_{Re}=(R_0+R_b)/2$ та $Z_{Im}=0$ і дає можливість простої екстраполяції частотного спектру. Максимум цієї залежності спостерігається при частоті $\omega_s=1/R_b C_b$. При $\omega=0$ та $\omega=\infty$ уявна складова імпедансу $Z_{Im}=0$ і проходження струму визначається лише активними складовими. При $\omega=\infty$ визначається омичний опір R_0 , а при $\omega=0$ - значення $R_b + R_0$. [9,10]

Нелінійна схема резисторів і конденсаторів. В низькочастотній області спектру потрібно враховувати дисперсію амплітуди імпедансу і фазового кута зсуву. Вони спричинені наявністю іонно-протонної складової струму. Самі годографи імпедансу мають вигляд напівкола, їх центри можуть зміститися відносно уявної вісі залежно від частоти релаксації.

На еквівалентній схемі (рис. 1.4.2) ця особливість годографа імпедансу враховується заміною ємності C_b на елемент постійної фази (CPE – constant phase element). Застосовувати елементи постійної фази доречно у випадках з неідеальним конденсатором, коли по товщині оксиду розподіл дефектних і домішкових центрів є неоднорідним або коли поверхня і склад електрода негомогенний. Частотні залежності імпедансу описуються виразом:

$$Z_{Re} = R_0 + \frac{R_b}{1 + (i\omega\tau_d)^s} \quad (1.3)$$

де $\tau_b = (R_b C_b)^{1/s}$ - в першому наближенні відповідає середньому значенню ефективного часу релаксації провідного кластера, а s - характеризує зміщення центру напівкола годографа.

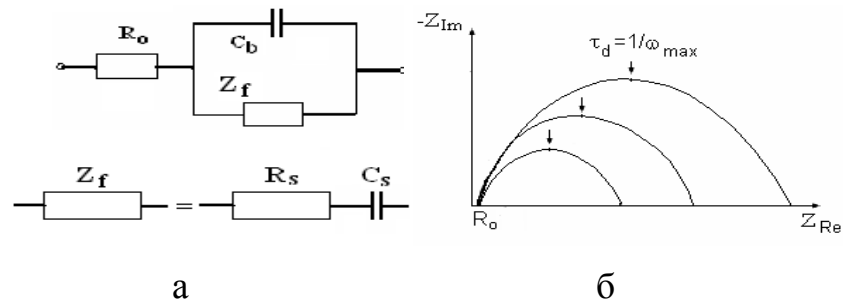


Рис.1.4.2 Еквівалентна схема дисперсної системи (а) та відповідна залежність імпедансу (б) в апроксимації СРЕ.

Нелінійна схема резисторів і конденсаторів. Концентраційний імпеданс Варбурга. Використовується у випадку швидкої реакції або адсорбції, коли лімітуючим фактором є уповільнена нестационарна дифузія електроактивної речовини (рис. 1.4.3). Графік демонструє як кінетичну область (напівколо) так і дифузійну (пряма лінія). Опір реакції включає опір переносу заряду R_{ct} і імпедансу Варбурга $Z_v = R_w + C_w$.

Характерною ознакою дифузійного імпедансу Варбурга є лінійна залежність активного та ємнісного опору від $\omega^{-1/2}$:

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C} = A \omega^{-1/2} \quad (1.4)$$

$$Z_{Re} = R_o + A \omega^{-1/2} \quad (1.5)$$

що дозволяє за кутом нахилу визначити концентраційну постійну:

$$A = \frac{\gamma}{z^2 F^2 C_i \sqrt{2D_i}} \text{ і, відповідно, коефіцієнт дифузії } D_i \text{ іонів та їх концентрацію } C_i$$

в об'ємі.

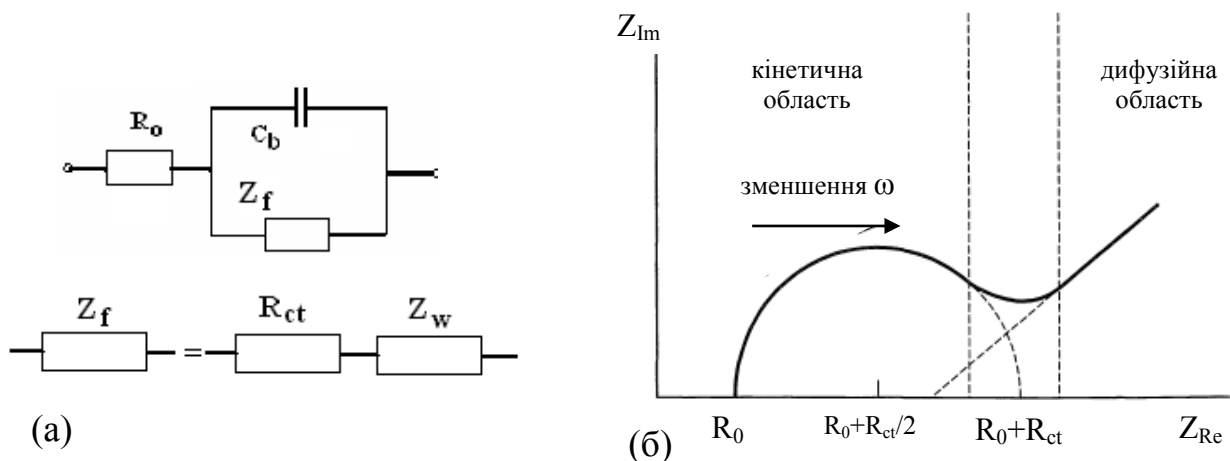


Рис.1.4.3 Еквівалентна схема дисперсної системи (а) та відповідна залежність імпедансу (б) з урахуванням концентраційного імпедансу Варбурга.

Виміри на змінному сигналі (імпеданс і фаза) здійснювались за допомогою вимірювача іммітансу E7-20 у автоматизованому режимі (Рис. 1.4.4). Керування і реєстрація характеристик здійснювались за допомогою комп'ютера через послідовний порт з використанням пакетів прикладних програм. Калібровка приладу виконувалась на порожньому тримачі зразка. Діапазон напруг становив від -4 до +4 В, амплітуда сигналу – 0.1 В, що обиралось з міркувань упередження нелінійних ефектів у зразках. Внутрішнє усереднення в приладі обиралось 100, зовнішнє при зчитуванні – 5.

Достовірність залежностей від напруги також забезпечувалась попереднім відстеженням кінетики імпедансу, що дозволяло врахувати цю складову при аналізі результуючих характеристик. [9,10]

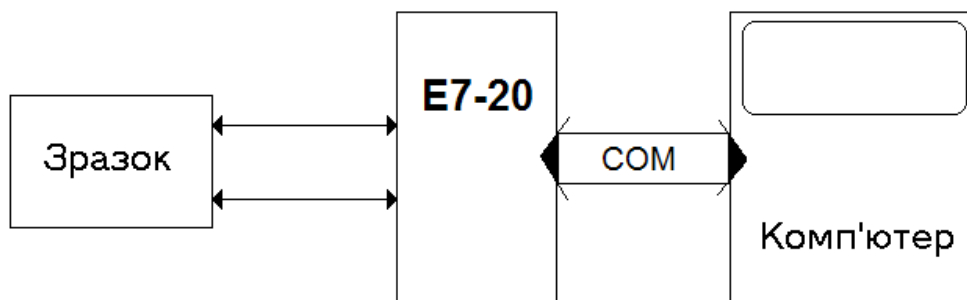


Рис.1.4.4 Установка для вимірів комплексного імпедансу.

Тримач зразка був виготовлений на основі прижимних контактів. Якщо на зразку не були напилені контакти, то під'єднання здійснювалось за допомогою заціпки (затискувався вільний шар між металевими контактами з платиновим покриттям). До контактів були підключені проводи, які приєднувались до тримача іммітансу. Параметри, які були отримані, перераховувалися у питомі значення. Це було зроблено для того, щоб враховувати зміну площі і товщини структури під час експерименту. Також, внесок параметрів тримача зразка був виключений з отриманих результатів. [9]

1.5 МОДЕЛЮВАННЯ ІМПЕДАНСУ

Інформація про процеси, які відбуваються на межі розподілу електрод-електроліт – це основна мета при дослідженні імпедансу твердотільних та електрохімічних систем. Найважливіші принципи для дослідження електрохімічного імпедансу:

1. Електронний подвійний шар на межі розділу електрод-електроліт характеризується, через його молекулярну товщину, значною ємністю C . Вона повинна бути зарядженою перед протіканням будь-якого струму.
2. Швидкість наступної реакції може бути обмежена дифузією електроактивної речовини та переносом заряду, або цими окремими процесами.
3. Опір об'єму розчину між електродами відповідає залишковому опору при дуже високих частотах.
4. Послідовно з'єднані опори і конденсатори представляють собою імпеданс Варбурга Z_w (дифузійний імпеданс). В цьому випадку важливо співставити компоненти електричного кола з механічними поясненнями властивостей електродів.

Модель відображає основні властивості об'єкта, що досліджується, і представляє його поведінку в різних умовах. Структурні імпедансні моделі є

гнучкими і оперативними робочими моделями. Крім повної кількісної інформації про поведінку досліджуваного об'єкта в частотній області, вони повинні нести інформацію про фізику процесів, що відбуваються в даному об'єкті. Тому такі моделі будуються з елементів, які по своєму фізичному сенсу відповідають моделюючим з їх допомогою процесам.

Використання еквівалентних схем і електротехнічних елементів для моделювання імпедансу є логічним, тому електрохімічний імпеданс - це відношення струму і напруги. Розглянемо основні структурні елементи еквівалентних схем.

Опір є основним і найбільш використовуваним елементом. По традиції він позначається символом R . Він пов'язує струм, що протікає через нього з падінням E у вигляді:

$$E_R = R * I ,$$

представляючи закон Ома. В частотній області

$$Z_R(j\omega) = R$$

Тобто імпеданс цього елемента має лише реальну складову, яка частотно незалежна:

$$\text{Re } Z_R = R, \text{ Im } Z_R = 0$$

Фізичний сенс елемента - це моделювання пропорційної залежності між параметрами стану – струмом і напругою. Елемент відображає відсутність зсуву фаз (затримки) між цими параметрами в частотній області.

Для моделювання і відображення ефективної швидкості переходу через подвійний електричний шар, а також для моделювання опору електроліту використовують елемент у вигляді опору.

Ємність – це ще один основний модельний елемент. В часовій області вона характеризує співвідношення :

$$E_c(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t I(t) dt + E_c(t_0) ,$$

, де величина ємності C - це коефіцієнт пропорційності між напругою E_c і інтегралом струму, що протікає через ємність. В частотній області це співвідношення відповідає залежності:

$$Z_c(j\omega) = (j\omega C)^{-1} = -j(\omega C)^{-1}$$

, де Z_c має лише реактивний компонент, який для додатних значень C негативний, тобто відображає відставання по фазі на $\pi/2$. При цьому із збільшенням частоти імпеданс пропорційно зменшується. Фізичний сенс цього елемента полягає в тому, що напруга на елементі пропорційна накопиченому в ньому заряді. В більш загальному розумінні, він моделює акумулювання заряджених частинок чи речовини, або затримку одного процесу по відношенню до іншого.

Елемент індуктивності L зв'язує струм з напругою за допомогою наступного співвідношення:

$$U_L(t) = L \frac{di(t)}{dt}$$

в якому напруга на елементі L пропорційна похідній струму. В частотній області формула для імпедансу запишеться у вигляді:

$$Z_L(j\omega) = j\omega L$$

де Z_L має лише реактивний компонент, який позитивний для $L > 0$, тобто відображає випередження по фазі на $\pi/2$. Із збільшенням частоти Z_L пропорційно збільшується. Фізичний сенс індуктивності відображає взаємозв'язок енергії магнітного поля з відповідним електричним струмом.

Елемент Варбурга W був введений для відображення ідеальної лінійної напів-нескінченної дифузії, яка в часовій області відповідає закону Фіка:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

В частотній області для відповідного імпедансу вираз буде мати вигляд:

$$Z_w(j\omega) = \lambda(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1-j)$$

Цей імпеданс має дійсну та уявну частини, які рівні між собою і визначають зсув по фазі на $\pi/4$. Модуль імпеданса зменшується із збільшенням частоти. Тут λ – коефіцієнт пропорційності і його можна назвати коефіцієнтом Варбурга. [9]

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. ДОСЛІДЖЕННЯ ІМПЕДАНСУ ПОРИСТОГО АРСЕНІДУ ГАЛІЮ

2.1.1. Огляд імпедансметра Z-2000

Виміри імпедансної спектроскопії на досліджуваному зразку арсеніду галію проводились за допомогою імпедансметра Z-2000. Завдяки імпедансметру можна досліджувати електропровідні властивості матеріалів реєструючи спектри імпедансу (комплексного опору при змінному струмі) при постійній поляризуючій напрузі. Прилад реєструє активну і реактивну складові імпедансу при накладенні на досліджуваний зразок або систему змінної (синусоїдальної) напруги з різною фіксованою амплітудою сигналу. Він вимірює діелектричні характеристики напівпровідникових систем, а також володіє іншими корисними для дослідників функціональними можливостями.

Принцип роботи приладу заснований на інверторі, вхідними сигналами якого є генератор синусоїдальної напруги і сигнал зворотного зв'язку по напрузі. Електрометр потенціалу (напруги) і перетворювач струм-напруга посилюють відповідні сигнали і подають їх на селектор «типу роботи» і входи АЦП. Отримані сигнали струму і прикладеної напруги обробляються і з аналізу зсуву фаз цих сигналів і відношення їх амплітуд розраховуються величини дійсної та уявної частини імпедансу досліджуваного зразка, які потім можуть бути перераховані в активний опір і ємність цього зразка.

2.1.2. Дослідження явища адсорбції на зразках GaAs методом імпедансної спектроскопії

Поверхнева морфологія пористої підкладки вивчена з використанням атомно-силової мікроскопії з використанням області сканування $14 \times 14 \mu\text{m}^2$. На Рис.2.1.1 показані 2D зображення та тривимірний вигляд пористої поверхні GaAs. Пористий шар GaAs виявляє неоднорідну наноструктуровану морфологію поверхні, яка складається з пірамідальних кристалитів піраміди та мікро- та нанопор.

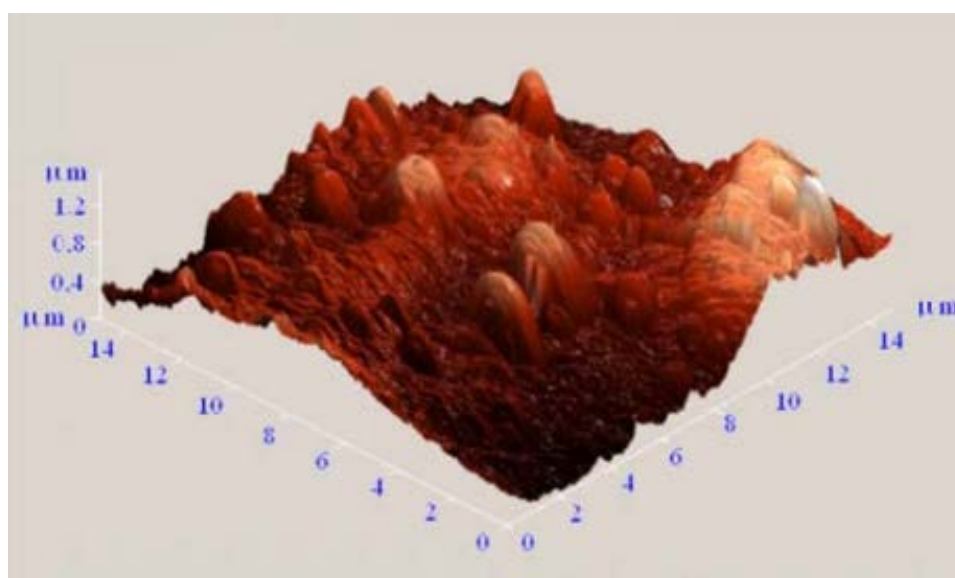


Рис.2.1.1. АСМ зображення пористого арсеніду галію n-типу

Спектри імпедансу зразків пористого арсеніду галію n-типу у сухому повітрі наведено на рисунку. Як видно, ділянка Найквіста (сумарний імпеданс пристрою) складається з одного не ідеального півкола в діапазоні частот від 10Гц до 2МГц.

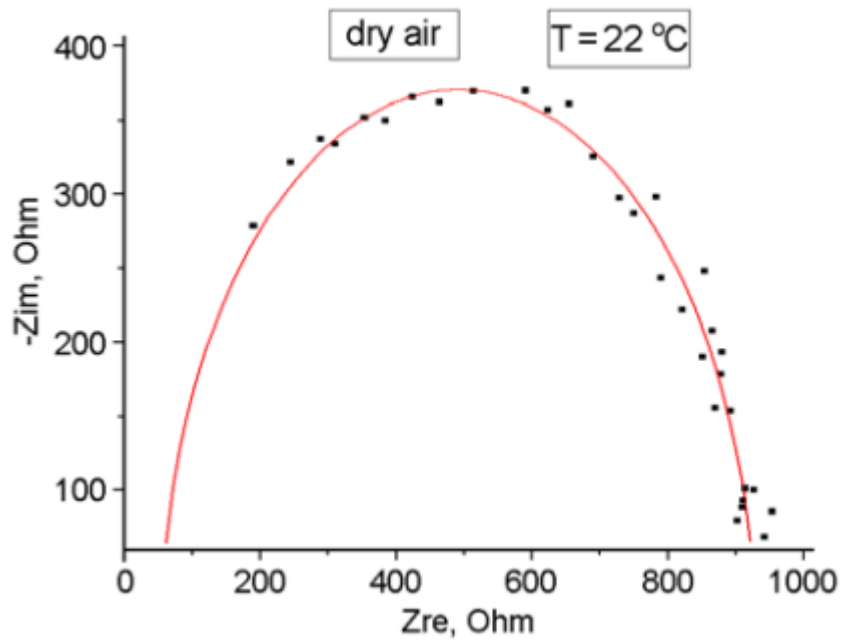


Рис.2.1.2. Експериментальні значення імпедансу пористого арсеніду галію в повітрі при кімнатній температурі.

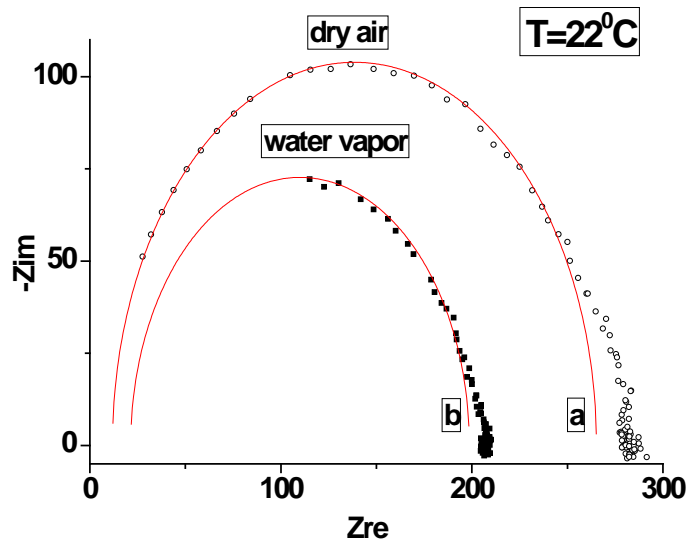


Рис.2.1.3. Експериментальні значення імпедансу пористого арсеніду галію під дією парів води при кімнатній температурі

На Рис. 2.1.4 і Рис. 2.1.5 показані криві Найквіста зразка в насичених парах спирту і ацетону. Як видно, адсорбція насичених парів спирту та ацетону призводить до зрушення кривих Найквіста вздовж реальної осі до нижчих значень Z_{Re} . Виявляється, що за наявності газу опір R_1 зменшується, тобто висота сегмента та радіус кола і максимум релаксації переходить до ділянки більш високих частот (Таблиця 2.1.1).

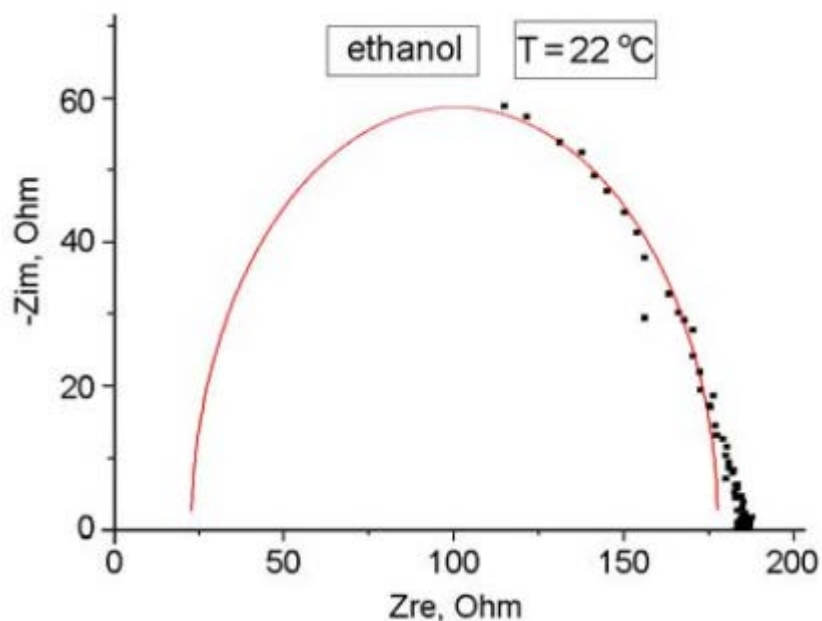


Рис.2.1.4 Експериментальні значення імпедансу пористого арсеніду галію в парах спирту при кімнатній температурі.

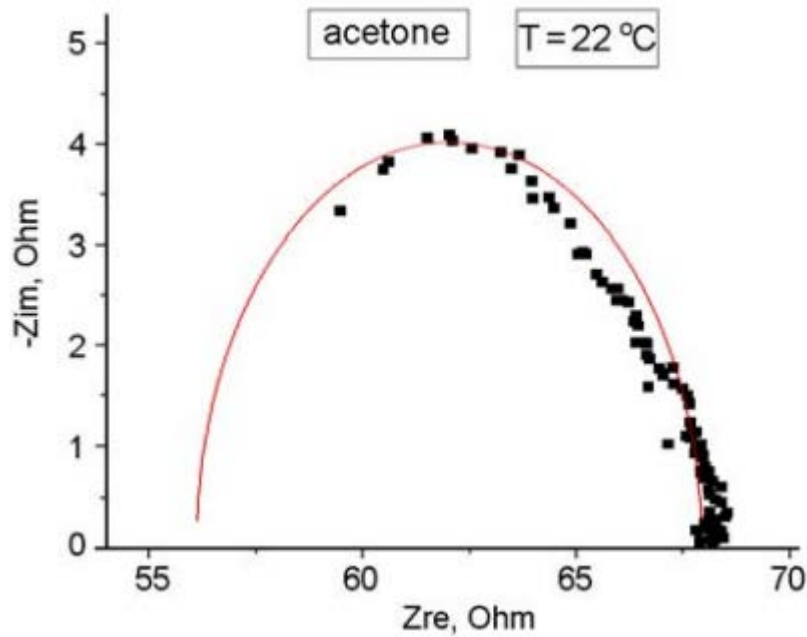


Рис.2.1.5. Експериментальні значення імпедансу пористого арсеніду галію в насичених парах ацетону при кімнатній температурі.

Параметри наближення для цієї моделі представлені в таблиці. Для цієї схеми час накопичення характеристик заряду може бути записаний як:

$$\tau = (R * A)^{1/n} = 1/w = 1/2\pi f_{max} \quad (1.12)$$

Таблиця 2.1.1

Середовище	Параметри				
	R ₀ (Ω)	R ₁ (Ω)	n	F _{max} (kHz)	τ(μs)
Повітря	55	870	0.85	80	2
Вода	22	177	0,82	2000	0,8
Пари спирту	22	155	0.76	2000	0.08
Пари ацетону	56	11	0.68	1200	0.13

2.2. ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНІСЦЕНЦІЇ

2.2.1. Установа для вимірювання люмінесценції

Виміри проводились при кімнатній температурі на автоматизованій установці, загальна схема якої представлена на Рис.2.2.1. Установа була зібрана на базі комп'ютеризованого монохроматора MS2004 (1), і крім нього включає в себе ФЕП НАМАМАТСУ (4), підсилювач ФЕП (6) і блоки живлення монохроматора (3), ФЕП (5) та підсилювача (7). Випромінювання, що аналізується, потрапляє на апертуру монохроматора (2) безпосередньо, або за допомогою оптичного хвильовода. Для збудження люмінесценції в більшості випадків використовувався імпульсний азотний лазер ИЛГИ-503 з наступними характеристиками: довжина хвилі випромінювання – 337 нм, середня потужність випромінювання становила приблизно 1.7-3.7 мВт, частота слідування імпульсів – 100 Гц, тривалість імпульсу – приблизно 8 нс. Лазер світить через отвір на зразок, який знаходиться в камері. В камеру проведено оптоволокно, по якому сигнал поступає на апертуру монохроматора, потім на ФЕП, де підсилюється і потрапляє на АЦП. Потім дані потрапляють на комп'ютер.

На Рис.2.2.1, зображена загальна схема установки по вимірюванню спектрального складу та кінетики спаду люмінесценції. Тут (1) - комп'ютеризований монохроматор MS2004, (2) - апертура монохроматора, (3) - блок живлення монохроматора, (4) – ФЕП, (5) – блок живлення ФЕП, (6) - підсилювач ФЕП, (7) - блок живлення підсилювача.

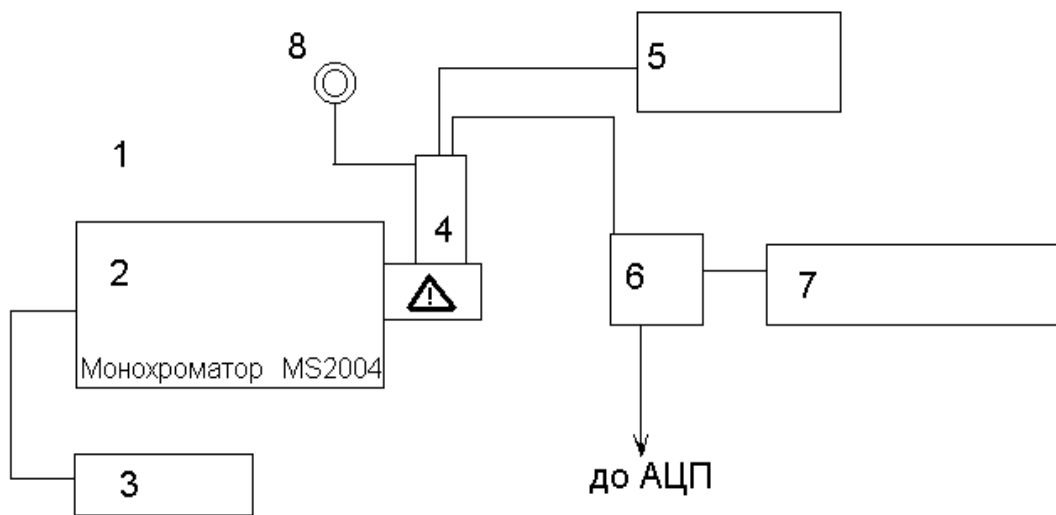


Рис2.2.1 Схема установки

2.2.2 Метод вимірювання люмінесценції

Для вимірів часороздільних фотолюмінесцентних спектрів та часової залежності люмінесценції використовується метод TCSPC (The time correlated single photon counting technique). Ідея цього методу полягає в тому, що інтенсивність люмінесценції за певний час пропорційна імовірності зустрічі фотона за цей самий час. Таким чином в TCSPC методі потрібно чекати одиничний фотон, який прийшов від люмінесцентного зразка, і вимірювати час, за який цей фотон буде захоплено. Продовжуючи такі виміри, можна отримати набір часових інтервалів, які виникають між імпульсом збудження та захопленням фотону. Наявність багатьох таких часових інтервалів дозволяє побудувати імовірнісний розподіл фотонів, і таким чином, одержати сигнал перехідного процесу люмінесценції. [13]

В цій роботі було використано мульти-фотонний підрахунок або багатоканальний лічильник для отримання перехідного сигналу люмінесценції ПК. Лічильник працює в межах певних інтервалів часу (від декількох нс до мкс), за які можуть надійти декілька імпульсів. Цей метод менш точний ніж TCSPC, але займає значно менше часу та комп'ютерної пам'яті, коли триває обробка даних.

Послідовність періодичних імпульсів після збудження може накопичуватись протягом багатьох періодів зміни сигналу. Це дозволяє

отримати перехідний сигнал з бажаною точністю, але з фіксованим кроком по часу, що відповідає даним, отриманим за цей інтервал часу. Використовується установлений інтервал часу 200 нс, щоб отримати дані від лічильника, і матриця елементів пам'яті, щоб зберігати 1000 підрахунків. Це дозволяє спостерігати згасання сигналу до 200 мкс (200нс –часовий інтервал на 1000 кроків).

2.2.3. Експериментальні дані

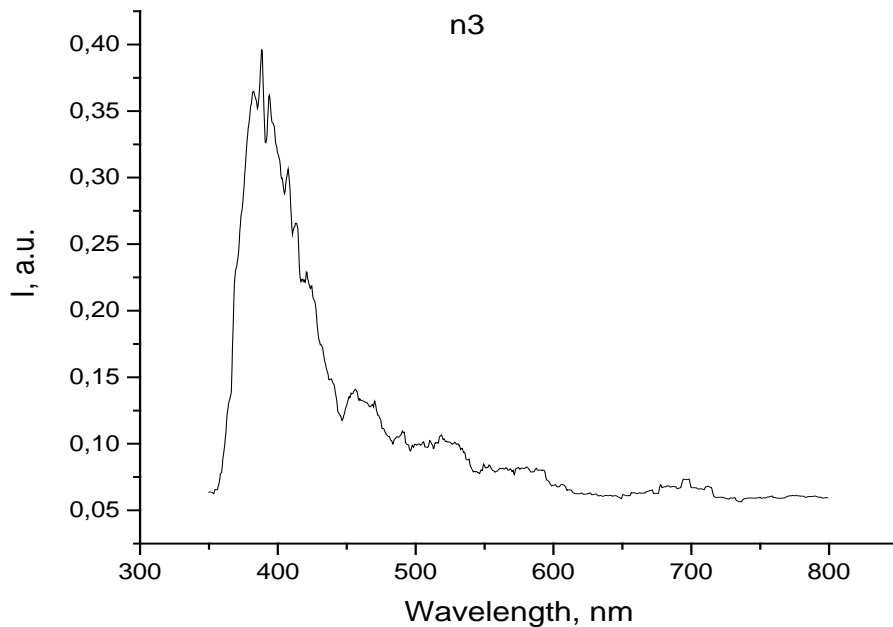


Рис 2.2.4 Типовий спектр пористого p-GaAs

Для того щоб мати змогу краще проаналізувати спектр та зробити оціночні висновки, було доцільно перевести як довжину хвилі випромінювання, так і інтенсивність люмінесценції в одиниці енергії, eV. Для цього скористалися формулами наведеними нижче.

$$\lambda(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (1.6)$$

$$I(eV) = \frac{I(nm) \times \lambda^2(nm)}{1240} \quad (1.7)$$

З цього спектру видно, що максимум знаходиться при 3,1 eV. Це суттєво відрізняється від кристалічного GaAs, адже в нього максимум знаходиться при 1,42 eV, що відповідає його забороненій зоні..

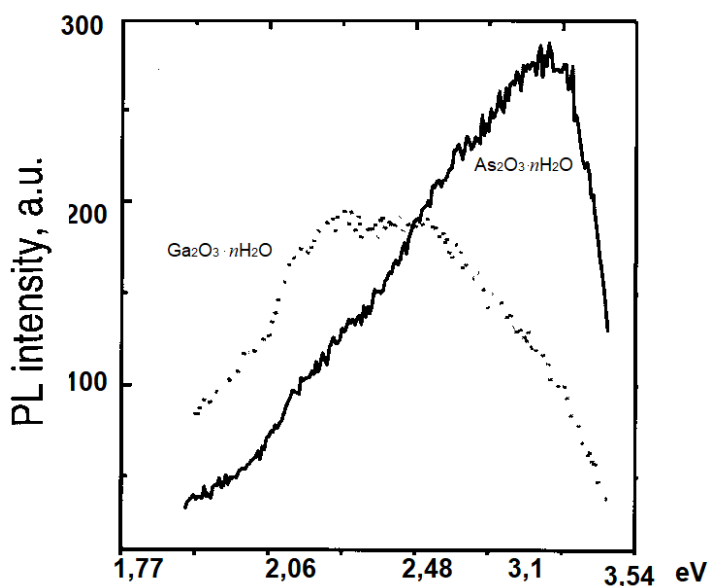


Рис 2.2.5 Спектри фотолюмінісценції пористого GaAs, спектри видимої фотолюмінісценції гідратованих оксидів $As_2O_3 \cdot nH_2O$ та $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$ [12]

Якщо аналізувати природу видимої ФЛ пористого GaAs слід зазначити, що травлення бінарних сполук – процес більш складний, ніж при отриманні, наприклад, пористого кремнію. Це пов'язано з різним ступенем іонності кристалічних ґраток бінарних напівпровідників і з різними швидкостями переходу у розчин двох різних компонент напівпровідника. В результаті на поверхні зразка буде існувати переважно гідратований оксид одного з елементів. Який саме – це буде визначатись складом травника та режимом травлення. Можливе утворення оксидів також на стадії промивки та просушки зразків. Фізико-хімічні властивості таких утворень можуть відрізнятись від властивостей вихідного напівпровідника. Так, на рис. 6,б наведені для порівняння спектри ФЛ гідратованих оксидів As та Ga. Проаналізувавши характер спектрів, можна зробити наступні висновки. Спектр гідратованого оксиду $As_2O_3 \cdot nH_2O$ дуже схожий на спектр пористого GaAs при збудженні на 337 нм, максимум випромінювання

знаходиться в тій самій області. Це означає, що ФЛ в даному випадку зумовлена, передусім, наявністю гідратованих оксидів As на поверхні пористої структури. В тей же час, відмінності в спектрі, а саме, в напівширині, свідчать про наявність інших механізмів ФЛ, які зумовлені, на нашу думку, квантово-розмірними явищами. [12]

Природа фотолюмінесценції в пористому GaAs може бути спричинена також нанорозмірними ефектами. Для того, щоб визначити цю природу фотолюмінесценції було проведено наступний експеримент.

Для того щоб впевнитись в нанорозмірному ефекті, потрібно було відокремити нанокристаліти від пористого GaAs. За основу обирався розчин з невеликим вмістом лугу. Розчин обробляли за допомогою ультразвуку в 4 підходи по 10 хвилин. Після чого було поміряно розміри частнок, що утворились, в Z-сайзері. Виявилось, що частинки були різних розмірів, від 100нм до 1000нм. Частинки меншого розміру були ледь помітні.

Нижче наведені графіки фотолюмінесценції та кінетики обраного зразка, розчину з нанокристалітами та зразка після відокремлення наночастинок. З графіків видно, що найкращий відгук зразка спостерігався саме після розчину.

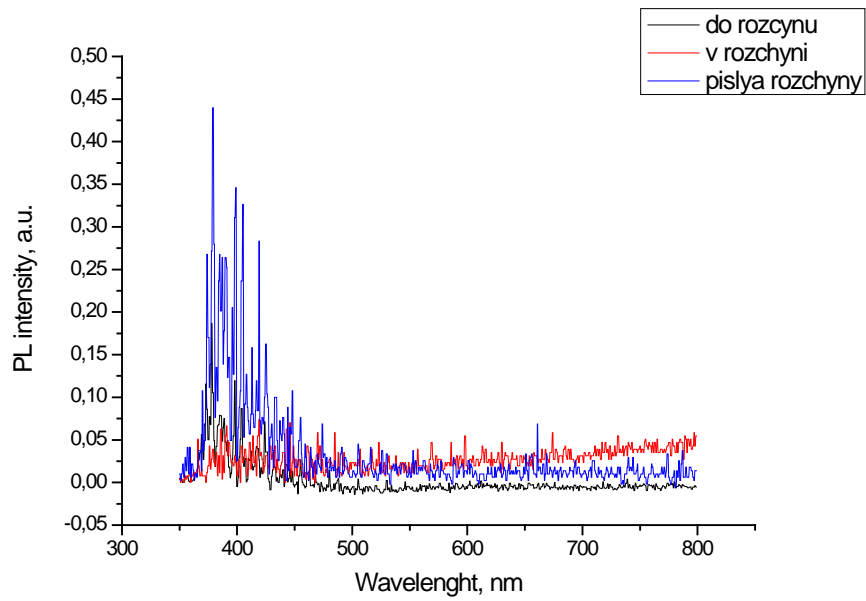


Рис.2.2.6 Спектри видимої люмінесценції rsg-GaAs без розчину, в розчині та після

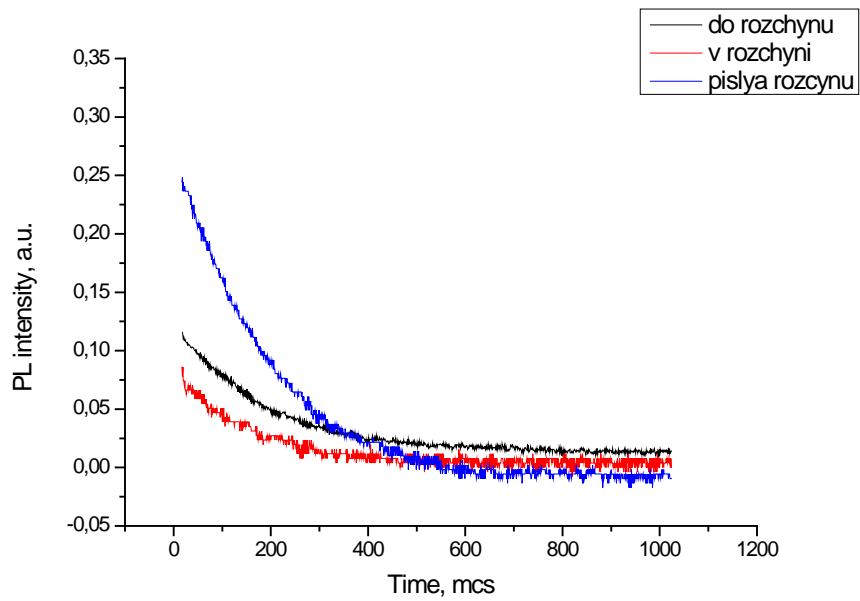


Рис.2.2.7 Кінетика люмінесценції rsg-GaAs без розчину, в розчині та після

ВИСНОВОК

В роботі були проведені дослідження сенсорних властивостей пористого арсеніду галію методом імпедансної спектроскопії. В якості адсорбату використовували пари води, спирту та ацетону. Для аналізу отриманих результатів використовували модель еквівалентної схеми, згідно якої були обраховані параметри апроксимації. Сенсорні властивості арсеніду галію досить хороші, завдяки показникам відносної зміни опору.

З метою визначення природи видимої фотолюмінесценції в пористому GaAs були проведені виміри зразка, розчину з нанокристалітами та зразка після відокремлення наночастинок. Після відокремлення нанокристалітів в Z-сайзері були помічені лише частинки великих розмірів (від 100 до 1000нм). Основною метою продовження досліджень є знаходження частнок розміру 4-5 нм та з'ясування природи фотолюмінесценції(спричинена нанорозмірним ефектом чи завдяки гідратованим оксидам).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Отфрид Маделунг «Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп» (перевод с англ.), М. «Мир» — 1967, 478 с.
- [2] М.Л. Дмитрук, Т.Р. Барлас, В.О. Сердюк «Пористі напівпровідники АЗ В5 :технологія електрохімічного пороутворення, структура та оптичні властивості» [Електронний ресурс] // Фізика і хімія твердого тіла Т. 11, № 1 С. 13-33 (2010). – Режим доступу до ресурсу: <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol11/1101-01.pdf>
- [3] N. Dmitruk, S. Kutovyι, I. Dmitruk, I. Simkiene, J. Sabataityte, N. Berezovska. Morphology, Raman scattering and photoluminescence of porous GaAs layers [Електронний ресурс] // Sensors and Actuators B, 126(1), pp. 294–300, (2007)). – Режим доступу до ресурсу: <https://kundoc.com/pdf-morphology-raman-scattering-and-photoluminescence-of-porous-gaas-layers-.html>
- [4] C. M. Finnie, P. W. Bohn. Near-field photoluminescence of microcrystalline arsenic oxides produced in anodically processed gallium arsenide // Appl. Phys. Lett., 74(8), pp. 1096-1098 (1999)
- [5] S. Ben Khalifa, B. Gruzza, C. Robert-Goumet, G. Bremond, M. Hjiri, F. Saidi, L. Bideux, L. Beji, H. Maaref. Morphology and optical properties of p-type porous GaAs(1 0 0) layers made by electrochemical etching // Journal of Luminescence, 128, pp. 1611–1616 (2008)
- [6] T. Serdiuk, V. Lysenko, S. Alekseev, V.A. Skryshevsky Size tuning of luminescent silicon nanoparticles with meso-porous silicon membranes // Journal of Colloid and Interface Science 364, pp.65–70 (2011)
- [7]Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических сполук. Довідкові матеріали, Москва – 2012
- [8] Беллами Л., Инфрачервоні спектри молекул, пров. з англ., М., 1957
- Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Импедансная спектроскопия электролитических материалов, Екатеринбург – 2008

[9] Поклонский Н.А., Горбачук Н. И., Основы импедансной спектроскопии композитов [Электронный ресурс], Минск – 2005 – Режим доступа до ресурсу:

<http://www.physics.bsu.by/sites/default/files/files/departments/semiconductor-physics/courses/10.pdf>

[10] Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлоксидная гетероструктура/электролит // Электрохимия. 2006

[11] Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс, «Наука», Москва, 1997

[12] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели «Фотолюминисценция пористого арсенида галлия» [Электронный ресурс], Санкт Петербург – 1997 - Режим доступа до ресурсу: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/32992>

[13] Time-Correlated Single Photon Counting, Michael Wahl, [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: https://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technote_tcspsc.pdf

ДОДАТОК

Технічні характеристики імпедансметра Z-2000:

Прилади призначені для роботи від мережі змінного струму з напругою (220 ± 22) В і частотою 50-60Гц при нормальних умовах експлуатації.

Робочі умови застосування:

1. температура навколишнього повітря, оС від 5 до 40;
2. відносна вологість повітря, % до 80 (при температурі 25 ° С);
3. атмосферний тиск, кПа (мм рт. Ст.) Від 84 до 106,7 (від 630 до 800).

Технічні характеристики імпедансметра Z-2000:

Характеристика	Величина сигналу
Діапазон робочих частот	2 МГц – 1 Гц
Мінімальний інтервал між сусідніми частотами	0,089 Гц
Діапазон амплітуд змінного сигналу	1 – 128 мВ
Діапазон вимірюваних величин дійсної і уявної частин імпеданса	0,01 Ом – 50МОм
Максимальна точність по дійсній і уявній частинах імпедансу	1мОм
Похибка вимірів	$\pm 0,75\%$
Мінімальний час реєстрації одної точки	0,125 с (більше 10 кГц)
Кількість періодів змінного	1 – 1300

сигналу в одній точці	
Кількість періодів встановлення змінного сигналу	2 – 100
Максимальна похибка зсуву фаз	1 грд (1 МГцб 50 Ом)
Швидкодія і розрядність АЦП	24 МГц / 12 біт
Похибка задання робочої частоти	0,005%
Вхідний імпеданс електрометра потенціала	10^{10} Ом / 10 пФ
Кількість діапазонів опір – струм	5
Номинальний максимальний вихідний струм	100 мА