

UDC: 53

**EFFECT OF CHEMICAL PROCESSING ON THE SURFACE AND  
CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTORS TYPE A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>**

**Bogdan O. V.,**

**Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Tarasevich D. V.**

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Ukraine,  
Odessa

**Shugarova V. V.**

Physicochemical Institute of Environment and Human Protection of  
Ministry of Education and Science and NAS of Ukraine, Ukraine, Odessa

*The effect of chemical treatment of a surface disturbed layer on the current-voltage characteristics of forward and reverse currents and on the photoelectric properties of p-n junctions based on GaAs is studied. Surface treatment of A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> semiconductors was carried out by applying an aqueous solution of sodium sulphide. The analysis of the work showed that such processing of the data of p-n junction leads to a decrease in the rate of surface recombination, and, accordingly, to a decrease in the forward and reverse currents.*

*Keywords: semiconductors; p-n junctions; sulphur atoms; passivation; surface; recombination velocity; spectral; forward and reverse current.*

*Богдан О. В., кандидат фізико-математичних наук Тарасевич Д. В., Шугарова В. В. Вплив хімічних обробок поверхні на характеристики напівпровідників типу А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> / Одеська державна академія будівництва та архітектури, Україна, Одеса; Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН та НАН України, Одеса, Україна*

*Досліджено вплив хімічної обробки поверхневого природного оксидного шару на вольт-амперні характеристики прямого та зворотного струмів, а також на фотоелектричні властивості р-п переходів на основі GaAs. Обробка поверхні напівпровідників типу  $A^3B^5$  проводилась за допомогою нанесення на неї водного розчину сульфиду натрію. Аналіз роботи показав, що дана обробка таких р-п переходів суттєво зменшує щільність поверхневих станів, а отже, і зменшує швидкість поверхневої рекомбінації, і відповідно, зменшує прямий та зворотний струми в напівпровіднику.*

*Ключові слова: напівпровідники; р-п перехід; атоми сірки; пасивація; поверхня; рекомбінаційна швидкість; спектр; прямий та зворотний струми.*

*Богдан О. В. , кандидат фізико-математических наук Тарасевич Д. В., Шугарова В. В. Влияние химических обработок поверхности на характеристики полупроводников типа  $A^3B^5$  / Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина, Одесса; Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, Одесса, Украина*

*Исследовано влияние химической обработки поверхностного нарушенного слоя на вольт-амперные характеристики прямого и обратного токов, а также на фотоэлектрические свойства р-п переходов на основе GaAs. Обработка поверхности полупроводников типа  $A^3B^5$  проводилась с помощью нанесения на нее водного раствора сульфида натрия. Анализ работы показал, что такая обработка данных р-п переходов приводит к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации, и соответственно, к уменьшению прямого и обратного токов в полупроводнике.*

*Ключевые слова: полупроводники; p-n переход; атомы серы; пассивация; поверхность; рекомбинационная скорость; спектр; прямой и обратный токи.*

## **Introduction**

In the world of optoelectronics, p-n junctions based on GaAs and other semiconductors of the  $A^3B^5$  group are widely used. Based on these materials, it is possible to create LEDs, photodiodes, solar cells, semiconductor lasers and other devices [1]. It is known that the type of such semiconductors has a very high density of surface states. In this case, surface recombination in such semiconductor devices is usually nonradiative, and reduces the quantum yield of electroluminescence, increases the laser generation threshold, leads to a sharp decrease in the photosensitivity of p-n junctions in the short-wave region of the spectrum [2]. All this can be explained by the fact that in these p-n junctions there is a disturbed surface layer that causes certain processes, leading to a deterioration in the operation of such semiconductors [1]. In this layer, the dislocation density of electrons and holes is usually several orders of magnitude higher than in the volume of the semiconductor and there may exist areas of disorder in the atoms. The presence of such a layer leads to an increase in the rate of surface recombination both within the surface disturbed layer and at the boundary of the "semiconductor-environment" layer [2]. The purpose of this work was to find out what effect chemical treatment has on the application of sulfur ions on the surface of a disturbed layer on the current-voltage characteristics of direct and reverse currents and on the photoelectric properties of p-n junctions based on GaAs. The real surface of the semiconductor is in constant contact with the environment, various kinds of chemical compounds, as a result of which adsorption of various impurities, foreign atoms and molecules from these sources is possible on the surface. All this leads to the appearance

of states localized on the surface of the semiconductor, which, depending on the degree of affinity to the electron and hole, positions of the Fermi levels can manifest themselves as donor or acceptor trapping centers or recombination traps of electron-hole pairs [3]. At room temperature, most impurities are usually ionized, that is, at surface levels there are charges. To reduce the undesirable action of the surface and the interface, the properties of devices based on  $A^3B^5$  semiconductors have been developed by different methods of surface treatment associated with the application of different coatings on it, for example, passivation of sulfur ions from an aqueous solution [1, 3]. At the same time, chemical and electronic passivation reduces the density of surface states in the forbidden band, the rate of surface recombination decreases and the rate of oxidation of the semiconductor surface in air decreases significantly [4].

## Results

A GaAs-based sample was used to measure the effect of the disturbed layer on the photocurrent spectrum in p-n junctions. The photocurrent spectrum was measured as the dependence of the magnitude of the signal on the voltmeter on the photon energy, which was set by rotating the monochromator drum. In order to take into account the dependence of the photon flux after the mechanical modulator, which falls on the sample from their energy, the spectrum of the germanium photodiode was used, since for a given photodiode the quantum yield does not depend on the photon energy in a wide spectral interval. First, measurements were made on the original samples, i.e. not treated with chemical solution. After this sample was immersed in a 30% aqueous solution of  $H_2SO_4$ , with different residence times in solution [5]. The sample was then dried in a stream of cold air for two hours.

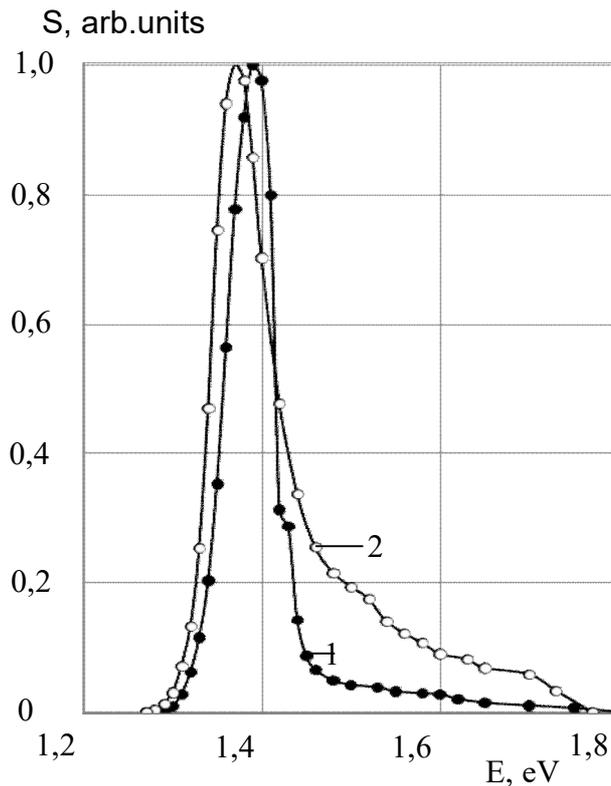


Fig. 1. Photocurrent spectra: 1 – before processing; 2 – after chemical treatment.

Figure 1 shows the photocurrent spectra of a GaAs-based p-n junction

measured before the treatment (curve 1) and after chemical treatment of the disturbed surface layer (curve 2). Curve 1 has a maximum near the width of the forbidden band and a sharp decrease in the short-wave region. This short-wave photocurrent decay in the literature is associated with surface recombination. The rate of surface recombination can be determined from formula

$$R_s = S \cdot n_s \quad (1)$$

where  $R_s$  is the intensity of surface recombination,  $n_s$  - concentration of minority carriers in the surface layer.

If  $\tau$  is the lifetime of the electron in the volume of the p-region,  $L$  is the diffusion length, then in the surface region the diffusion length decreases to the value  $L_s$  determined by formula

$$\frac{L_s}{L} = \sqrt{\frac{L}{S \tau}}. \quad (2)$$

The magnitude of the photocurrent  $I_f$  with a weak absorption of light is proportional to  $L$ , and  $I_f$  is strongly proportional to the strong absorption of light  $L_s$ . Then the ratio of the maximum value  $I_f$  to the value of the photocurrent value in the short-wavelength region

$$\frac{I_m}{I_{\phi_k}} \approx \frac{L}{L_s} = k. \quad (3)$$

To study the effect of a surface disturbed layer obtained as a result of chemical treatment, the current-voltage characteristic of a direct current was treated with a solution of sodium sulphide with different durations.

In Fig. 2, the forward-current  $I$ - $V$  characteristic before processing (curve 1) and after processing (curve 2) is presented. Analysis of the curves showed that, after chemical treatment, the forward current of the p-n junction significantly decreased, by approximately an order of magnitude. This indicates that in samples based on GaAs the main contribution to the direct current at voltages  $U < 1V$  gives a recombination of charge carriers in the near-surface disturbed layer.

And also indicates that at  $U < 0.4V$  chemical treatment of the disturbed layer leads to a decrease in the non-ideality coefficient. The application of sulfur ions to the surface of GaAs leads to a decrease in the

rate of surface recombination. But it should be expected that surface treatment with sulfur ions can increase the quantum yield of electroluminescence in light-emitting diodes and reduce the threshold generation current in semiconductor lasers.

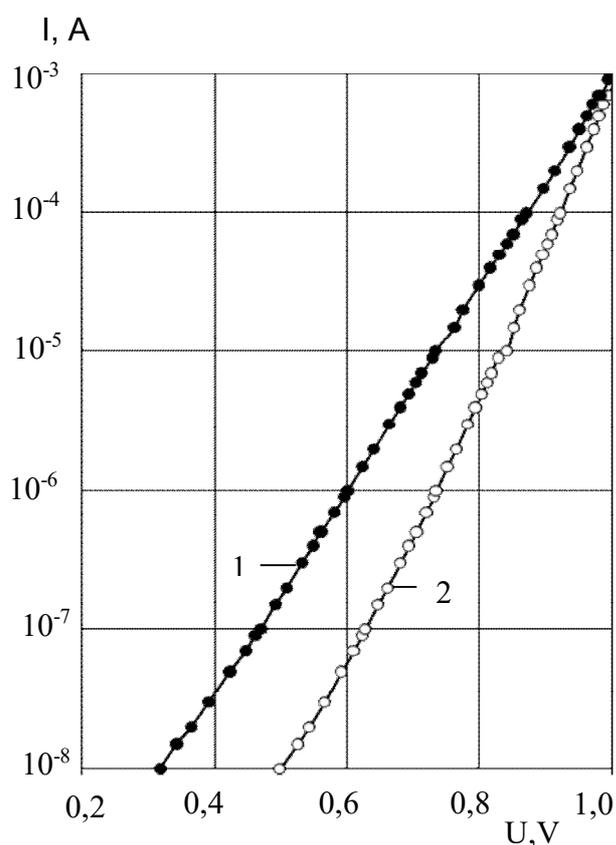


Fig. 2. Volt-ampere characteristics of forward current: 1 – before processing; 2 – after chemical treatment.

Analogously, the current-voltage characteristics of the reverse currents presented in Fig.3.

Curve 1 was measured before processing, curve 2 - after treatment with sulfur ions. Comparison of the curves shows that the removal of the damaged layer reduces the reverse current by a factor of 10-30.

This suggests that the main contribution to the reverse current of p-n junctions with a passivated surface is the generation of nonequilibrium charge carriers in the disturbed layer. Analysis of the curves measured at different times of chemical treatment indicates that after the application of sulfur ions the reverse current becomes unstable, and at voltages  $U > 5V$ . Consequently, chemical treatment of the surface of the p-n junction by sulfur ions can improve the characteristics of the current-voltage

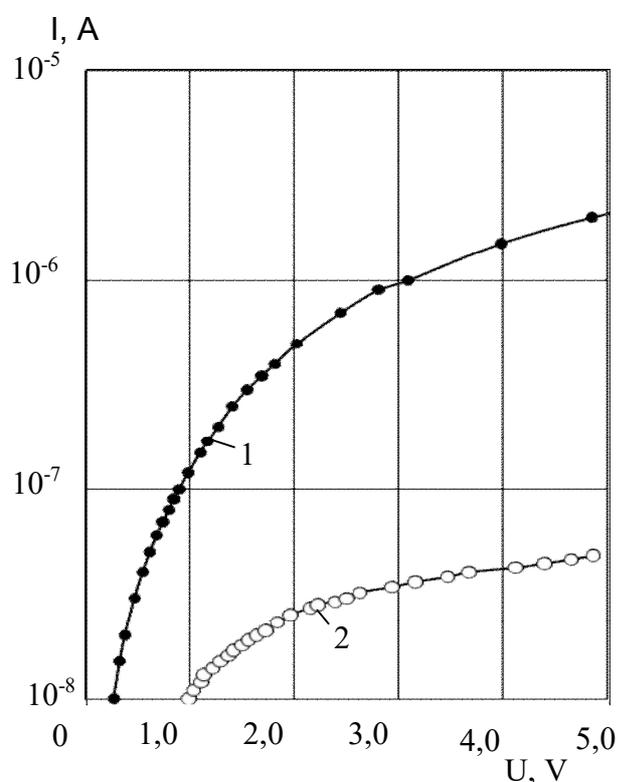


Fig. 3. Volt-ampere characteristics of reverse current: 1 – before processing; 2 – after chemical treatment.

characteristics of the reverse current at large displacements.

## Conclusions

The results of the photocurrent spectrum obtained after chemical treatment of the surface with sulfur ions indicate that at a coefficient  $k = 3.95$ , the surface recombination rate is equal to the value  $S = 1.5 \cdot 10^6$  cm/s.

Thus, chemical treatment of the surface with sulfur ions significantly reduces the rate of surface recombination. On the basis of the obtained results, it can be concluded that chemical treatment of the near-surface disturbed layer substantially reduces the forward and reverse current in p-n junctions at low injection levels, reduces the surface recombination rate to a value of the order of  $3 \cdot 10^5$  cm/s, and such processing can be used to increase the operating parameters photodiodes and LEDs based on gallium arsenide.

**References:**

1. Bessolov V. N. *Chalcogenide passivation of III-V semiconductor surface (a review)*/ V. N. Bessolov, M.V. Lebedev // *Physics And Technology Of Semiconductors*. – 1998. – vol. 32, № 11– p. 1281-1289.
2. Henry C. H. *The effect of surface recombination on current in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As geterojunctions*/ C. H. Henry, R.A. Logan, F.R. Merrit // *Journal of applied physics*. – 1978. – vol. 49 – p. 3530.
3. Lebedev M. V. *Adsorption of solvated hydrosulfide ions at GaAs(100) surface: Role of solvent in the surface structure modification* / M. V. Lebedev, Th. Mayer, W. Jaegermann // *Physics And Technology Of Semiconductors*. – 2004. – vol. 38, № 2 –p. 156-163.
4. Lebedev M. V. *Valence band photoemission, band bending, and ionization energy of GaAs(100) treated in alcoholic sulfide solution* / M. V. Lebedev, M. Aono // *Journal of applied physics*. – 2000, – vol. 87, – p. 289.
5. Bogdan O. *Sulphur activation of p-n junctions on GaAs as gas sensors*/ O. Bogdan, O. Ptashchenko, F. Ptashchenko, N. Masleyeva // *Visnyk Lviv Univ. - Ser. Physics*. – 2010. - is. 45.- p. 177-181.

## **КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ЦЕМЕНТІВ З КАРБОНАТНИМИ ДОБАВКАМИ**

**кандидат технічних наук, Токарчук В. В., інженер Коваленко Ю. О.**  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, Київ

*Розглянуто вплив крихких та щільних карбонатних порід на властивості портландцементу. Встановлено, що введення крейди в цемент призводить до підвищення нормальної густини цементного тіста, введення вапняку на цей показник практично не впливає. Додавання обох добавок в цементи поступово скорочує строки тужавлення останніх. Досліджено корозійну стійкість зразків цементів з добавками вапняку та крейди. Доведено, що введення щільного вапняку призводить до меншого зниження міцності цементних зразків у порівнянні із зразками з крейдою, а введення останньої дещо підвищує корозійну стійкість матеріалів.*

*Ключові слова: цемент, вапняк, крейда, фізико-механічні властивості, корозійна стійкість*

*кандидат технических наук, Токарчук В. В., инженер Коваленко Ю. О. Корозионная стойкость цементов с карбонатными добавками / Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Украина, Киев*

*Рассмотрено влияние крохких и плотных карбонатных пород на свойства портландцемента. Установлено, что введение мела в цемент приводит к повышению нормальной густоты цементного теста, введение известняка на этот показатель практически не влияет. Добавление обеих добавок в цементы постепенно сокращает сроки схватывания последнего. Исследована*

*коррозионная стойкость образцов цементов с добавками мела и известняка. Доказано, что введение плотного известняка приводит к меньшему снижению прочности цементных образцов в сравнении с образцами с мелом, а введение последнего несколько повышает коррозионную стойкость материалов.*

*Ключевые слова: цемент, известняк, мел, физико-механические свойства, коррозионная стойкость.*

*PhD, Tokarchuk V. V., engineer Kovalenko Y. O. Corrosion resistance of cements with carbonate additives / National Technical university of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine, Kyiv*

*The influence of crumbly and dense carbonate strata on the properties of Portland cement was examined. It is established that the effect of appending a chalk to the cement is to increase normal consistency, the effect of appending a lime on this indicator is virtually unaffected. Adding of both additives in cements gradually reduces setting time. Corrosion resistance of cement samples with chalk and lime additives was investigated. It is proved that the effect of appending a dense lime on cement samples strength is minor compare to samples with chalk, but the effect of appending the last one on corrosion resistance of materials is slightly improves.*

*Key words: cement, lime chalk, physical and mechanical properties, corrosion resistance.*

**Вступ.** Останнім часом все більшого розповсюдження знаходять цементи з використанням карбонатних порід. Державний стандарт України на портландцементи загально будівельного призначення передбачає можливість використання карбонатних порід в якості добавки при виробництві портландцементу [1]. Крім того, швидко

розвивається виробництво сухих будівельних сумішей в складі яких також використовуються карбонатні породи.

Карбонатні породи мають досить широкий діапазон складу та властивостей: вони можуть бути різної щільності та структури. Найбільший інтерес викликають щільні вапняки та крихка карбонатна порода – крейда. Встановлено, що тонкомелений карбонат кальцію приймає активну участь у формуванні фазового складу та мікроструктури цементного каменю [2,3]. Враховуючи цей факт є важливим встановити, як впливає введення карбонатних порід на корозійну стійкість цементів. Сучасне уявлення на корозію цементного каменю узагальнено в роботі [4]. Загалом, процеси корозії мають хімічну і фізичну складову. Хімічна пов'язана з можливістю протікання хімічних реакцій складових цементу (клінкер, добавки, гіпс) із складовими агресивних розчинів, в результаті яких відбувають ряд перетворень, що і призводить до руйнування цементного каменю. У присутності іонів сульфату  $SO_4^{2-}$  відбуваються хімічні реакції з утворенням гіпсу та інших сполук, які можуть впливати на руйнування каменю [5]. Таким чином, можна допустити, що в агресивному середовищі іони сульфату будуть реагувати з карбонатами, які знаходяться ближче до поверхні цементного каменю, і тим самим знижувати негативний вплив агресивних розчинів на міцність цементів.

**Мета та завдання досліджень.** На підставі вище наведеного, метою роботи є порівняння впливу різних карбонатних матеріалів (щільного та крихкого) на властивості та корозійну стійкість цементів. Для досягнення поставленої мети необхідно дослідити вплив концентрації добавок карбонатних порід на фізико-механічні

При проведенні досліджень використовували портландцемент типу ПЦ-1 марки 500, щільний вапняк Альмінського родовища та крейду Балаклійського родовища.

Було вивчено фізико-механічні властивості цементів з карбонатними наповнювачами. Вивчалися такі показники: нормальні густина цементного тіста, строки тужавлення та міцність зразків у віці 2, 7, 28 діб.

Нормальна густина та строки тужавлення цементного тіста наведені в табл. 1.

Слід зазначити, що добавки вапняку і крейди дещо по різному впливають на нормальну густину цементного тіста. При введенні крейди відзначається поступове збільшення нормальної густини, хоча і незначне. А при введенні вапняку незначне зниження цього показника. Строки тужавлення, при введенні обох добавок поступово скорочуються.

Таблиця 1

### Нормальна густина та строки тужавлення цементного тіста

Склад суміші, мас.%			НГ, %	Строки тужавлення, г-хв	
				Початок	Закінчення
Цемент	Крейда	Вапняк			
100	-	-	25,0	1 - 20	2 - 55
90	10	-	25,0	1 - 18	2 - 48
80	20	-	26,0	1 - 10	2 - 37
70	30	-	26,0	1 - 15	2 - 30
60	40	-	26,0	1 - 10	2 - 25

90	-	10	25,0	1 - 10	3 - 00
80	-	20	24,0	1 - 00	2 - 40
70	-	30	24,0	1 - 00	2 - 30
60	-	40	24,0	1 - 00	2 - 15

Показники міцності цементів з добавками вапняку і крейди наведені в табл.2.

Таблиця 2

### Міцність цементів з добавками вапняку і крейди

Склад суміші	Міцність зразків при стиску, МПа, у віці, діб.		
	2 доба	7 доба	28 доба
Цемент	13,0	24,5	52,7
Цемент + вапняк 10%	17,6	23,5	54,6
Цемент + вапняк 20%	15,6	20,5	51,4
Цемент + вапняк 30%	9,0	17,0	45,9
Цемент + вапняк 40%	5,6	12,3	42,3
Цемент + крейда 10%	16,3	24,3	49,5
Цемент + крейда 20%	14,8	21,0	42,8
Цемент + крейда 30%	11,5	19,8	39,8
Цемент + крейда 40%	8,3	14,3	32,0

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що добавка вапняку більш позитивно впливає на міцність цементів у порівнянні з добавкою крейди. Так, наприклад, при концентрації 10 мас.% добавок міцність цементів у віці 28 діб складає, відповідно 54,6 проти 49,5 МПа.

Загалом, міцність цементів з добавкою вапняку перевищує міцність з добавкою крейди в усьому вивченому діапазоні концентрацій.

Корозійна стійкість цементів з карбонатними добавками визначалась в розчинах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  та морській воді.

Оцінювали корозійну стійкість за коефіцієнтом стійкості, який визначається як відношення міцності зразків цементів, які зберігалися в агресивних розчинах до міцності зразків цементів, які зберігалися у водопровідній воді.

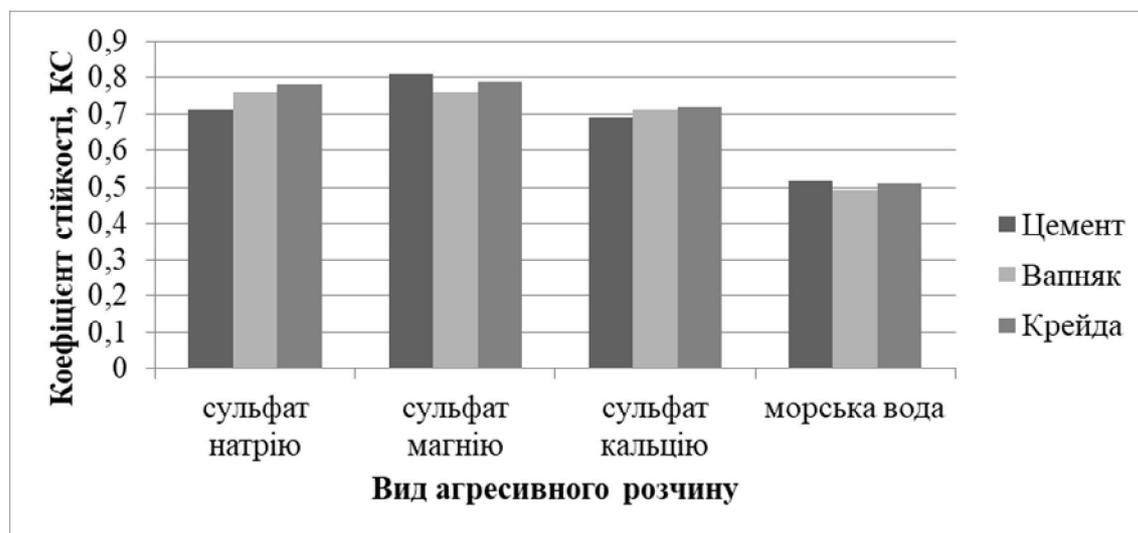
Результати досліджень по визначенню корозійної стійкості цементів с карбонатними добавками представленні в табл.3.

Таблиця 3

**Коефіцієнт стійкості цементів з вапняком та крейдою, у віці 180 діб**

Склад суміші	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Морська вода
Цемент	0,71	0,81	0,69	0,52
Цемент + вапняк 10%	0,76	0,76	0,71	0,49
Цемент + вапняк 20%	0,73	0,68	0,73	0,46
Цемент + вапняк 30%	0,71	0,63	0,72	0,43
Цемент + вапняк 40%	0,68	0,59	0,69	0,39
Цемент + крейда 10%	0,78	0,72	0,79	0,51
Цемент + крейда 20%	0,76	0,71	0,73	0,48
Цемент + крейда 30%	0,73	0,66	0,71	0,45
Цемент + крейда 40%	0,71	0,61	0,7	0,41

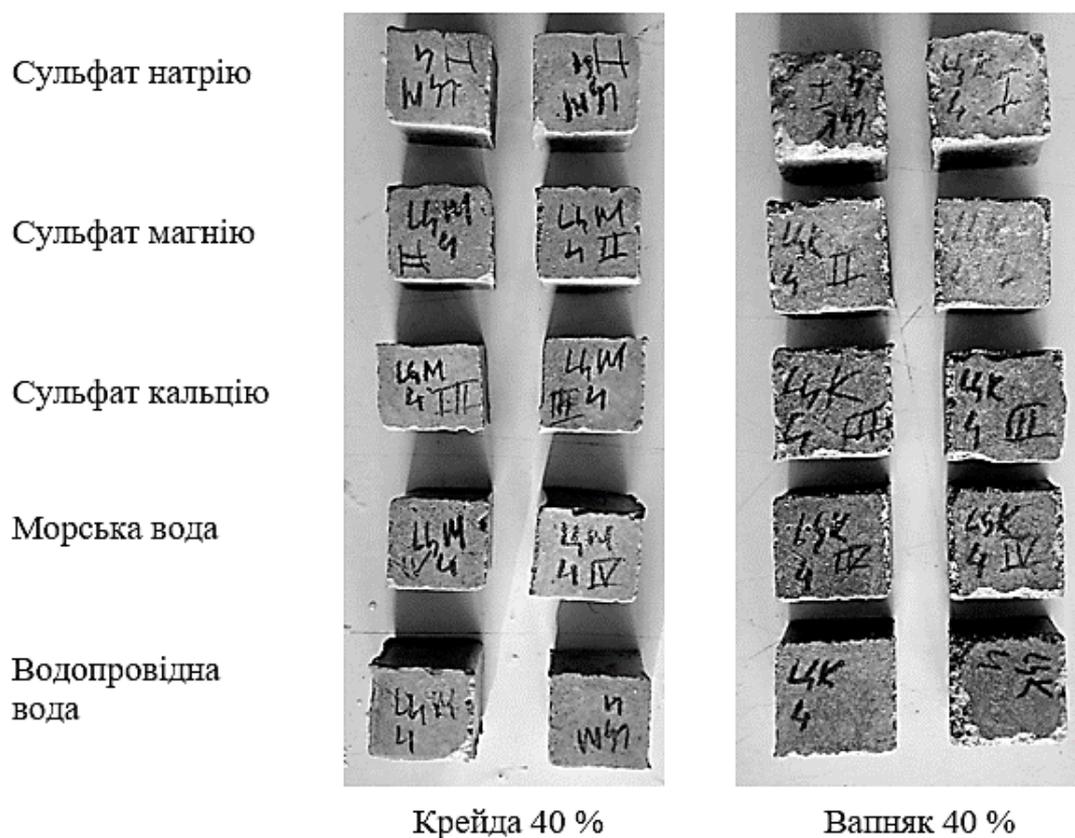
Якщо порівнювати коефіцієнт стійкості цементів бездобавочного і з карбонатними добавками у віці 180 діб, то можна зробити висновок що цементи з добавкою крейди мають більш високий цей показник ніж у цементів з добавкою вапняку (рис. 1).



**Рис. 1. Коефіцієнт стійкості цементів в агресивних розчинах у віці 180 діб**

Можна відмітити, що найбільш агресивним є розчин морської води, яка містить в собі, як сульфати так і іон магнію, що і призводить до значної втрати міцності цементів у порівнянні із зразками, які зберігалися у водопровідній воді.

Зовнішній вигляд зразків цементів з добавками вапняку і крейди після 180 діб тверднення дозволяє зробити висновок, що зразки, які містять добавку крейди повністю зберегли вихідну форму, в той час як зразки з добавкою вапняку мають певні ознаки руйнування на гранях зразків (рис.2).



**Рис. 2. Зовнішній вигляд зразків цементів з 40 мас.% крейди і вапняку у віці 180 діб**

**Висновки.** Таким чином, можна зробити висновок, що цементи, які містять в своєму складі вапняк мають міцність дещо більшу, ніж цементи, які містять крейду. Але на корозійну стійкість більш позитивно впливає введення в цементі, в якості добавки, крейди ніж вапняку. Можливо це пояснюється тим, що крейда значно легше подрібнюється при перемішуванні, що дозволяє рівномірно розподіляти в товщі зразків частинки крейди, які інтегруються в поровий простір цементного каміню і зменшують можливість проникнення агресивних розчинів в середину зразка.

**Література:**

1. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-46: 2010. – [Чинний від 2011-09-01]. – К.: Мінгеріонбуд України, 2011. – 20 с. –(Національний стандарт України).
2. Кропивницька Т. П. Вплив карбонатних добавок на властивості портландцементу композиційного / Кропивницька Т. П., Саницький М. А., Гев'юк І. М. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Теорія і практика будівництва. - 2013. - № 755. - С. 214-220.
3. Золотов М. С. Влияние высокодисперсного карбоната кальция на технологические свойства бетонной смеси / Жидкова Т. В., Чепурная С. Н. // Науковий вісник будівництва, вип. 56. Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ, 2010 р. – С. 80–85
4. Колесник Д. Ю. Сучасні уявлення про корозію цементного каменю в бетоні под дією води / Колесник Д. Ю., Пушкарьова К. К., Шейнич Л. О. // Автошляховик України, 2012. – С.33-37
5. Теория цемента: учеб, пособие / А. А. Пащенко, В.С. Гумен, В.В. Чистяков, и др. - К.: «Будівельник», 1991, 149 - 157 с.

**References:**

1. Tsementy zahalnobudivelnoho pryznachennia. Tekhnichni umovy: DSTU B V.2.7-46: 2010. – [Chynnyi vid 2011-09-01]. – K.: Minherionbud Ukrainy, 2011. – 20 s. –(Natsionalnyi standart Ukrainy).
2. Kropyvnytska T. P. Vplyv karbonatnykh dobavok na vlastyvoli portlandtsementu kompozytsiinoho / Kropyvnytska T. P., Sanytskyi M. A., Hev'iuk I. M. // Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika". Teoriia i praktyka budivnytstva. - 2013. - № 755. - S. 214-220.
3. Zolotov M. S. Vliyanie vysokodispersnogo karbonata kaltsiya na tekhnologicheskie svoystva betonnoy smesi / Zhidkova T. V., Chepurnaya S. N. // Naukovyi visnyk budivnytstva, vyp. 56. Kharkiv:

*KhDTUBA KhOTV ABU, 2010 r. – S. 80–85 Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika". Teoriia i praktyka budivnytstva. - 2013. - № 755. - S. 214-220.*

*4. Kolesnyk D. Yu. Suchasni uiavlennia pro koroziiu tsementnoho kameniu v betoni pod diieiu vody / Kolesnyk D. Yu., Pushkarova K. K., Sheinych L. O. // Avtoshliakhovyk Ukrainy, 2012. – S.33-37- S. 214-220.*

*5. Teoriya tsementa: ucheb, posobie / A. A. Pashchenko, V. S. Gumen, V. V. Chistyakov, i dr. - K.: «Budivelnik», 1991, 149 - 157 s.*