

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ НА ВОДЕНЬ НА БАЗІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ШАРІВ ТА НАНОКРИСТАЛІВ ZnSe, ЗРОЩЕНИХ НА ПІДКЛАДКАХ GaAs(100) МЕТОДОМ PAVPE

¹ Дніпропетровський національний університет

² Інститут фізики НАН України

Методом PAVPE отримано гетероепітаксійні структури ZnSe/GaAs(100) та квантоворозмірні структури у вигляді квантових крапок та нанокристалів ZnSe (середній діаметр ~ 100 Å) зрощених на підкладках GaAs(100). Проаналізовано зв'язок між кристалічною структурою, морфологією поверхні та спектрами фотолюмінесценції отриманих зразків. Досліджено електричні властивості (зміна відносного опору від парціального тиску водню, суміші водень-повітря, молекулярного водню) хімічних сенсорів на базі напівпровідникових шарів та нанокристалів ZnSe.

Ключові слова: гетероепітаксійні структури, квантоворозмірні структури, квантові крапки, квантові дроти, нанокристали, селенід цинку, хімічні сенсоры, водень, відносний електричний опір.

A. V. Kovalenko¹, V. V. Tishchenko²

¹ Dnipropetrovsk National University

² Institute of Physics National Academy of Science of Ukraine

CHEMICAL SENSORS REACTING ON THE HYDROGEN AND CREATED ON THE BASIS OF SEMICONDUCTORS' LAYERS AND ZnSe NANOCRYSTALS

Using the PAVPE technology heterostructures ZnSe/GaAs(100) and quantum well structures such as quantum dots and ZnSe nanocrystals (with diameter of ~ 100 Å) have been grown on GaAs(100) substrate. It has been investigated connection between crystal structures, morphology of surface and spectrum of photoluminescence in this samples ZnSe. It has been analyzed temporal changes relative electrical resistance with partial pressure of hydrogen, hydrogen-air mixer, molecular hydrogen chemical sensors on hydrogen on the basis of semiconductor layers ZnSe nanocrystals.

Key words: heterostructures, quantum well structures, quantum dots, quantum wire, nanocrystals, zinc selenide, chemical sensors, hydrogen, relative electrical resistance.

Розробка нових ефективних електронних приладів на базі шарових та квантоворозмірних структур для хімічних сенсорів газового вмісту атмосферного середовища, що працюють на принципах зміни електрофізичних властивостей напівпровідникового матеріалу, на сьогодні є, безперечно, актуальною ноосферною проблемою. Вона є складовою більш широкої задачі щодо контролю над вибуховими, високотоксичними та шкідливими речовинами не тільки в атмосфері, а ще й в питній воді, продуктах харчування, побутових та будівельних матеріалах тощо. Незважаючи на окремі досягнення, інтенсивні науково-дослідні розробки в напрямку побудови нових типів напівпровідникових хімічних сенсорів та датчиків для розв'язання вищевказаних задач продовжуються (Скришевський, 2006).

Окремих питань у переліку невідкладних проблем виступає необхідність розробки хімічних сенсорів щодо контролю над вмістом вибухових речовин в атмосферному середовищі, і перш за все сенсорів на водень, оскільки цей газ використовується в різноманітних технологічних процесах. Попередні дослідження вказують на те, що серед бінарних напівпровідникових сенсорів, таких як ZnO, CdS, SnO₂, з'єднання ZnSe, з одного боку, заслуговує увагу завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям – високій термічній та радіаційній стійкості, хімічній стабільності та великій гідрофобності, а з другого боку, цьому з'єднанню властива

висока чутливість щодо водню (Мекекечко, 1993). Останнім часом різноманіття тонких напівпровідникових епітаксійних шарів *ZnSe* та квантоворозмірних структур: квантових крапок та квантових дрітків у вигляді нанокристалів *ZnSe* на підкладках *GaAs(100)* було синтезоване методом фотостимульованої газозфазної епітаксії – PAVPE (photo assisted VPE – PAVPE). Оскільки за своїми витратами метод PAVPE істотно дешевше в порівнянні з відомими технологіями MBE, MOCVD, ALE, а отримані структури характеризувались досконалою кристалічною структурою, проведений етап роботи дає підстави для розробки на базі епітаксійних шарів та квантоворозмірних структур хімічних сенсорів на водень.

Методом PAVPE на підкладках *GaAs(100)* в залежності від технологічних параметрів синтезу можна отримати плівки *ZnSe* у вигляді полікристалічних, текстурованих, гостротекстурованих та монокристалічних шарів (Коваленко, 1994, 1995, 2007). У цій групі зразки розташовані в переліку відповідно до поступового вдосконалення кристалічної структури (від полікристалічного до монокристалічного шару). Цей висновок підтверджено і результатами рентгенодифракційного аналізу (рис. 1). Кристалічна досконалість напівпровідникового шару обумовлює відповідні оптичні властивості гетероструктури і, насамперед, спектри фотолюмінесценції (ФЛ) зразків. У свою чергу кристалічна структура певним чином пов'язана з технологічними параметрами синтезу.

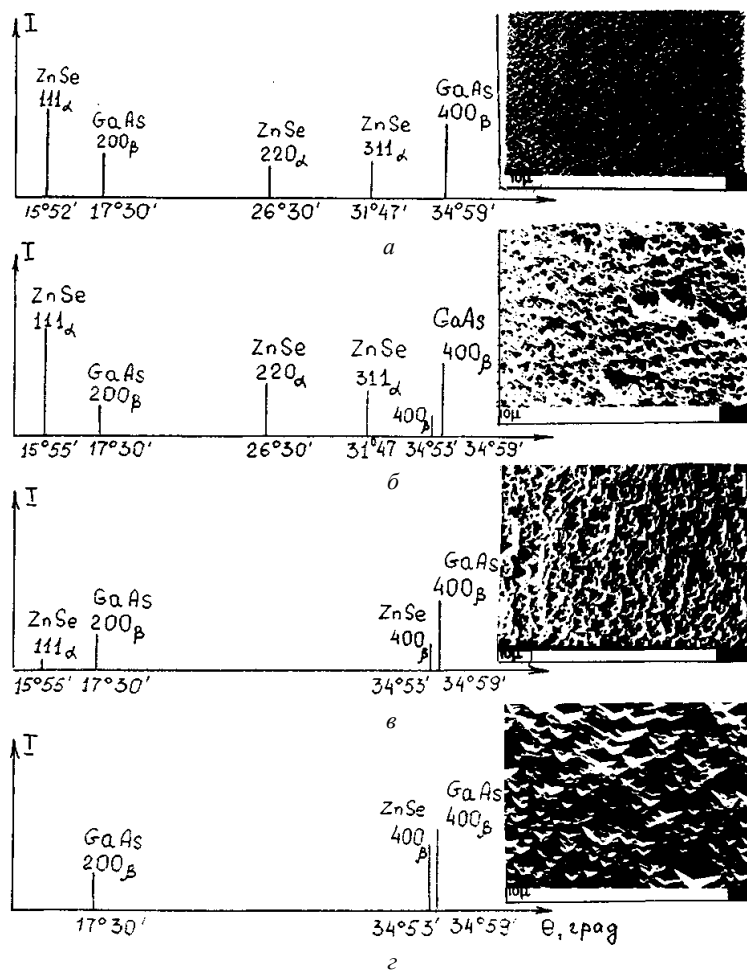


Рис. 1. Штрихдіаграми рентгенодифракційного аналізу плівок *ZnSe* на підкладках *GaAs(100)* та результати вивчення морфології поверхні, отримані за допомогою електронного мікроскопу:

a – полікристалічна; *b* – текстурована; *v* – гостротекстурована; *z* – монокристалічна плівка;
масштаб маркеру на фотографіях – 10 мкм

Наші дослідження з вивчення впливу технологічних параметрів синтезу на якість епітаксійних плівок не передбачали аналіз процесів при температурах $T > 450$ °C та великих витрат газу носія, коли швидкість росту шару не залежить від швидкості газового потоку. Такі умови для отримання тонких напівпровідникових шарів та квантоворозмірних структур є мало придатні, тому нас більшою мірою цікавими низькотемпературні умови синтезу при малих витратах газу носія. В обраному діапазоні технологічних параметрів росту напівпровідникових шарів та нанокристалів *ZnSe* на підкладках *GaAs*(100) для джерела сировини *ZnSe* фірми «Merck» (табл. 1) з урахуванням особливостей ростової установки нами було вивчено вплив умов епітаксії на спектри ФЛ отриманих зразків (рис. 2). Ми виходили з того, що наявність власних дефектів та незначна концентрація можливих неконтрольованих домішок (джерело сировини *ZnSe* виробництва фірми «Merck» має високу ступінь чистоти) в епітаксійних шарах *ZnSe* буде обумовлювати наявність самоактивованої полоси ФЛ в області енергії квантів $h\nu = 1,95 \div 2,1$ еВ. В якісних монокристалічних шарах треба очікувати тільки крайову ФЛ в області енергій квантів $h\nu \sim 2,7$ еВ. Гістограма, наведена на рис. 2, відображає співвідношення інтенсивностей цих смуг у загальному спектрі ФЛ зразків як функцію витрат газу носія при фіксованій температурі росту. Зрозуміло, що ці співвідношення знаходяться в тісному зв'язку з кристалічною структурою синтезованого шару. Тому в подальшому на підставі аналізу спектрів ФЛ ми мали можливість опосередковано зробити деякі висновки щодо кристалічної структури напівпровідникового епітаксійного шару. Дослідження проводились при кімнатній температурі на люмінесцентному мікроскопі «Люмам» при збудженні поверхні епітаксійного шару *ZnSe* випромінюванням ртутної лампи ($\lambda_{\max} = 360$ нм). Як і очікувалось, у діапазоні високих (більш ніж 0,5 л/хв.) та малих (менш ніж 0,15 л/хв.) витрат газу-носія були синтезовані напівпровідникові шари, які мали тільки «червону» самоактивовану смугу ФЛ, що, у свою чергу, свідчить про наявність дефектної поверхні та полікристалічної структури шару. При високих витратах газу-носія до підкладки надходить більше сировини, ніж її потрібно для вирощування монокристалічного шару в умовах термодинамічної рівноваги.

Таблиця 1

Технологічні параметри росту напівпровідникових шарів та квантоворозмірних структур на основі з'єднань ZnS і ZnSe на підкладках GaAs (100) методом PAVPE

№ п/п	Найменування параметра	Величина параметра
1	Потужність випромінювання He-Cd лазера ($\lambda = 441,6$ нм), спрямованого на підкладку GaAs (100)	1–2 мВт/см ²
2	Температура підкладки GaAs (100)	150–350 °C
3	Температура джерел ZnS і ZnSe	975 °C
4	Витрата основного ламінарного газового потоку H ₂ для вирощування епітаксійної плівки	0,1–0,5 л/хв
5	Витрата додаткового ламінарного газового потоку H ₂ для вирощування епітаксійної плівки	0,1–0,5 л/хв
6	Температурний градієнт у зоні росту	200–300 °C/см
7	Швидкість росту одного моношару ZnS і ZnSe	1,2 хв
8	Час обдуву поверхні плівки чистим H ₂ для витиснення продуктів росту, що збереглися в зоні реактора перед початком росту наступного шару	3–5 хв
9	Витрата основного газового потоку H ₂ (ламінарний або турбулентний) для вирощування квантових крапок	0,1–1,5 л/хв

Це і призводить до утворення полікристалічних або текстурованих структур. При малих витратах газу-носія має місце відповідний дефіцит сировини, що обумовлює утворення в напівпровідниковому шарі великої кількості структурних дефектів, пов'язаних з вакансіями *Zn* або *Se*. У таких умовах імовірно припинення епітаксійного росту на окремих ділянках підкладки, тому кристалічна структура отриманого зразка не буде монокристалічною. Останнє імовірне при низьких температурах вирощування. У свою чергу, максимальні температури осадження *ZnSe* при умовах отримання якісних гетероепітаксійних структур обмежені процесами, що розгортаються на межі шар-підкладка.

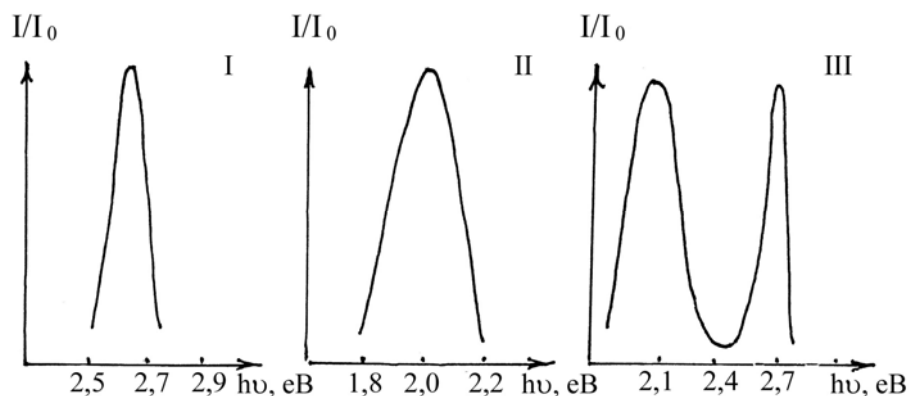
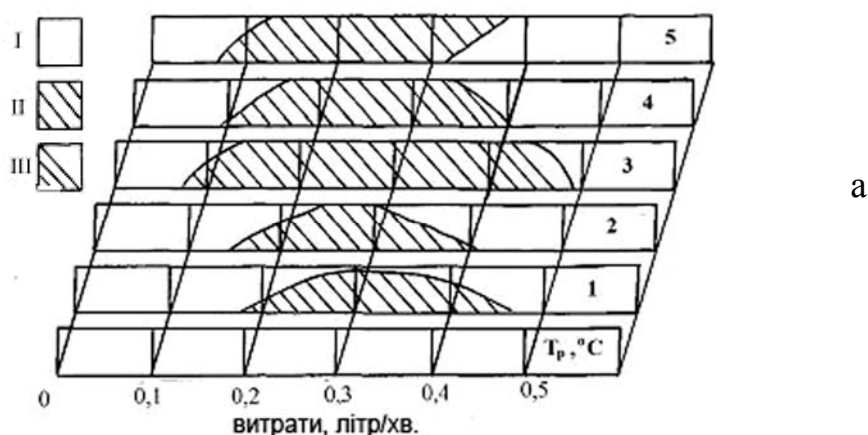


Рис. 2. Гістограма (а), що якісно характеризує вплив технологічних параметрів росту на спектр ФЛ епітаксійних шарів *ZnSe* на підкладках *GaAs(100)* для джерела сировини *ZnSe* фірми «Merck»: $T = 175$ (1), 215 (2), 285 (3), 310 (4), 375 °C (5); I – плівки з крайовою ФЛ (монокристалічні шари), II – самоактивованою ФЛ (полікристалічні шари), III – крайовою та самоактивованою ФЛ (текстуровані або гостротекстуровані шари), а також реальні спектри ФЛ ($T = 300$ К) для відповідних секторів гістограми I, II, III (б)

Таким чином, наведена гістограма (рис. 2) дає нам підстави вважати температуру росту $T = 240 \div 295$ °C при витратах газу носія $0,28 \div 0,35$ л/хв оптимальною для отримання високоякісних монокристалічних шарів *ZnSe* на *GaAs(100)*, які характеризувались тільки «блакитною» крайовою смугою ФЛ. Треба підкреслити той факт, що якість джерела сировини суттєво впливає на остаточний вигляд гістограми. Такий висновок було зроблено завдяки проведеним додатковим дослідженням (Коваленко, 2007).

Зупинимось на результатах дослідження спектрів ФЛ монокристалічних шарів *ZnSe* товщиною $d \sim 1$ мкм на підкладках *GaAs*(100). При $T = 300$ К у спектрах ФЛ реєструвалась тільки крайова смуга з $\lambda_{\max} \sim 461,2$ нм (рис. 3). При $T = 77$ К спектр ФЛ також складається з однієї смуги випромінювання I_2 зв'язаного екситона ($\lambda_{\max} = 446,1$ нм), люкс-амперна залежність якої носила лінійний характер. Форма та ширина цієї смуги до рівня збудження $\sim 10^{26}$ лк/с·см² не змінювалась. По відношенню до відповідної лінії I_2 в об'ємному монокристалі *ZnSe* ця лінія в епітаксійному шарі має зсув у бік більших енергій квантів на величину $\Delta E \sim 1 \div 3$ меВ. Такий зсув може бути обумовлений деформаційними напруженнями. З пониженням температури поодинокі смуга ФЛ розщеплюється і при $T = 4,2$ К з'являється її екситонна структура, яка складається з двох смуг: $\lambda_{\max} = 443,2$ нм та $\lambda_{\max} = 444,1$ нм. Подібні смуги ФЛ спостерігалися в епітаксійних шарах *ZnSe*, отриманих на підкладках *GaAs*(100) іншими методами. Перша з цих смуг – зв'язаний екситон I_2 , обумовлений нейтральним донором (D^0, X), можливо, *Ga*; друга смуга – зв'язаний екситон I_1 , обумовлений нейтральним акцептором (A^0, X), можливо, *N*.

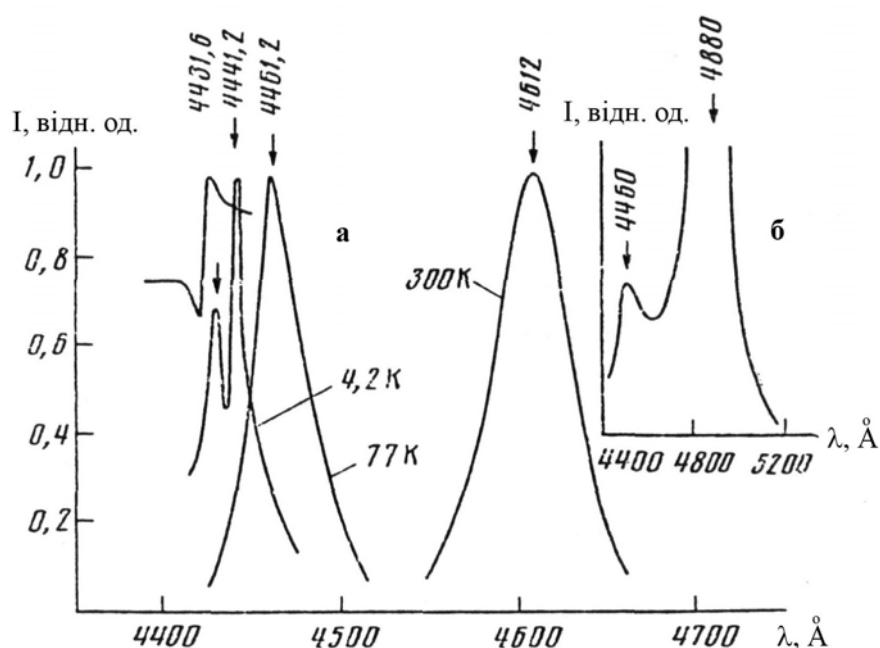


Рис. 3. Спектри відбиття ($T = 4,2$ К) та спектри ФЛ епітаксійних монокристалічних плівок *ZnSe/GaAs*(100), збуджених He-Cd лазером при різних температурах (а); спектр ФЛ монокристалічної плівки *ZnSe/GaAs*(100), збудженої аргонним лазером, $T = 77$ К (б)

Відсутність в спектрах ФЛ випромінювання, пов'язаного з глибокими домішковими центрами або дефектами структури, свідчить про те, що, з одного боку, епітаксійний шар *ZnSe* зрощено із джерела сировини високої чистоти, а з другого боку, технологічні параметри росту підібрано відповідно до умов отримання монокристалічного шару. Про це свідчить і вигляд спектра відбиття (рис. 3), у якому чітко простежуються як максимум, так і мінімум. Тут треба підкреслити, що в «блакитній» області спектра ФЛ епітаксійний шар *ZnSe* на *GaAs*(100) може бути збуджений відповідно до антистоксового механізму. Так, при $T = 77$ К спектр ФЛ може бути збуджений не тільки He-Cd-лазером ($\lambda_{\max} = 441,6$ нм), але й аргонним ($\lambda_{\max} = 488$ нм). Відповідний спектр ФЛ для цього випадку також наведений на рис. 3.

У цьому місці виникає питання щодо можливості даної ростової методики відтворювати епітаксійні шари $ZnSe$ на $GaAs(100)$ зі стабільними оптичними властивостями. Для відповіді на це питання ми провели багаточисельні дослідження щодо вимірювання спектрів ФЛ епітаксійних шарів $ZnSe$ товщиною $d \sim 1$ мкм, зрощених на підкладках $GaAs(100)$. При цьому нами проводились вимірювання спектрів ФЛ у різних точках на поверхні епітаксійного шару, використовувались зразки, зрощені в різних партіях. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що використана нами ростова методика дозволяє отримати епітаксійні шари з відтворюваними оптичними властивостями. В усіх спектрах ФЛ ми спостерігали лише смуги випромінювання зв'язаних екситонів I_1 та I_2 . Ці смуги могли змінюватись за інтенсивністю, напівшириною; інтенсивна смуга I_2 могла мати фотонні повторення, а в деяких зразках у спектрах ФЛ була зареєстрована смуга більших екситонів E_x . Однак все різноманіття проведених вимірів (рис. 4) не зачіпало суті справи – спектр ФЛ в цілому відтворювався та зберігав виявлені смуги випромінювання, самоактивована «червона» смуга ФЛ, пов'язана з дефектами кристалічної структури та неконтрольованими домішками, не спостерігалась. Більш детальний аналіз спектрів ФЛ та спектрів відбиття монокристалічних шарів $ZnSe$ на $GaAs(100)$ при $T = 4,2$ К та вплив на оптичні властивості отриманих гетероструктур процесу фотостимуляційного синтезу (процесу, пов'язаного з зміною метода синтезу VPE на PAVPE) було зроблено нами раніше (Коваленко, 1994, 1995).

На даному етапі головні зусилля зосереджені на отриманні квантоворозмірних структур у вигляді нанокристалів $ZnSe$ на підкладках $GaAs(100)$ та вивчення їх спектрів ФЛ. Для цього були відібрані підкладки $GaAs(100)$ підвищеної якості.

Аналіз відхилення був зроблений за допомогою інтерферометра типу Тваймена-Гріна, у якому використовувався $He-Ne$ -лазер ЛГ-52-3 ($\lambda_{max} = 0,6328$ мкм). З метою отримання квантоворозмірних структур використовувались підкладки $GaAs(100)$ з відхиленням від площинності $h < 3$ мкм.

Методом PAVPE на підкладках $GaAs(100)$ нами були отримані квантоворозмірні структури у вигляді нанокристалів $ZnSe$ – квантові крапки та квантові дроти. Їх морфологія поверхні та відповідні спектри ФЛ наведені на рис. 5 та 6. На рис. 5 добре видно, що квантові крапки $ZnSe$ мають різні розміри. Це обумовлює певну структурізацію спектрів ФЛ у «блакитній» області випромінювання. Різні за розмірами нанокристали $ZnSe$ мають і різні внутрішні деформаційні напруження. Відомо, що ефекти пружних деформаційних напружень в нанокристалах та епітаксійних шарах обумовлені впливом альтернативної підкладки

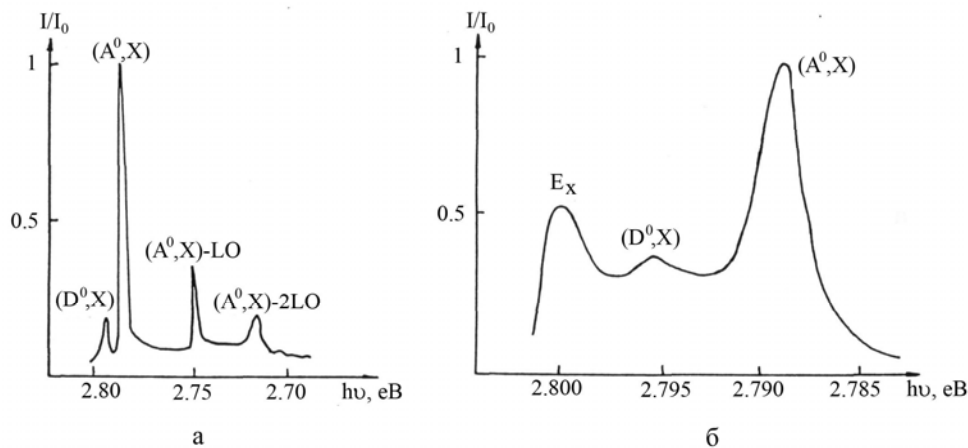


Рис. 4. Варіанти спектрів ФЛ (а, б) епітаксійних плівок $ZnSe$ товщиною $d \sim 1$ мкм на підкладках $GaAs(100)$, $T = 4,5$ К

(гратковою розбіжністю сталих ґраток шару або нанокристалу і підкладки) та розбіжністю в значеннях коефіцієнта теплового розширення матеріалів підкладки та шару або нанокристалу. Це деформація розщеплює стан Γ_8 на підзони «важких» та «легких» дірок, що, в свою чергу, приводить до появи в спектрах ФЛ замість смуги вільних екситонів дублетів – смуг вільних екситонів, пов'язаних з різним типом дірок відповідно. Положення цих дублетів залежить від значення тензору деформації та типу деформаційних напружень (деформація стиску в тонких шарах та малих за розміром нанокристалах поступово із збільшенням розмірів нанокристалів або товщини шару змінюється на деформацію розтягу (Коваленко, 1993)).

Тому у спектрах ФЛ нанокристалів у вигляді квантових крапок ми реєструємо відповідний набір вузьких екситонних смуг (рис. 5), що характеризують зрощений нами ансамбль нанокристалів з різними розмірами (Kovalenko, 2005).

У таких структурах спостерігається ефект саморегуляції: при наявності розбіжності щодо розмірів нанокристалів більшість з них тяжіє до таких, що, у свою чергу, і обумовлюють максимальну інтенсивність екситонних смуг в спектрах ФЛ. Це знайшло своє підтвердження і на основі додаткового аналізу даних електронної мікроскопії, рентгенівського аналізу та екситонної спектроскопії (Tishchenko, 2006; Kovalenko, 2007; Коваленко, 2007, 2008).

Отримані ниткуваті нанокристали $ZnSe$ (квантоворозмірні дроти) на підкладках $GaAs(100)$ характеризувались розвинутою поверхнею з багатьма дефектами структури, тому такі зразки мали широку смугу у ФЛ, сконцентровану в «червоній» самоактивованій області випромінювання (рис. 6).

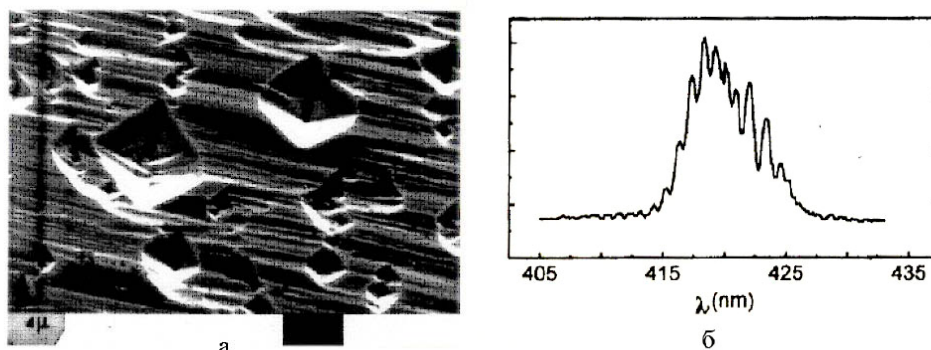


Рис. 5. Зображення морфології поверхні (а) та спектр ФЛ ($T = 20$ К, збудження $\lambda_{max} = 325$ нм, He-Cd-лазер) зразків (б) у вигляді квантових крапок $ZnSe$ на підкладках $GaAs(100)$

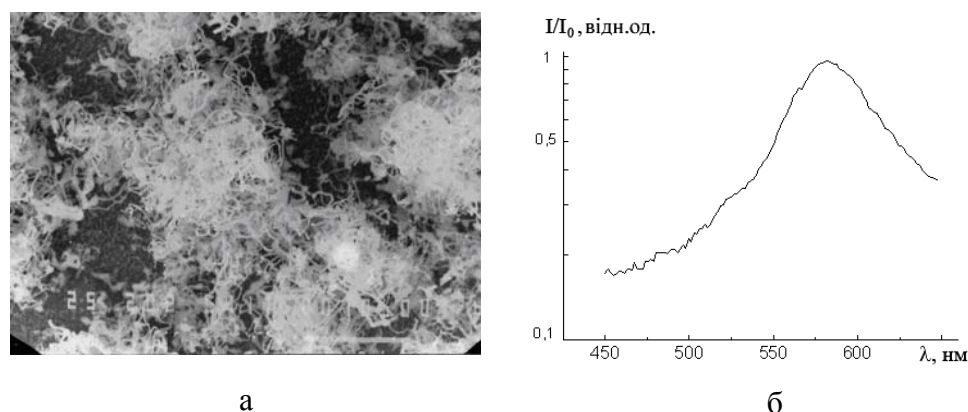


Рис. 6. Зображення морфології поверхні (а) та спектр ФЛ ($T = 77$ К, збудження $\lambda_{max} = 325$ нм, He-Cd-лазер) зразків у вигляді ниткуватих нанокристалів $ZnSe$ (середній діаметр ~ 100 Å) на підкладках $GaAs(100)$

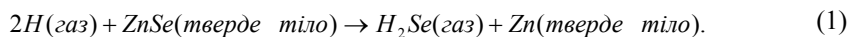
Щодо червоного зсуву ФЛ ниткуватих нанокристалів $ZnSe$, то подібне явище спостерігалось і в роботі Jang Jiang (2004), автори якої досліджували ниткуваті нанокристали $ZnSe$, зрощені методом лазерної абляції пресованого порошку. Автори цієї роботи зазначили, що подібна ФЛ може бути наслідком самоактивованої люмінесценції, яка є наслідком рекомбінації донорно-акцепторних пар, пов'язаних з вакансією Zn та деякими міжвузловими станами. Виходячи з цього можна зробити висновок, що поява вакансій цинку при синтезі нанокристалів $ZnSe$ сприяє утворенню ниткуватих нанокристалів.

Для побудови хімічних сенсорів розвинута поверхня зразка виступає як важливий фактор підвищення чутливості структури, тому полікристалічні шари $ZnSe$ та ниткуваті квантоворозмірні структури у вигляді нанокристалів $ZnSe$ на підкладках $GaAs(100)$, на наш погляд, є найбільш перспективними для побудови на їх основі хімічних сенсорів на водень.

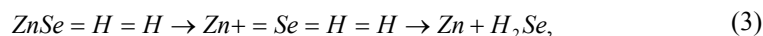
Крім того, треба підкреслити додаткову проблему, що стосується квантоворозмірних структур у вигляді квантових крапок. Вони погано поєднані між собою з точки зору електричних контактів, тому побудова хімічних сенсорів на базі цих зразків нашоухується на додаткові труднощі.

Для хімічних сенсорів на водень нами були використані полікристалічні шари $ZnSe$ товщиною $d \sim 1$ мкм та квантоворозмірні структури у вигляді нанокристалів $ZnSe$ (ниткуваті нанокристали із середнім діаметром $\sim 100\text{\AA}$) на підкладках $GaAs(100)$. Спочатку зупинимось на електричних властивостях сенсорів, побудованих на зразках з полікристалічними шарами $ZnSe$ (Скришевський, 2006; Tishchenko, 2007; Коваленко, 2008). На робочу поверхню такого зразка методом катодного напилення були нанесені планарні платинові електроди. Платину було використано для зменшення енергії активації взаємодії гомоядерної молекули H_2 із шаром $ZnSe$ шляхом дисоціації на атоми водню. Гетеросистема розміщувалась у закритій камері, куди після вакуумування подавали молекулярний водень. Тиск газу в камері регулювали відповідними дозаторами та вимірювали за допомогою подвійного манометра Маклеода. Електрофізичним параметром, що вимірювався в цьому випадку, було значення відносного питомого опору $(R_0 - R)/R_0$ для шару $ZnSe$, де R_0 – початковий, а R – вимірний опір. Дослідження проводилися на змінному струмі, частота 1 кГц. Виміряні залежності опору зразків в умовах подачі в закриту камеру чистого водню, суміші водень–воздух при кімнатній температурі та молекулярного водню в умовах підігріву зразках до $T = 70$ °C від тиску газу та від часу проведення вимірів. Повернення зразка початкового значення опору проводилось шляхом вакуумування гетероструктури до тиску $P \sim 1$ Па без зміни температури.

При всіх умовах проведення досліджень зареєстровано збільшення провідності напівпровідникового шару (зрозуміло, крім випадку повернення зразка початкового значення опору). Тут треба зазначити, що перші три адсорбційні цикли характеризувалися відновленням опору зразка до початкової величини. Це має відношення до основної проблеми щодо напівпровідникових сенсорів – їх хімічної активності, у тому числі і $ZnSe$, до адсорбенту, що в нашому випадку реалізується відповідно до реакції



Тому початкове тренування атомами водню (H -атомами) поверхні зразка приводить до її металізації з накопиченням аніонних вакансій. Імовірний процес проходить відповідно до механізму Ілі-Ріділа:



де знак = означає зв'язок атома з поверхнею. Поряд з утворенням H_2Se відповідно до різноманітних каналів дисипації енергії дисоціює й атомарний Zn:



де літерою L позначена поверхня зразка.

Тоді при адсорбції атомів водню стехіометричність складу поверхні зразка та її хімічний склад буде знаходитись у відповідній залежності від особливостей побудови її кристалічної структури. На відміну від об'ємних кристалів *ZnSe* використання тонкого шару стехіометричного складу може обумовити певну рівновагу щодо витрат *Zn* та *Se* поверхнею зразка. Дослідження процесу повернення зразку початкового значення опору при використанні тисків водню від 600 до 7400 Па за 30 послідовних циклів починаючи з 5-го дали максимальний відносний розкид щодо значення опору $\sim 2\%$.

Залежність зміни опору напівпровідникового шару *ZnSe* в процесі адсорбції H_2 при $T = 300$ К зображена на рис. 7. Значення відносної зміни опору збільшується при збільшенні тиску від 600 до 7400 Па та досягає 24 %. Подальше збільшення парціального тиску водню призводить до зменшення параметру $\Delta R/R_0$, і при тиску 12400 Па він має значення 14 %. При тиску водню 7400 Па за перші 4 хвилини зміни в значенні величини опору досягає до 65 % від загальної величини зміни цього параметра. У подальшому (за 20 хвилин) має місце послідовне зниження значення опору до стабільної величини. При утриманні зразка в робочій камері в умовах постійного тиску водню протягом 24 годин опір зразка не змінювався. Повна регенерація величини опору здійснюється протягом 2 годин, при цьому за перші 10 хвилин величина опору збільшується на 45 % від загального стрибка.

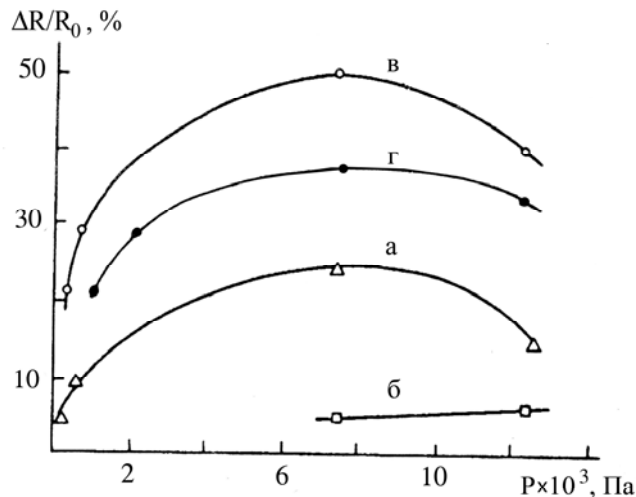


Рис. 7. Залежність відносної зміни опору структури *ZnSe/GaAs(100)* від парціального тиску: а, г – водню; б – суміші водень–повітря; в – молекулярного водню; а, б, в – полікристалічний шар *ZnSe*; г – ниткуваті нанокристали *ZnSe*; T, °C: а, б, г – 20; в – 70

У випадку адсорбції водню в суміші з повітрям при атмосферному тиску величина $\Delta R/R$ зменшується до 6–7 % (рис. 7). Тривалість реагування зразка на процес адсорбції практично не змінювалась, але термін регенерації щодо початкового значення опору збільшувався. Підігрів зразка до $T = 70$ °C приводив до суттєвого збільшення провідності (рис. 7). При $P = 7400$ Па відносно значення зміни опору досягає 50 %. Термін реагування сенсора на присутність водню знизився від декількох секунд до 4 хвилин, при цьому за перші 5 секунд величина опору змінилась майже на 90 % від загальної величини (рис. 8).

Регенерація початкового значення опору була також прискорена, і її тривалість складала термін від 1 до 3 хвилин.

Проводячи аналіз залежності зміни опору напівпровідникового шару *ZnSe* від тиску газів, можна виділити ділянку парціальних тисків водню до 7400 Па, коли із збільшенням концентрації адсорбованих атомів пропорційно зростає поверхнева провідність структури.

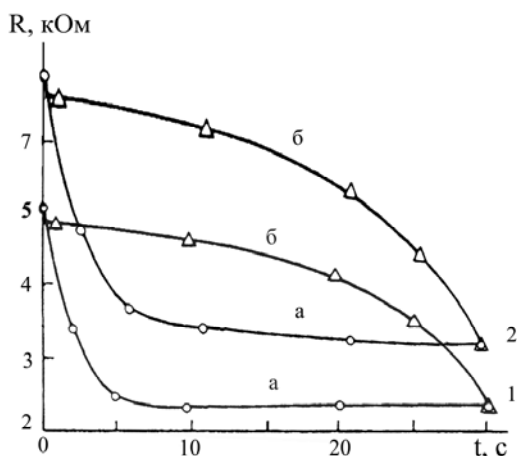
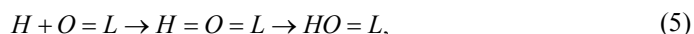
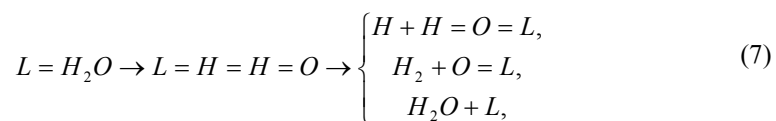


Рис. 8. Зміна з часом опору *ZnSe* при 7400 Па, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – при поданні парціального тиску H_2 ; б – у процесі регенерації шляхом вакуумування; 1 – полікристалічний шар *ZnSe*; 2 – ниткуваті нанокристали *ZnSe*

Головною підставою щодо збільшення концентрації вільних носіїв заряду є зміна доадсорбованого перепаду енергетичних зон, обумовлена формуванням області просторового заряду. Адсорбція донорних часток (*H*-атомів) змінює енергетичні зазори $\Delta E_1 = E_c - F$ та $\Delta E_2 = F - E_v$, що призводить до полегшеної йонізації донорних рівнів, у тому числі і рівнів, обумовлених домішкою *Ga*, яка в напівпровідниковому шарі *ZnSe* з'явилась завдяки дифузії *Ga* з підкладки. Крім того, наявність оксидної плівки на поверхні шару *ZnSe* або адсорбованих атомів кисню може обумовити окислення водню в приповерхневій області структури, а це, у свою чергу, може привести до зниження опору:



При цьому, можливо, реалізується такий механізм регенерації:



Адсорбат може також змінити висоту міжгранульних бар'єрів, обумовлених специфічною морфологією поверхні полікристалічного шару, що, у свою чергу, може привести до зміни характеру перколяційних каналів. Крім того, *H*-атоми внаслідок процесу адсорбції можуть переподілити хвилеву функцію електронних станів хімічних зв'язків та обумовити додаткову зміну значення поверхневого опору напівпровідникового шару.

У випадку збільшення парціального тиску водню більш ніж 7400 Па відзначалось насичення та незначне зменшення параметра $\Delta R/R_0$. Це явище може бути обумовлене збіганням енергетичного положення локальних рівней адсорбованих часток з положенням рівня Фермі в області просторового заряду. При цьому вплив концентрації H -атомів (тиск у газовій фазі) зменшується. Для цього випадку ймовірно зміни в характері перколяційної міграції носіїв заряду, пов'язані з ефектом насичення поверхні шару адсорбованими частками в зарядженій формі.

Хімічні сенсори, побудовані на ниткуватих нанокристаллах $ZnSe$, мають подібні властивості по відношенню до структур з полікристалічними шарами $ZnSe$ (рис. 7, 8). Вони характеризуються більшим опором та більшою чутливістю щодо водню, але не в тій мірі, як ми того очікували. З теоретичної точки зору нанокристали $ZnSe$ у вигляді квантоворозмірних дротів мають більшу площину поверхні в порівнянні з полікристалічною плівкою, крім того, у них слід очікувати зміни щодо енергії адсорбції та десорбції для атомарних часток. Тому чутливість таких структур до водню повинна суттєво збільшуватись. Однак всі ці переваги можна реалізувати тільки в тому випадку, коли ниткуваті нанокристали між собою електрично зв'язані. На жаль, у нашому випадку це не так. Тому для збільшення чутливості хімічних сенсорів на базі ниткуватих нанокристалів $ZnSe$ треба вдосконалювати технологію отримання таких нанокристалів. Бажано зрощувати їх на тонкому шарі $ZnSe$, який дасть можливість електрично поєднати всі квантоворозмірні дрони.

ВИСНОВКИ

Проаналізовано зв'язок між технологічними параметрами синтезу епітаксійних шарів та нанокристалів $ZnSe$ з їх кристалічною структурою, морфологією поверхні та спектрами ФЛ. Обґрунтовано використання як хімічних сенсорів на водень полікристалічних шарів $ZnSe$ та ниткуватих нанокристалів $ZnSe$, зрощених на підкладках $GaAs(100)$. Вивчені електричні властивості хімічних сенсорів та умови регенерації електричного опору гетероструктур до початкового значення. Показані переваги хімічних сенсорів, побудованих на ниткуватих нанокристаллах $ZnSe$.

Проведені дослідження довели, що планарна гетероструктура $ZnSe/GaAs(100)$, де як чутлива плівка використовується полікристалічний шар $ZnSe$ або ниткуваті нанокристали $ZnSe$, відповідає основним вимогам щодо побудови хімічних сенсорів на водень. У широкому діапазоні парціальних тисків водню такі структури характеризуються значною відносною зміною опору (до 50 %), малою інерційністю, швидкою регенерацією щодо початкового значення опору та доброю відтворюваністю властивостей.

Роботу було виконано в межах договору № Ф25/249-2008 за фінансової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Коваленко О. В.** Квантоворозмірні структури $ZnSe$, отримані методом PAVPE / О. В. Коваленко, В. В. Тищенко // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: 11-та Міжнар. конф. (МКФТГПН-XI). Івано-Франківськ, Україна. 7-12 трав. 2007. – Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2. – С. 106.
- Коваленко А. В.** Квантовые точки и квантовые нити в виде нанокристаллов $ZnSe$, выращенных на подложках $GaAs(100)$ методом фотостимулированной газофазной эпитаксии / О. В. Коваленко, В. В. Тищенко // Наноструктурные материалы – 2008: 1-я Междунар. науч. конф. Минск, Беларусь. 22–25 апреля 2008 г. – Минск, 2008. – С. 53-54.
- Коваленко А. В.** Влияния деформационных напряжений на оптические характеристики эпитаксиальных плёнок $ZnSe$ на $GaAs(100)$ / А. В. Коваленко, А. Ю. Мекекечко // ФТТ. – 1993. – Т. 35, № 10. – С. 2852-2855.
- Коваленко А. В.** Водородные сенсоры на основе тонкопленочных полупроводниковых слоев $ZnSe$, выращенных на подложках $GaAs(100)$ / А. В. Коваленко, В. В. Тищенко // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології: 3-я Міжнар. наук.-техн. конф. Одеса, Україна. 2-6 червня 2008 р. – Одеса, 2008. – С. 79.

Коваленко А. В. Гетероэпитаксиальные структуры $ZnS_xSe_{1-x}/GaAs$ – получение, физические свойства, применения // Физика и химия твердого тела. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 622-627.

Коваленко А. В. Сравнение оптических характеристик плёнок $ZnSe/GaAs(100)$, выращенных методами газовой и фотостимулированной газовой эпитаксии / А. В. Коваленко, А. Ю. Мекекечко, В. В. Тищенко и др. // ФТТ. – 1994. – Т. 36, № 5. – С. 1350-1356.

Коваленко А. В. Стимулированная лазером газовая эпитаксия $ZnSe$ на $GaAs(100)$ / А. В. Коваленко, А. Ю. Мекекечко // ФТП. – 1995. – Т. 29, № 8. – С. 1461-1467.

Коваленко А. В. Технологические аспекты создания химических сенсоров газового содержания среды на основе тонких пленок и нанокристаллов $ZnSe$ / А. В. Коваленко, В. В. Тищенко // Информационные технологии в управлении сложными системами: Междунар. науч.-практ. конф. Днепропетровск, Украина. 22-23 мая 2008 г. – Д., 2008. – С. 200.

Мекекечко А. Ю. Исследование чувствительности к водороду структур $ZnSe/GaAs$ / А. Ю. Мекекечко, А. В. Коваленко, И. М. Черненко и др. // ФТП. – 1993. – Т. 27, № 6. – С. 1060-1064.

Скришевський В. А. Фізичні основи напівпровідникових хімічних сенсорів // ВПУ «Київський університет». – К., 2006. – 190 с.

Jang Jiang, Xian-Min Meng, Wing-Ching Yiu, Jung-Xian Ding, Chun-Sing Lee, Shuit-Tong Lee. Zinc Selenide Nanoribbons and Nanowires // J. Phys. Chem. – 2004. – № 108. – P. 2784-2787.

Kovalenko A. V., Tishchenko V. V. Effects of the self-organized growth of $ZnSe$ nanocrystal grown by photoassisted vapor phase epitaxy on $GaAs(100)$ substrate // Crystal Materials' 2007 (ICCM'2007): International Conference. Kharkov, Ukraine. 17-20 sept. 2007. – P. 58.

Kovalenko A. V., Tishchenko V. V. PAVPE and $ZnSe$ – based nanostructures // Crystal Materials' 2005 (ICCM'2005): International Conference. Kharkov, Ukraine. May 30-june 02 t. 2005. – P. 69.

Tishchenko V. V., Kovalenko A. V. Characterization of $ZnSe$ nanocrystals grown by vapor phase epitaxy // Fizika Nizkih Temperatur. – 2006. – V. 32, № 12. – P. 1545-1550.

Tishchenko V. V., Kovalenko A. V. Production of $ZnSe$ nanowires for chemical sensors applications // Nanotechnology in Industrial Applications: Euro Nano Forum 2007. Dusseldorf (Germany), 19-21 June 2007. – P. 285.

Надійшла до редколегії 10.09.08