

на заряженных примесях [6]. Такие вклады даются формулами, отличающимися от (8) как численными коэффициентами, так и размерными множителями:

$$J_{\omega}^{(3)} = iE \frac{e^2 n}{m^2 \omega} \left(\frac{eE}{\omega} \right)^2 \left\{ 1/\varepsilon_G, \text{ непараболичность,} \right. \\ \left. A_s / [\varepsilon_F (\omega \bar{\tau})^2], \text{ рассеяние } (A_s = -3/40). \right. \quad (9)$$

Из (8) и (9) находим область параметров, при которых доминирует рассматриваемый механизм

$$\frac{\delta \alpha}{l_c} > \max \left[\sqrt{\frac{m}{A \varepsilon_G}} \omega, \sqrt{\frac{A_s m}{A \varepsilon_F}} \bar{\tau}^{-1} \right]. \quad (10)$$

Для параметров $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ вклад в правую часть (10) за счет непараболического механизма оказывается $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ (что при $\delta = 0.02$ соответствует l_c , меньшим 10^{-6} см) для случая ИК накачки (длина волн $100 \div 300 \text{ мкм}$). При этом столкновительный механизм окажется несущественным, если подвижность образцов превышает $10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Это требование ограничивает сверху температуру и концентрацию электронов (концентрация ограничена также условием прозрачности образца в далеком ИК диапазоне), тогда как неравенство $r_{sc} < l_c$ (обеспечивающее экранировку флуктуаций дна зоны, r_{sc} — радиус экранировки) ограничивает концентрацию снизу. Данные условия выполняются в диапазоне концентраций $(2 \div 6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, рассмотренный механизм электронной нелинейности неоднородных полупроводниковых сплавов может реализоваться в активно изучаемом сейчас [7] далеком ИК диапазоне. Качественное отличие такого механизма состоит в его зависимости от характеристик неоднородности, т. е. от технологии изготовления используемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Нелинейные свойства твердых тел. М. (1972).
- [2] Л. А. Алмазов, И. М. Дыкман. ФТП, 8, 1436 (1974).
- [3] Ф. Т. Васько, Ю. Н. Солдатенко. ЖЭТФ, 99, 508 (1991).
- [4] Ф. Т. Васько, Ю. Н. Солдатенко. ФТП, 27 (1993).
- [5] P. A. Wolff, G. A. Pearson. Phys. Rev. Lett., 17, 1015 (1966).
- [6] C. C. Wang, N. W. Ressler. Phys. Rev., 188, 1291 (1969); В. М. Файн. Фотоны и нелинейные среды. М. (1972).
- [7] F. Keilmann. Infr. Phys., 31, 373 (1991).

Редактор В. В. Чалдышев

ФТП, том 27, вып. 6, 1993

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ВОДОРОДУ СТРУКТУР ZnSe/GaAs

А. Ю. Мекекечко, А. В. Коваленко, И. М. Черненко, В. Ф. Катков

Днепропетровский государственный университет, 320625, Днепропетровск, Украина
(Получено 31 октября 1992 г. Принято к печати 11 января 1993 г.)

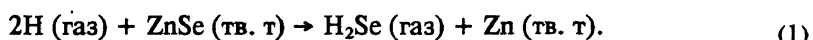
Разработка новых приборов анализа газового содержания среды, основанных на изменениях электрофизических свойств полупроводниковых материалов, — весьма актуальная задача. В ряду хорошо известных бинарных полупроводнико-

вых сенсоров, таких как ZnO, CdS, SnO₂ соединение ZnSe заслуживает внимания своими свойствами — высокой термической и радиационной стойкостью, химической стабильностью и большой гидрофобностью. По сравнению с наиболее часто применяемым соединением ZnO ZnSe обладает меньшей температурой плавления в замкнутом объеме и поэтому может синтезироваться различными методами химического осаждения.

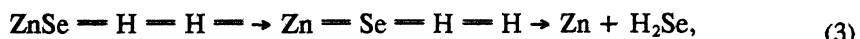
Исследуемый тонкопленочный слой ZnSe был синтезирован газофазной эпитаксией в токе высокоочищенного водорода из порошкового источника в кварцевом реакторе горизонтального типа [1]. В качестве подложки использовались пластины монокристалла GaAs (100) толщиной 300 мкм. Данная методика роста позволила преодолеть трудности, возникающие при изготовлении полупроводникового сенсора на основе ZnO [2]: достигалась хорошая адгезия к подложке, толщину слоя удалось контролировать с точностью порядка 20 Å. Механическая прочность слоя во время исследований сохранялась, признаков растрескивания и отслоения не наблюдалось. Высокая адгезионная способность ZnSe проявлялась и при использовании других подложек — сапфира, германия, кремния, кварцевого стекла.

Для исследования были отобраны поликристаллические слои ZnSe толщиной 1 мкм, характеризующиеся развитой поверхностью. На поверхность рабочего тела методом катодного напыления наносили планарные платиновые электроды. Платина была применена для уменьшения энергии активации взаимодействия гомоядерной молекулы H₂ со слоем ZnSe путем диссоциации газа на атомы водорода. Гетеросистему помещали в герметически закрытую камеру, куда после вакуумирования подавался молекулярный водород. Давление газа в испытательной камере регулировали дозаторами и определяли с помощью двойного манометра Маклеода. Измеряемым электрофизическим параметром служило относительное изменение сопротивления $(R_0 - R)/R_0$ слоя ZnSe, где R_0 — начальное, а R — измеряемое сопротивление. Исследования проводили на переменном токе с частотой 1 кГц. Проведены измерения зависимости сопротивления образца в условиях подачи чистого водорода, смеси водород—воздух при комнатной температуре и молекулярного водорода с нагревом образца до 70 °C от давления газа и от времени проведения опыта. Восстановление значения сопротивления элемента проводили путем вакуумирования до давления 1 Па без изменения температуры.

При всех условиях исследований зарегистрировано повышение проводимости полупроводникового слоя (кроме цикла восстановления сопротивления). Необходимо отметить, что первые три адсорбционных цикла характеризовались до первоначальной величины. Это явление отражает основную проблему полупроводниковых сенсоров — их химическую активность, в том числе и ZnSe, к адсорбату. Значительное энерговыделение при гетерогенной рекомбинации атомов может привести к восстановлению цинка с учетом большого химического сродства атомарного водорода по отношению к ZnSe:



Следовательно, первоначальная тренировка атомами водорода (H-атомами) поверхности приводит к металлизации с накоплением анионных вакансий. Гетерогенная рекомбинация, вероятнее всего [3], протекает по механизму Или—Ридила:



где знак — обозначает связь атома с поверхностью. Наряду с образованием H₂Se в результате различных каналов диссипации энергии [4] десорбирует и атомарный цинк:

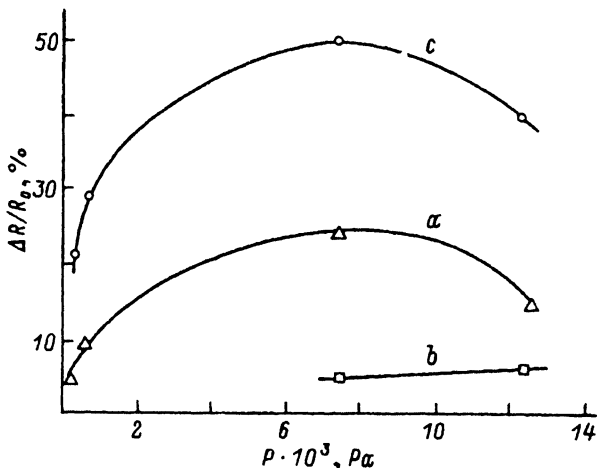
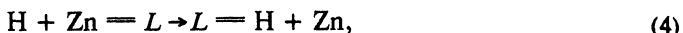


Рис. 1. Зависимость относительного изменения сопротивления структуры ZnSe/GaAs от парциального давления: *a* — водорода, *b* — смеси водород—воздух, *c* — молекулярного водорода. *T*, °C: *a*, *b* — 20, *c* — 70.



где буквой *L* обозначена поверхность. Тогда при адсорбции атомов водорода стехиометричность состава и особенности ориентации кристаллической поверхности будут существенно влиять на эволюцию химического состояния поверхности. В отличие от объемных кристаллов использование тонкой пленки стехиометрического состава приводит к квазиравновесному удалению Zn и Se. Исследования точности воспроизведения результатов при давлениях водорода 580 и 7400 Па за 30 последующих циклов с 5-го показали максимальный относительный разброс 2%.

Зависимость изменения сопротивления слоя ZnSe в процессе адсорбции H_2 ($T = 300 \text{ K}$) изображена на рис. 1, *a*. Значение относительного изменения сопротивления возрастает при увеличении давления от 580 до 7400 Па и достигает 24%. Дальнейшее увеличение парциального давления водорода приводит к уменьшению параметра $\Delta R/R_0$ и при 12 400 Па составляет 14%. При давлении 7400 Па за первые 4 мин произошло изменение *R* почти на 65% от общего изменения сопротивления. В последующие 20 мин наблюдалось монотонное снижение *R* до стабилизации его величины. При выдерживании образца под неизменным давлением водорода в течение следующих 24 ч сопротивление не изменялось. Полная регенерация длится 2 ч, причем за 10 мин *R* увеличивается на 45% от общего скачка.

В случае адсорбции водорода в смеси с воздухом при атмосферном давлении $\Delta R/R_0$ снизилось до 6—7% (рис. 1, *b*). Длительность реагирования практически не изменилась, однако процесс восстановления *R* возрос. При нагреве образца ZnSe до 70 °C регистрировалось резкое повышение электропроводности (рис. 1, *c*), при $P = 7400 \text{ Pa}$ относительное изменение сопротивления достигло 50%. Время отклика на присутствие водорода снизилось от нескольких секунд до 4 мин. Причем за первые 5 с *R* изменялось почти на 90% от общего изменения сопротивления (рис. 2, *a*). Регенерация была также ускорена (рис. 2, *b*) и ее длительность составляла от 1 до 3 мин.

Анализируя зависимости изменения проводимости слоя ZnSe от давления газов, можно выделить область парциальных давлений водорода до 7400 Па, когда с увеличением концентрации адсорбируемых частиц пропорционально воз-

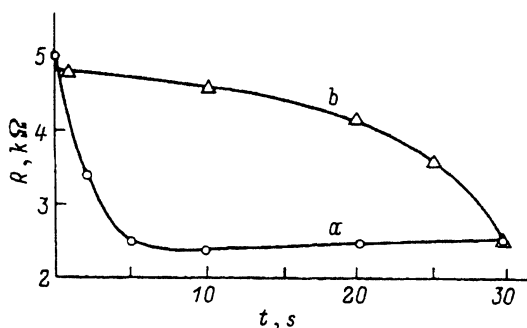
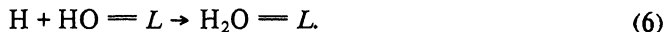
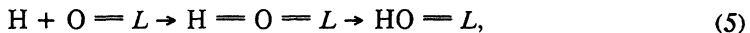
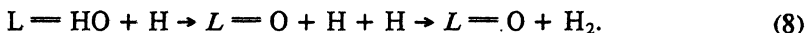
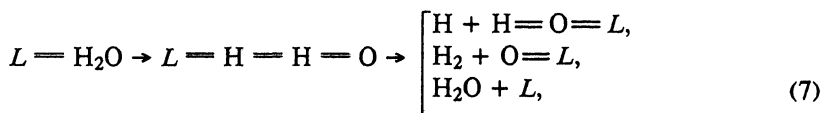


Рис. 2. Изменение во времени сопротивления ZnSe при 7400 Па, температуре исследования 70 °С: a — при подаче парциального давления H_2 , b — в процессе регенерации путем вакуумирования.

растет приповерхностная проводимость структуры. Основной причиной увеличения концентрации носителей заряда является изменение доадсорбционного загиба энергетических зон, вызванное формированием области пространственного заряда [5]. Адсорбция донорных частиц (H-атомов) изменяет энергетические зазоры $\Delta E_1 = E_c - F$ и $\Delta E_2 = E_v - F$, что вызывает облегченную ионизацию донорных примесей, в том числе и Ga, диффундирующего из подложки GaAs. Кроме того, учитывая наличие окисной пленки на поверхности ZnSe, необходимо отметить возможность окисления водорода через ранее адсорбированные атомы кислорода в приповерхностной области, что может привести к снижению R :



При этом возможен следующий механизм регенерации:



Адсорбат способен также изменить высоту межгранульных барьеров, связанных со спецификой морфологии поверхности поликристаллического образца, что обуславливает характер перколяционных каналов [2]. Помимо этого, H-атомы, адсорбируясь на узлах кристаллической решетки, могут перераспределять волновую функцию электронных состояний химических связей, что может также изменять величину поверхностного сопротивления.

В случае увеличения парциального давления свыше 7400 Па были отмечены насыщение и незначительное уменьшение параметра $\Delta R/R_0$. Это может быть вызвано выравниванием энергетического положения локальных уровней адсорбированных частиц с уровнем Ферми в области пространственного заряда. При этом влияние концентрации H-атомов (давление в газовой фазе) снижается и могут произойти изменения в характере перколяционной миграции носителей тока из-за достижения «предела Вейца», характеризующего насыщение поверхности адсорбированными частицами в заряженной форме.

Проведенные исследования показали, что планарная структура ZnSe/GaAs отвечает основным требованиям, предъявляемым к полупроводниковым химическим сенсорам, и свидетельствует о возможном использовании этого ма-

риала в качестве газового датчика. Контролируемость стехиометричности при синтезе пленочной структуры и малая дефектность кристаллической упаковки снижают эффект химической активности рабочего тела. В широком диапазоне парциальных давлений водорода слой ZnSe характеризуется относительным изменением сопротивления (5—50%) с малой инерционностью, быстрым восстановлением и хорошей воспроизводимостью результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Н. В. Бондарь, А. В. Коваленко, В. В. Тищенко, А. Ю. Мекекечко. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 27, 2520 (1991).
- [2] И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов и др. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М. (1991).
- [3] В. Ф. Харламов. Химическая эмиссия электронов и фотонов с поверхности кристаллофосфоров. Автореф. докт. дис. Томск (1990).
- [4] В. П. Гранкин, Ю. И. Тюрин. В кн.: Материаловедение халькогенидных полупроводников, 2, 162. Черновцы (1991).
- [5] Ф. Ф. Волькенштейн. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М. (1987).

Редактор Т. А. Полянская

ФТП, том 27, вып. 6, 1993

ПОЛУЧЕНИЕ $p-n$ -ПЕРЕХОДОВ НА CdTe (In) ЛАЗЕРНЫМ ОТЖИГОМ

Д. И. Цюцюра, П. С. Шкумбатюк

Дрогобычский государственный педагогический институт им. И. Франко, Дрогобыч, Украина
(Получено 11 декабря 1992 г. Принято к печати 26 января 1993 г.)

Управление электрическими свойствами широкозонных полупроводников не всегда возможно из-за наблюдающегося в них явления компенсации электрической активности легирующей примеси дефектами. В работах [1, 2], посвященных исследованию электрофизических свойств CdTe, легированного Li, Cl, указан механизм компенсации, связывающий электрическую активность легирующего элемента и дефекта. Возможность перераспределения степени компенсации в этой паре (легирующая примесь—дефект) путем термообработки приводит к существенным изменениям электрофизических свойств этих материалов. Если учесть, что в данном механизме явление компенсации есть нейтрализация электрической активности легирующей примеси дефектами, то лазерный разогрев этих материалов имеет преимущество над термическим из-за дополнительного поглощения излучения дефектами. Оценка взаимодействия излучения может быть сделана по [3]:

$$V_T = \frac{q_T}{\lambda} \sqrt{a/\pi t_U}$$

с учетом того, что при постоянной длине волны λ плотность поглощения тепловой энергии q_T должна зависеть от концентрации свободных носителей и дефектов.

В настоящей работе показана возможность получения $p-n$ -переходов за счет изменения электрической активности пары легирующая примесь—дефект лазерным отжигом. В качестве материала использован CdTe, легированный In до концентрации 10^{17} см^{-3} . Термический разогрев осуществлялся облучением образ-