

06;07;12

Интегрально-оптический полупроводниковый датчик на основе призменного устройства связи

© А.В. Хомченко, Е.В. Глазунов, И.У. Примак,
В.П. Редько, А.Б. Сотский

Институт прикладной оптики НАН Беларуси, Могилев

Поступило в Редакцию 12 января 1999 г.

Предложен интегрально-оптический полупроводниковый датчик, работающий при комнатных температурах. Чувствительный элемент датчика выполнен в виде тонкой пленки двуокиси олова, активированной сурьмой и нанесенной на призменный элемент связи. Исследована чувствительность структуры к примесям аммиака, парам спирта и ацетона. Диапазон регистрируемых концентраций аммиака составил 10^{-4} – $10^{-6}\%$.

В керамических или тонкопленочных датчиках газов и газовых смесей используется эффект изменения электрического сопротивления полупроводниковых материалов, возникающий вследствие хемосорбции и обратного катализа или физической адсорбции детектируемого газа [1]. При этом для обеспечения работоспособности, требуемой чувствительности и селективности рабочие температуры таких приборов колеблются в пределах 100 – 500°C [2,3] и одна из основных проблем при изготовлении датчиков заключается в получении полупроводниковых слоев, обладающих высокой температурной стабильностью свойств [3].

В настоящей работе предложен интегрально-оптический полупроводниковый датчик на основе двуокиси олова, активированной сурьмой, и исследованы его свойства. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Чувствительный элемент датчика выполнен в виде тонкой пленки полупроводника, нанесенной на призменный элемент связи. Принципиальная схема такого датчика приведена на рис. 1, а. Призменный элемент связи, представляющий собой равнобедренную стеклянную призму, служит подложкой и используется для возбуждения волноводной моды в полупроводниковой пленке. Последняя отделена от призмы буферным

слоем — пленкой двуокиси кремния. Буферный слой использован как для обеспечения волноводного режима в полупроводниковой пленке, так и для оптимизации параметров датчика. Чувствительный элемент получен распылением керамической мишени, изготовленной из смеси окиси олова и окиси сурьмы. Концентрация окиси сурьмы изменялась в пределах 2–15 мас.%. Пленки наносились методом высокочастотного распыления в атмосфере аргона и кислорода. Толщина стеклянной пленки варьировалась в пределах 0.2–1.0 μm , а чувствительного элемента — 0.07–0.5 μm .

Свет от источника излучения ($\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$) с помощью призматического элемента вводится в полупроводниковую пленку и возбуждает волноводную моду, комплексная постоянная распространения h которой зависит от оптических и геометрических параметров буферного слоя, полупроводниковой пленки и свойств окружающей среды. Появление в воздухе примеси детектируемого газа приводит к изменению оптических параметров полупроводниковой пленки (показателя преломления и коэффициента поглощения). Это, в свою очередь, вызывает изменение постоянной распространения моды. Оптоэлектронный блок регистрации, состоящий из линейки фотоприемников и аналого-цифрового преобразователя, регистрировал пространственное распределение интенсивности отраженного светового сигнала и позволял зафиксировать его изменения (рис. 1, *a*), по которым определялись действительная h' и мнимая h'' части постоянной распространения моды. Изменения величин h' и h'' были использованы в качестве измеряемых параметров чувствительности датчика.

Исследованы свойства представленной структуры в зависимости от содержания в окружающей среде аммиака, паров спирта и ацетона. Температура 20°C и относительная влажность 80% в анализируемом объеме во всех случаях поддерживались постоянными. Результаты исследования чувствительности датчика к примесям в газовой среде приведены на рис. 1 (*a, b*), где $\Delta h''/h''_0 = (h'' - h''_0)/h''_0$, а h'' и h''_0 — мнимая часть постоянной распространения волноводной моды в присутствии примеси и на воздухе соответственно. Если величина h' во всем диапазоне концентраций претерпевала незначительные изменения, то значения $\Delta h''$ позволяют действительно использовать ее в качестве параметра чувствительности, а саму такую структуру рассматривать как датчик газовых примесей.

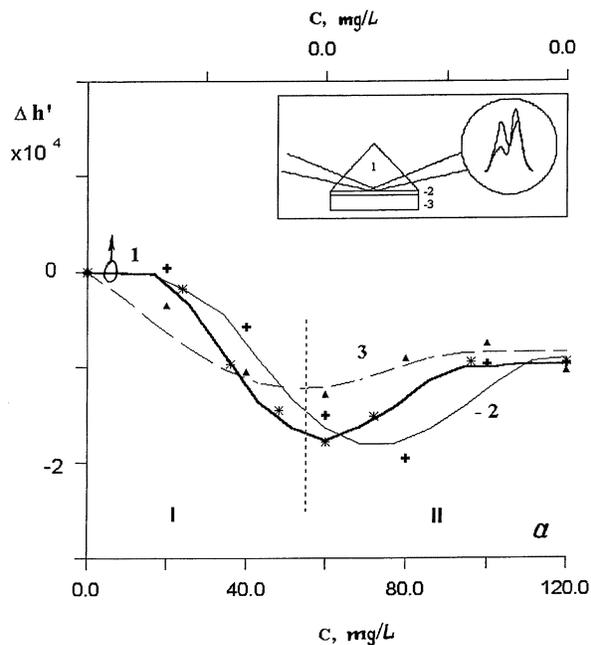


Рис. 1. Зависимость действительной (a) и мнимой частей (b) постоянной распространения от концентрации детектируемого газа для аммиака (1), этилового спирта (2) и ацетона (3); на вставке изменение детектируемого сигнала и принципиальная схема интегрально-оптического датчика (1 — призма, 2 — буферный слой, 3 — полупроводниковая пленка).

Наибольшей чувствительностью предлагаемая структура обладала по отношению к примесям аммиака. Регистрируемая его концентрация в сравнении с другими газами на два–три порядка ниже, т. е. датчик такого типа имеет достаточно высокую селективность. Диапазон регистрируемых концентраций составлял 10^{-4} – 10^{-6} объемных процентов. Чувствительность датчика и диапазон регистрируемых концентраций можно изменить, варьируя физические параметры тонкопленочной структуры. Так, уменьшение волноводных потерь полупроводниковой пленки, т. е. величины h_0'' , приводит к повышению чувствительности датчика (рис. 2). Естественно, что при этом уменьшается диапазон регистрируемых

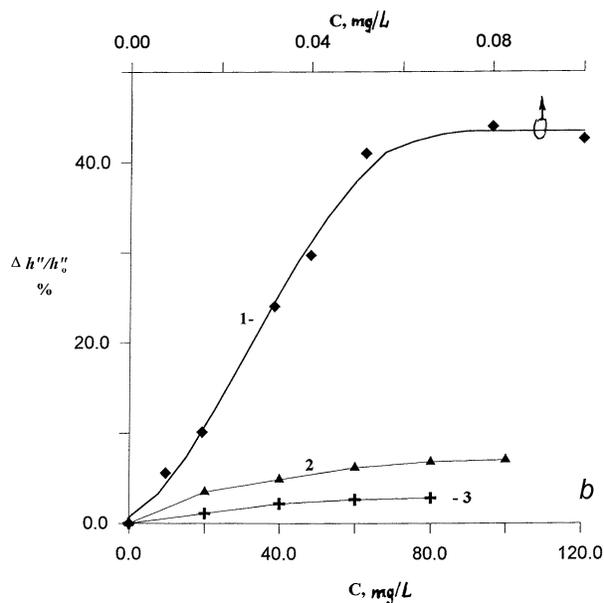


Рис. 1 (продолжение).

концентраций. Аналогичные результаты можно получить, изменяя параметры буферного слоя [4].

Временные параметры датчика — времена срабатывания и релаксации — исследованы с частотой дискретизации 0.1 s. Время срабатывания составило 6–9 s, полное восстановление исходных параметров пленки происходило в течение 15–20 s.

Для сравнения были выполнены аналогичные электрические измерения, где в качестве измеряемого параметра использовалось изменение удельной проводимости пленок σ , измеренное четырехзондовым методом. На рис. 2 (кривая 4) приведена зависимость $\Delta\sigma/\sigma_0 = (\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ от концентрации аммиака в воздухе, где σ — проводимость пленки в присутствии примеси, σ_0 — на воздухе. Эти измерения также выполнены при комнатной температуре. Ввиду более низкой чувствительности электрических параметров значения измеряемых концентраций были несколько выше: 0.02 до 6 mg/L. И в данном случае мы получили

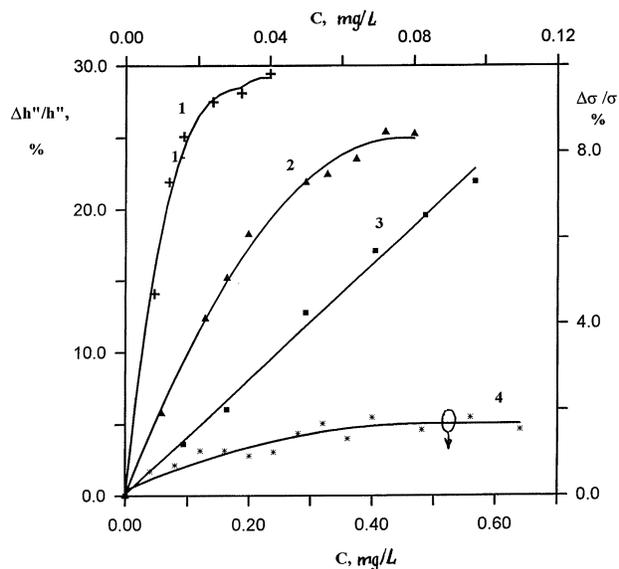


Рис. 2. Изменение чувствительности датчика при уменьшении волноводных потерь полупроводниковой пленки: $h''_0 = 1.82 \cdot 10^{-4}$ (1), $h''_0 = 3.2 \cdot 10^{-4}$ (2), $h''_0 = 4.87 \cdot 10^{-4}$ (3); и проводимости (4) для исследуемой структуры в среде аммиака.

аналогичный характер зависимости параметра чувствительности от концентрации газовой примеси.

Это позволяет сделать предположение о механизме работы интегрально-оптического датчика. По нашему мнению, он состоит в переносе заряда с энергетических уровней поверхностных состояний, обусловленных адсорбированными молекулами, в разрешенные энергетические зоны. В условиях равновесия, в силу электронейтральности структуры в целом, электрический заряд, захваченный поверхностными состояниями пленки, нейтрализуется обратным по знаку зарядом в приповерхностной области полупроводниковой пленки. При освещении полупроводниковой пленки светом происходит увеличение концентрации свободных носителей заряда и разблокирование ненасыщенных молекулярных связей. Появление избыточных носителей сдвигает равновесие между зарядами в поверхностных состояниях и в области поверхностного

Результаты оценки толщины адсорбированных слоев и их влияния на параметры волноводной структуры

| | Аммиак | Спирт | Ацетон |
|------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| $\varepsilon_{\text{сред.}}$ | 1.836033 | 1.84498 | 1.833386 |
| $d, \text{\AA}$ | 3.7 | 8.5 | 2.2 |
| $\Delta h'_{\text{рас}} *$ | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.31 \cdot 10^{-4}$ | $3.9 \cdot 10^{-5}$ |

* Значения $\Delta h'_{\text{рас}}$ приведены для интервала II (рис. 1, а).

заряда, уменьшая размер последней. При стационарном освещении, как в нашем случае, устанавливается новое квазиравновесное распределение носителей в области пространственного заряда. Обмен зарядами между поверхностными состояниями, обусловленными адсорбированными молекулами газа на ненасыщенных молекулярных связях, и разрешенными энергетическими уровнями проявляется в изменении коэффициента поглощения материала волноведущего полупроводниковой слоя и вызывает изменение мнимой части постоянной распространения волноводной моды h'' , что и регистрировалось в эксперименте.

Кроме того, немонотонный характер зависимости постоянной распространения от концентрации примеси свидетельствует о наличии еще одного механизма процессов, протекающих в данной структуре. Так, в диапазоне малых концентраций газовых примесей основную роль играет, на наш взгляд, адсорбция, протекающая по координационному механизму [5]. При заполнении координационно-ненасыщенных центров приповерхностного слоя происходит увеличение величины h'' и уменьшение h' . При больших концентрациях преобладает уже механизм водородной связи [5], при этом значение h'' выходит на насыщение (рис. 1, б), а h' начинает возрастать (рис. 1, а), что, вероятнее всего, связано с адсорбцией слоя молекул газа на поверхности полупроводниковой пленки.

Для приведенной зависимости величины h' от концентрации газовой примеси можно получить оценки толщины адсорбированных слоев на поверхности волновода [6]. При этом следует учесть, что на изменение постоянной распространения моды влияют два выше указанных механизма изменения диэлектрической проницаемости волноводной структуры. Влияние каждого из них можно выделить используя тот факт, что начиная с некоторого определенного значения концентрации анализируемой

газовой примеси дальнейшее ее увеличение не приводит к значительным изменениям величины h'' , а основное влияние на изменение постоянной распространения моды оказывает образование адсорбированного слоя.

Для того чтобы оценить толщины адсорбированных слоев было выполнено восстановление параметров волноводной структуры, используемой в качестве датчика. Толщины и диэлектрическая проницаемость волноводного и буферного слоев $d_f = 0.1 \mu\text{m}$, $d_{gap} = 0.71 \mu\text{m}$, $\varepsilon_f = 3.64086 - i \times 4.23 \cdot 10^{-3}$, $\varepsilon_{gap} = 2.17976$ были определены по измеренным значениям постоянной распространения моды в случае, когда датчик находился в различных средах, например воздух и вода ($\varepsilon_a = 1.00$ и $\varepsilon_w = 1.69$ соответственно). Диэлектрическая проницаемость призмы $\varepsilon_p = 3.74813$. В качестве ε для адсорбированных слоев взяты значения диэлектрической проницаемости объемных материалов. Результаты этих оценок приведены в таблице и согласуются с данными эксперимента (рис. 1, а).

Таким образом, представленные результаты показывают, что приведенная структура может быть использована в качестве датчика газовых примесей, работающего при комнатных температурах.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] Арутюнян В.М. // Микроэлектроника. 1991. Т. 20. В. 4. С. 337–355.
- [2] Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение. М.: Мир, 1989. 190 с.
- [3] Логинов В.А., Рембеза С.И., Свистова Т.В. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 24. № 7. С. 57–60.
- [4] Примак И.У., Сотский А.Б., Хомченко А.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 3. С. 46–57.
- [5] Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализа на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука. 1979. 232 с.
- [6] Tuefenthaler K., Lukosz W. // Opt. Soc. of Am. B. 1996. V. 6. P. 209–220.