# УДК 535.32: 621.378 ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОСЛОЕВ ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

## И. У. ПРИМАК, А. В. ХОМЧЕНКО

ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет» Могилев, Беларусь

# UDC 535.32: 621.378 THE WAVEGUIDE THIN-FILM GAS SENSOR *I. U. PRIMAK, A. V. KHOMCHENKO*

#### Аннотация

Представлены результаты исследования изменения волноводных свойств полупроводниковых пленок при адсорбции молекул газа на их поверхности. Для пленок из двуокиси олова промоделировано изменение оптических потерь в условиях адсорбции газа. Выполнен анализ чувствительности интегральнооптических датчиков на основе пленок ряда оксидных полупроводников.

### Ключевые слова:

волноводная спектроскопия, датчик газовых примесей, адсорбция.

#### Abstract

Results of studying changes in waveguide properties of semiconductor films in the case of adsorption of gas molecules on their surface are presented. For films of tin dioxide the optical losses variation in conditions of gas adsorption are simulated. The analysis of the sensitivity of integrated optical sensors is presented.

## Key words:

waveguide spectroscopy, sensor, gas impurities, adsorption.

Полупроводниковые тонкопленочные структуры широко используются в качестве чувствительных элементов интегрально-оптических датчиков газовых примесей [1]. Принцип действия таких датчиков основан на регистрации изменений постоянной распространения h = h' + ih'' волноводной моды пленки, обусловленных вариациями проводимости полупроводниковой пленки при адсорбции молекул газа на ее свободной поверхности. В данном сообщении проанализировано влияние адсорбции газовых примесей на волноводные свойства нанослоев оксидных полупроводников.

Рассмотрим волноводную полупроводниковую пленку толщиной d, нанесенную на поверхности подложки и находящуюся в атмосфере исследуемого газа. Проанализируем распределение свободных носителей заряда в пленке при адсорбции молекул газа на ее поверхности. Представление о характере такого распределения можно получить, решая уравнение Пуассона, которое в случае полностью ионизированных доноров и акцепторов имеет вид [2, 3]

$$d^{2}Y/d\xi^{2} = (\exp(Y) - 1 + q^{2}[1 - \exp(-Y)])/(1 + q^{2}), \qquad (1)$$

где  $\xi = x/L$ ,  $Y = e(\varphi_v - \varphi)/kT$ ,  $q = \sqrt{c_0^-/c_0^+}$ ,  $L = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon kT/[e^2(c_0^+ + c_0^-)]} - \varphi \varphi \varphi$ ективная длина Дебая;  $\varphi$  – потенциал;  $\varphi_v$  – потенциал в объеме полупроводника при  $d \to \infty$ ; e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; T – температура;  $c_0^-$  и  $c_0^+$  – соответственно начальные концентрации свободных электронов и дырок в полупроводнике;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная;  $\varepsilon$  – статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника.

В случае d/L < 1 (концентрация основных носителей заряда в полупроводнике менее  $10^{20} \text{ м}^{-3}$ ), учитывая условие  $|Y - Y_s| << 1$  ( $Y_s$  – поверхностный потенциал) из (1) имеем:

$$Y = Y_s - \frac{\operatorname{sh}(\sqrt{a\xi})}{\operatorname{ch}(\sqrt{ad}/L)} \left[ \frac{b}{a} \exp(-\sqrt{ad}/L) - \frac{\sigma_d L}{\varepsilon \varepsilon_0 \sqrt{a}} \right] + \frac{b}{a} \left[ \exp(\sqrt{a\xi}) - 1 \right] , \qquad (2)$$

где  $b = d^2 Y / d\xi^2 \Big|_{\xi=0}$ ;  $a = [\exp(Y_s) + q^2 \exp(-Y_s)] / (1+q^2)$ ;  $\sigma_d$  – плотность поверхностного заряда на границе  $\xi = -d/L$ . Здесь использованы граничные условия  $Y \Big|_{\xi=0} = Y_s$ ,  $dY / d\xi \Big|_{\xi=-d/L} = \sigma_d L / \varepsilon \varepsilon_0$ .

На рис.1, а приведены распределения концентрации  $c^{-}(\xi)$  электронов в полупроводниковой пленке *n*-типа ( $q \gg 1$ ), сплошная кривая получена при решении уравнения (1) методом Рунге-Кутта, а штриховая линия – с использованием выражения (2). При этом

$$\Delta c^{-} = c^{-}(\xi) - c_{0}^{-} = c_{0}^{-}(\exp(-Y) - 1).$$
(3)

Указанные зависимости получены при  $c_0^- = 3 \cdot 10^{20}$  м<sup>-3</sup>; L = 0,333 мкм (пленка SnO<sub>2</sub> при T = 300 K); d/L = 0,3;  $\sigma_d = 0$  (окружающая среда рассматривается как идеальный диэлектрик);  $\sigma_s = 3 \cdot 10^{14}$  м<sup>-2</sup> ( $\sigma_s$  – плотность поверхностного заряда на границе раздела пленка-газ), при этом  $Y_s = -2,672$ .

При d/L > 1 (концентрации основных носителей заряда в полупроводнике порядка  $10^{23} \text{ м}^{-3}$ ) распределение потенциала в пленке описывается выражением [3]

$$Y = 2\rho \ln[\exp(0, 5\rho Y_s) - \sqrt{0, 5}\xi],$$
(4)

где  $\rho = 1$  для обогащенного слоя в полупроводнике *n*-типа (обедненного слоя в полупроводнике p-типа);  $\rho = -1$  для обогащенного слоя в полупроводнике *p*-типа (обедненного слоя в полупроводнике *n*-типа).



Рис. 1. Профиль концентрации электронов в полупроводниковой пленке

На рис. 1, б представлены результаты расчета распределения концентрации  $c^{-}(\xi)$  электронов в полупроводниковой пленки *n*-типа (q>>1). При этом предполагалось, что  $c_0^- = 4 \cdot 10^{23}$  м<sup>-3</sup>;  $L = 9, 3 \cdot 10^{-3}$  мкм (это параметры пленки SnO<sub>2</sub> легированной Sb при T = 300 K); d/L = 10.8. При численном  $Y|_{\xi=0}=Y_s$ , уравнения (1)с граничными решении условиями  $dY/d\xi|_{\xi=-d/L} = Y|_{\xi=-d/L} = 0$  и плотностью поверхностного заряда  $\sigma_s = 3 \cdot 10^{16}$  м<sup>-2</sup> величина  $Y_s = -3,614$ . Расчеты осуществлялись с использованием метода Рунге-Кутта (сплошная линия на рис. 1) и выражения (4) (штриховая линия).

Приращение  $\Delta \varepsilon_2 = \Delta \varepsilon'_2 + i \Delta \varepsilon''_2$  диэлектрической проницаемости полупроводниковой пленки, обусловленное изменением концентрации  $\Delta c^{-}(\Delta c^{+})$  свободных электронов (дырок) определяется выражениями [4]

$$\Delta \varepsilon_2' = -\frac{\Delta c^{\pm} e^2}{m_{\pm}^* \varepsilon_0 \omega^2}, \quad \Delta \varepsilon_2'' = \frac{\Delta c^{\pm} e^3}{(m_{\pm}^*)^2 \varepsilon_0 \omega^3 \mu^{\pm}}, \tag{5}$$

где  $m_{-}^{*}$  и  $\mu^{-}$  ( $m_{+}^{*}$  и  $\mu^{+}$ ) – эффективная масса и подвижность электрона (дырки);  $\omega$  – частота.

Пусть  $\varepsilon_2^{(0)} = \varepsilon_2'^{(0)} + i\varepsilon_2''^{(0)}$  – диэлектрическая проницаемость пленки до адсорбции. Если величина  $\varepsilon_2''^{(0)}$  полностью определяется концентрацией свободных электронов (это справедливо для SnO<sub>2</sub> или ZnO), то справедливы отношения

$$\Delta \varepsilon_{2}^{"} / \varepsilon_{2}^{"(0)} = \Delta c^{-} / c_{0}^{-}, \ \Delta \varepsilon_{2}^{'} / \varepsilon_{2}^{"(0)} = \Delta c^{-} m_{-}^{*} \mu^{-} \omega / (c_{0}^{-} e) .$$
(6)

Это означает, что профиль диэлектрической проницаемости в пленке при адсорбции подобен распределению свободного заряда в ней (рис. 1). При этом, согласно теории возмущений комплексная постоянная распространения волноводной моды испытывает приращение  $\Delta h = \Delta h' + i\Delta h''$ , определяемое выражением

$$\frac{\Delta h}{h_0''} = \frac{\int_{-d}^0 \Delta \varepsilon_2(x) (h_0^2 \Psi^2 + P(\nabla \Psi)^2) dx}{\varepsilon_2''^{(0)} \int_{-d}^0 (h_0^2 \Psi^2 + P(\nabla \Psi)^2)},$$
(7)

где P=0 и P=1 для мод *TE* и *TM* поляризаций соответственно;  $\Psi$  – распределение поля волноводной моды в пленке;  $h''_0 = \text{Im} h_0$  ( $h_0$  – постоянная распространения до адсорбции газа).

Оценим величину приращений  $\Delta h$  для представленных на рис. 1 распределений, используя выражения (6, 7). Для волноводной структуры с параметрами d/L = 0,3; L = 0,33 мкм;  $\varepsilon_2^{(0)} = 3,64086 - i3,17 \cdot 10^{-7}$ ;  $\varepsilon_1 = 1$ ;  $\varepsilon_3 = 2,17976$ , (здесь  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_3$  – диэлектрические проницаемости среды и подложки соответственно) комплексная постоянная распространения основной моды TE поляризации равна  $h_0/k_0 = 1,530070 - i4,067 \cdot 10^{-8}$ , где  $k_0 = 2\pi/\lambda$ ;  $\lambda = 0,6328$  мкм.

Возникновение поверхностного заряда  $\sigma_s = 3 \cdot 10^{14}$  м<sup>-2</sup> и изменение концентрации свободных электронов в этой пленке (см. рис. 1, *a*) приводит к приращению  $\Delta h'' / h_0'' = 9,77$  ( $\Delta \varepsilon_2' / \Delta \varepsilon_2'' = 0,2$ ). В тоже время для пленки с параметрами  $\varepsilon_2^{(0)} = 3,64086 - i \cdot 4,23 \cdot 10^{-3}$ ;  $h_0 / k_0 = 1,53007 - i \cdot 5,427 \cdot 10^{-4}$ ;  $L = 9,3 \cdot 10^{-3}$  мкм; d/L = 10,8 возникновение заряда с поверхностной плотностью  $\sigma_s = 3 \cdot 10^{16}$  м<sup>-2</sup> и изменение концентрации свободных электронов в пленке (см. рис. 1, *б*) приведет к относительному приращению  $\Delta h'' / h_0'' = 0,446$  ( $\Delta \varepsilon_2' / \Delta \varepsilon_2'' = 2$ ). Отметим, что это значение хорошо согласуется с результатами измерений  $\Delta h''$  для полупроводникового интегральнооптического датчика [1] и данными измерений для датчика ацетона на основе тонкопленочной структуры ZnO: WO<sub>3</sub> (рис. 2).



Рис. 2. Изменение параметров пленки тонкопленочной структуры ZnO: WO<sub>3</sub> в присутствии в воздухе паров ацетона при различной интенсивности зондирующего света  $I_1=I$ ,  $I_2=5I$ ,  $I_3=9I$ 

Представленные результаты свидетельствуют о том, что, с уменьшением отношения толщины полупроводниковой пленки к эффективной длине Дебая d/L, чувствительность датчика, пропорциональная величине  $\Delta h''/h''_0$ , возрастает, о чем свидетельствуют результаты экспериментов для полупроводникового интегрально-оптического датчика концентрации примеси аммиака в воздухе (рис. 3).



Рис. 3. Изменение чувствительности датчика при увеличении степени легирования полупроводниковой пленки донорной примесью: соотношение SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в распыляемой мишени (9:1) – кривая 1; (6:1) – кривая 2; (4:1) – кривая 3

В заключении отметим, что снижение концентрации свободных носителей заряда в полупроводниковой пленке позволяет существенно повысить отношение  $\Delta h'' / h''_0$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khomchenko, A V. Waveguide spectroscopy of thin films / A. V. Khomchenko // New York. Academic Press. – 2005.

2. Волькенштейн, Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбцию / Ф. Ф. Волькенштейн. – М. : Наука, 1987. – 432 с.

3. **Моррисон, С.** Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М. : Мир, 1980. – 488с.

4. **Ханспенджер, Р.** Интегральная оптика. Теория и технология / Р. Ханспенджер. – М. : Мир, 1985. – 384с.

E-mail: avkh@mogilev.by