

Aleksander OPILSKI, Tadeusz PUSTELNY,
Marian URBAŃCZYK, Wiesław JAKUBIK

ZASTOSOWANIE AKUSTYCZNYCH FAL POWIERZCHNIOWYCH W FIZYCE POWIERZCHNI PÓLPRZEWODNIKÓW I EKOLOGII

Streszczenie. W pracy przedstawiono możliwości zastosowania akustycznych fal powierzchniowych w badaniach elektrycznych i elektronowych własności powierzchni półprzewodników. Przedstawiono także zastosowania układów z akustyczną falą powierzchniową w ekologii do wyznaczania stężenia gazów w atmosferze.

SURFACE ACOUSTIC WAVE APPLICATION IN SEMICONDUCTOR SURFACE PHYSICS AND TECHNOLOGY

Summary. In this paper we are presented theoretical and experimental results of using surface acoustic wave in investigation of semiconductors surface as well as in gas sensors.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН В ФИЗИКЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И В ЭКОЛОГИИ

Резюме. В статье представлено использование акустических поверхностных волн в исследовании электрических и электронных свойств поверхности полупроводников. Представлено также использование систем с акустической поверхностной волной в экологии как датчики газов в атмосфере.

1. Wstęp

Szybki rozwój technik sensorowych, a także rozwój mikroelektroniki wiążą się z rozwojem technik pomiarowych oraz z poszukiwaniami nowych metod badawczych. Powszechną tendencją jest miniaturyzacja sensorów i układów elektronicznych, wzrost ich szybkości działania oraz praca w zakresie wysokich i bardzo wysokich częstotliwości. Zgłaszane jest zapotrzebowanie na nowe metody pomiarowe przez ekologię i ochronę środowiska.

W mikroelektronice oraz diagnozowaniu środowiska naturalnego coraz powszechniej zwraca się uwagę na metody akustyczne. Szczególnie atrakcyjne wydają się metody akustyczne wykorzystujące propagację akustycznej fali powierzchniowej Rayleigha w różnych układach warstwowych. Dla mikroelektroniki i technologii półprzewodnikowej zastosowanie akustycznych fal powierzchniowych AFP daje możliwość prowadzenia badań w zakresie wysokich częstotliwości i wyznaczania wartości dynamicznych badanych parametrów powierzchniowych.

W ekologii i diagnozowaniu środowiska naturalnego układy pomiarowe na bazie AFP pozwalają np. na wyznaczanie stężenia różnych gazów w atmosferze, prowadzenie badań w czasie rzeczywistym, a także możliwość równoczesnego monitorowania wielu gazów w oparciu o jeden system pomiarowy.

W Zakładzie Akustooptoelektroniki Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej od lat prowadzone są badania nad zastosowaniem metod akustycznych w różnych dziedzinach nauki, w gospodarce i ochronie środowiska naturalnego. Wiele opracowań ma charakter nowatorski i prototypowy. Niektóre znalazły praktyczne zastosowanie.

W niniejszej pracy przedstawiono możliwości zastosowania akustycznych fal powierzchniowych w spektroskopii ciała stałego, w szczególności w fizyce powierzchni półprzewodników. Przedstawiono także zastosowania tego typu układów akustycznych w ekologii i ochronie środowiska naturalnego.

2. Spektroskopia akustycznych fal powierzchniowych w fizyce powierzchni półprzewodników

Rozwój akustycznej spektroskopii ciała stałego spowodował wzrost zainteresowania wykorzystaniem metod akustycznych w badaniach powierzchni półprzewodników. Wiąże się to z możliwościami potencjalnego zastosowania metod akustycznych na liniach produkcyjnych oraz możliwością nieniszczącej kontroli parametrów materiału przechodzącego przez wiele etapów produkcji.

Jedną z technik umożliwiającą nieniszczącą analizę powierzchniowych i objętościowych zjawisk w półprzewodnikach jest technika akustycznych fal powierzchniowych. Realizacja tej techniki oparta jest na zjawisku oddziaływania akustycznej fali powierzchniowej typu Rayleigha ze swobodnymi nośnikami ładunku w układzie warstwowym piezoelektryczny falowód — badany półprzewodnik [1].

Własności elektryczne powierzchni półprzewodnika można określić między innymi przez podanie wartości: potencjału powierzchniowego, prędkości pułapkowania przez szybkie i wolne stany powierzchniowe, czasów relaksacji szybkich i wolnych stanów powierzchniowych, prędkość rekombinacji powierzchniowej, ruchliwości powierzchniowej nośników, gęstości stanów powierzchniowych [2, 3].

W technologii półprzewodnikowej, obok niekwestionowanej czołowej pozycji krzemu, szczególną rolę zajmują półprzewodniki grupy III-V. Atrakcyjność półprzewodników grupy III-V wynika z interesujących własności elektrycznych i optycznych, powodujących coraz szersze ich zastosowanie w produkcji różnych elementów i układów elektronicznych.

2.1. Badania powierzchni półprzewodników metodami akustycznych fal powierzchniowych

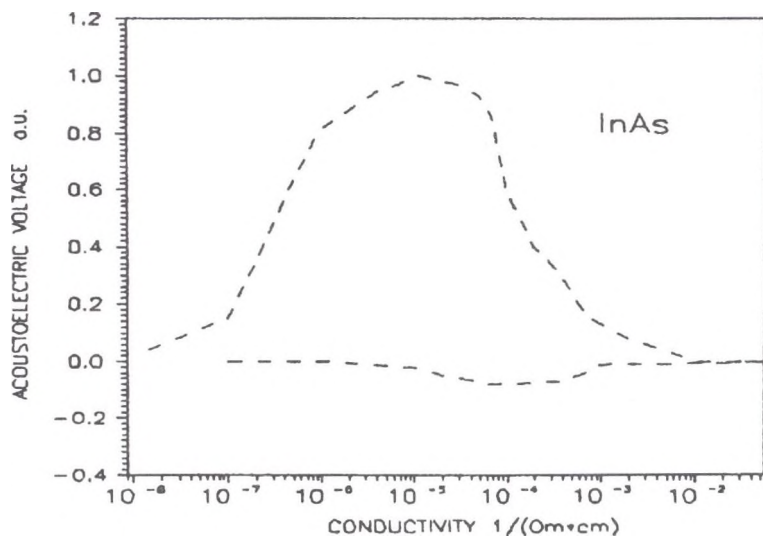
Pole elektryczne fali powierzchniowej, propagującej się w układzie warstwowym piezoelektryczny falowód — półprzewodnik wnikając do półprzewodnika wzbudza w nim nośniki nadmiarowe, a także powoduje ich dryf [1, 3]. Wiąże się z tym pojawienie się prądów, jednego na kierunku rozchodzenia się fali powierzchniowej, drugiego — w kierunku prostopadłym do powierzchni półprzewodnika. Po czasie równym czasowi relaksacji makswelewskiej poprzeczny prąd zostanie skompensowany prądem dyfuzji, związanym z nowym, nierównowagowym rozkładem ładunku. Powstaje różnica potencjałów między powierzchnią półprzewodnika a jego wnętrzem. Zjawisko to jest określane w literaturze jako efekt akustoelektryczny poprzeczny.

W pracy [3] została przeprowadzona analiza zjawisk akustoelektrycznych. Otrzymano tam wyrażenia wiążące napięcia akustoelektryczne (podłużne i poprzeczne) z wielkościami charakteryzującymi własności powierzchniowe półprzewodnika, takimi jak: potencjał powierzchniowy, efektywna długość promienia ekranowania Debye'a, ruchliwość powierzchniowa, koncentracja nośników w obszarze przypowierzchniowym.

W pracy [5] wykazano, że znak efektu akustoelektrycznego poprzecznego zależy od typu przewodnictwa elektrycznego na powierzchni półprzewodnika. Gdy przewodność elektryczna jest typu n — napięcie akustoelektryczne jest dodatnie, gdy typu p — napięcie jest ujemne. Określenie znaku napięcia akustoelektrycznego stanowi szybką i niezwykle prostą metodę określenia typu przewodnictwa elektrycznego w obszarze przypowierzchniowym.

Wyniki przedstawionych w niniejszej pracy badań zostały przeprowadzone na próbkach otrzymanych z tego samego monokryształu InAs. Był to półprzewodnik typu n, wysokoomowy o przewodności $\sigma = 3 \cdot 10^{-5} [\Omega\text{cm}]^{-1}$.

Na rys. 1 przedstawiono zależność teoretyczną poprzecznego napięcia akustoelektrycznego od przewodnictwa powierzchniowego w InAs. Charakterystyka została wyznaczona na podstawie zależności teoretycznych podanych w pracy [3].



Rys. 1. Napięcie akustoelektryczne poprzeczne w funkcji przewodnictwa powierzchniowego w InAs

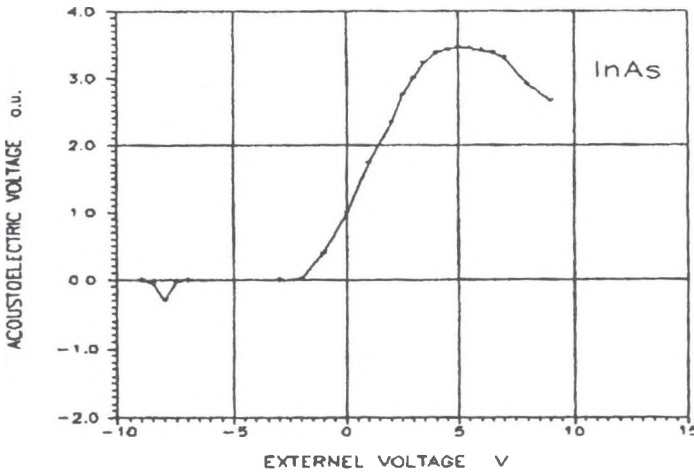
Fig. 1. Transverse acoustoelectric voltage as the function of conductivity for InAs

Dla pewnej wartości przewodnictwa obszaru przypowierzchniowego typu p występuje minimum U_{AE} , a następnie — po przejściu przez zero, napięcie zaczyna rosnąć osiągając maksimum dla pewnej wartości przewodnictwa elektronowego. Jakościowe przyczyny tego są następujące: dla bardzo niskich koncentracji nośników (bliskich koncentracji samoistnej) oddziaływanie wnikającego pola elektrycznego fali powierzchniowej jest niewielkie, a więc i napięcie poprzeczne U_{AE} będące skutkiem tego oddziaływania jest niewielkie. Z drugiej strony dla bardzo wysokich koncentracji nośników pole elektryczne fali jest praktycznie całkowicie ekranowane przez te nośniki.

Elektryczne i elektronowe własności obszaru przypowierzchniowego badanej próbki półprzewodnikowej można zmieniać za pomocą: temperatury, oświetlając próbkę w szerokim zakresie widmowym, a także przykładając do próbki napięcie na kierunku prostopadłym do badanej powierzchni. Szczególnie zastosowanie zewnętrznego napięcia jest

prosty i wygodny sposobem oddziaływania na próbkę i zmiany jej parametrów powierzchniowych.

Na rys. 2 przedstawiono eksperymentalną zależność napięcia akustoelektrycznego U_{AE} od zewnętrznego napięcia U_d dla próbki monokrystalicznego InAs.



Rys. 2. Napięcie akustoelektryczne U_{AE} w funkcji napięcia zewnętrznego U_d

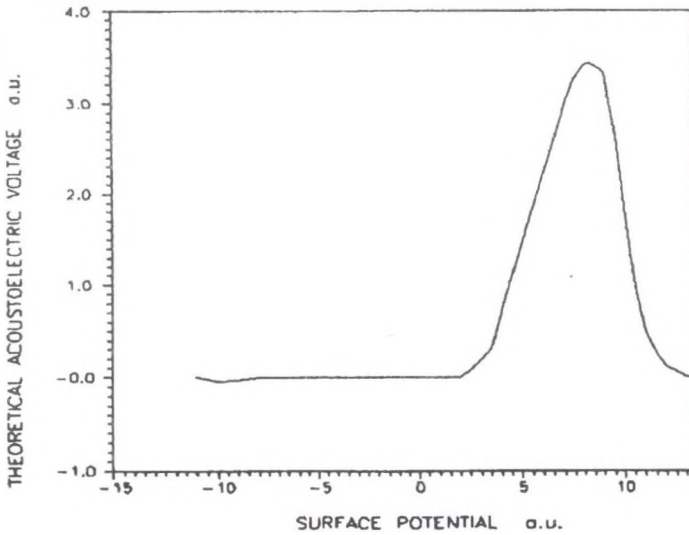
Fig. 2. Transverse acoustoelectric voltage as the function of the external voltage U_d

Wykorzystując eksperymentalną zależność $U_{AE} = f(U_d)$ oraz zależność teoretyczną $U_{AE} = f(U_s)$ dla badanej próbki półprzewodnikowej można zaproponować metodę wyznaczania potencjału powierzchniowego w półprzewodniku [7].

Idea wyznaczenia potencjału powierzchniowego jest następująca. Otrzymana na podstawie teorii [3] wartość napięcia akustoelektrycznego U_{AE} wyznaczona jest z dokładnością do dowolnej multiplikatywnej stałej K . Stałą K można tak dobrać, aby maksima U_{AE} na charakterystyce teoretycznej $U_{AE} = f(U_s)$ i charakterystyce eksperymentalnej $U_{AE} = f(U_d)$ miały tę samą wartość. Na charakterystyce eksperymentalnej $U_{AE} = f(U_d)$ wartość $U_{AE} = 1$ odpowiada sytuacji, gdy napięcie zewnętrzne U_d przyłożone do próbki jest równe zero. Wartość $U_{AE} = 1$ na charakterystyce teoretycznej $U_{AE} = f(U_s)$ przypada więc dla wartości potencjału powierzchniowego w półprzewodniku.

Wyznaczona metodą efektu akustoelektrycznego wartość potencjału powierzchniowego w badanej próbce InAs wynosiła $U_s = 0.18 V$.

Podczas działania składowej poprzecznej pola elektrycznego towarzyszącej fali powierzchniowej na nośniki w warstwie przypowierzchniowej występuje zmiana koncentracji nośników w tej warstwie. Nowy, ustalony rozkład koncentracji zostaje osiągnięty po czasie zależnym od czasu życia nośników [3]. Czas życia można wyznaczyć z obserwacji kształtu



Rys. 3. Teoretyczna zależność U_{AE} od potencjału U_d dla próbki InAs
 Fig. 3. Theoretical function $U_{AE} = f(U_s)$

sygnału poprzecznego napięcia akustoelektrycznego U_{AE} . Jak pokazano w pracy [5], napięcie akustoelektryczne ma następującą zależność od czasu:

$$u_{AE}(t) = U_{AE} \frac{t}{\tau_a - \tau_e} \left[e^{-t/\tau_a} - e^{-t/\tau_e} \right], \quad (1)$$

gdzie:

U_{AE} — amplituda napięcia akustoelektrycznego,

τ_a — stała czasowa układu pomiarowego,

τ_e — czas życia nośników mniejszościowych.

Gdy stała czasowa układu pomiarowego τ_a jest znacznie większa od czasu życia nośników τ_e , który to warunek można spełnić z reguły bez problemu, wtedy o szybkości narastania napięcia akustoelektrycznego decyduje tylko efektywny czas życia nośników mniejszościowych τ_e . Praktycznie czas życia nośników wyznacza się jako stałą czasową narastania napięcia $U_{AE}(t)$.

Wyznaczona tą metodą wartość czasu życia dziur w monokrystalicznym wysokooporowym ($\rho = 3 \cdot 10^4 \Omega cm$) arsenku indu typu n, wynosiła $\tau_e = 2,1 \cdot 10^4 s$. Metoda efektu

akustoelektrycznego pozwala także ocenić udział procesów powierzchniowych na całkowite przewodnictwo elektryczne badanej próbki półprzewodnikowej. Jeżeli oddziaływanie nośników z pułapkami powierzchniowymi jest niewielkie, wtedy zależność napięcia akustoelektrycznego od mocy fali powierzchniowej jest liniowa. Gdy w przewodnictwie elektrycznym obszaru przypowierzchniowego oddziaływanie nośników ładunku z pułapkami powierzchniowymi jest duże wtedy zależność U_{AE} od mocy fali wykazuje silną nieliniowość [8].

Dodatkową ważną zaletą badania powierzchni półprzewodników metodą efektów akustoelektrycznych jest możliwość prowadzenia badań dla zmienianego w trakcie pomiarów stanu powierzchni półprzewodnika. Pozwala to na kontrolę powierzchni i badanie zachodzących na tej powierzchni czasowych zmian dla różnych typów obróbki.

W pracach [9, 10, 11, 12] przedstawiono wyniki badań potencjału powierzchniowego, czas życia nośników, przewodnictwa powierzchniowego w monokryształach Si, GaAs, GaP, o różnych własnościach, różnym typie przewodnictwa powierzchniowego, różnym typie i koncentracji domieszek. Celem badań było wyjaśnienie wpływu rodzaju obróbki powierzchni na wartość jej parametrów powierzchniowych. Próbkę były poddawane różnym rodzajom obróbki mechanicznej i obróbki chemicznej stosowanych w trakcie przygotowywania powierzchni zarówno przy produkcji podłoży półprzewodnikowych oraz podczas przygotowywania tych materiałów do produkcji elementów półprzewodnikowych. Sprawdzone wpływ mechanicznego szlifowania, polerowania, cięcia, a także trawienia chemicznego i mycia. Pomiary wykonano przy częstotliwości 74 MHz.

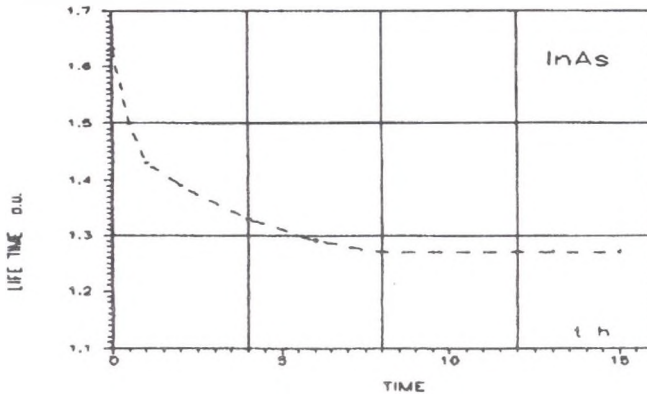
Na rys. 4 przedstawiono zmiany czasu życia nośników mniejszościowych w próbce InAs w funkcji czasu przebywania w atmosferze powietrza, po wcześniejszym jej szlifowaniu proszkiem korundowym o ziarnistości 150.

Z przeprowadzonych badań wynika, że mechaniczna obróbka zmienia czas życia nośników na powierzchni. Wartość czasu życia τ_e ustala się po kilku godzinach, jednak na innym poziomie niż przed obróbką (τ_0 wartość czasu życia przed obróbką powierzchni). Świadczy to, że w procesach powierzchniowych uczestniczą także wolne stany powierzchniowe w warstwie tlenkowej.

2.2. Wnioski i uwagi

Z prowadzonych badań wynika, że czas życia nośników, a także przewodnictwo obszaru przypowierzchniowego zależą istotnie od sposobu obróbki powierzchni oraz od stosowanych w jej trakcie materiałów i środków chemicznych.

Wpływ obróbki był większy (tzn. zmiany parametrów powierzchniowych były większe), gdy wzrastało zdefektowanie powierzchni. Największe zmiany parametrów obserwowano po szlifowaniu oraz trawieniu kwasem azotowym i fluorowodorowym. Wielkość zmian parametrów spowodowana obróbką zależała od wyjściowych parametrów półprze-



Rys. 4. Czas życia nośników mniejszościowych w InAs po obróbce szlifierskiej
 Fig. 4. Life time of the minority carrier in InAs after the mechanical grinding

wodnika – od typu przewodnictwa elektrycznego, a także od rodzaju i koncentracji domieszek. Przy zastosowaniu statystycznych metod opracowania wyników niedokładność pomiarów nie przekracza dziesięciu procent. W porównaniu z innymi wysokoczęstotliwościowymi metodami badania powierzchni (np. metodą efektu pola) jest to dokładność dobra.

3. Zastosowanie akustycznych fal powierzchniowych do analizy gazów

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój nowych metod diagnozowania stanu środowiska naturalnego człowieka. Wśród nowych metod badawczych na szczególną uwagę zasługują metody akustyczne, oparte na wykorzystaniu propagacji fal powierzchniowych (SAW) w układach warstwowych, w których aktywną chemicznie warstwą jest związek makromolekularny [20].

W literaturze [13] wyróżniono następujące typy sensorów z warstwą chemoczułą:

- chemirezystory, w których wykorzystuje się zmianę rezystancji warstwy w wyniku adsorpcji cząsteczek gazu z otoczenia,
- piezoelektryczne czujniki kwarcowe z akustyczną falą objętościową,
- układy z akustycznymi falami powierzchniowymi.

Rozwój technologii związków makromolekularnych pozwolił uzyskać cienkie warstwy zmieniające swoje własności fizykochemiczne w wyniku oddziaływania z otaczającą atmosferą. Zmiana własności fizycznych specjalnie przygotowanych warstw chemoczułych wpływa na warunki propagacji akustycznej fali powierzchniowej w układzie warstwowym: piezoelektryczny falowód — warstwa związku. W szczególności, w wyniku zmiany masy i przewodności elektrycznej warstwy chemoczułej, ulega zmianie prędkość propagacji fali akustycznej. Fala powierzchniowa jest niezwykle „czuła” na wszelkie zmiany własności powierzchni ośrodka, po którym się propaguje. W przypadku ośrodka piezoelektrycznego występują zmiany prędkości fali akustycznej spowodowane zmianą obciążenia masowego warstwą chemoczułą (wywołaną adsorpcją cząsteczek gazu) lub zmianami przewodności elektrycznej tej warstwy [14]. Teoretyczna [13] czułość oscylatora z akustyczną falą powierzchniową przy częstotliwości ok. 100 MHz wynosi ok. 17 Hz/ng/cm^2 , co dla powierzchni aktywnej czujnika 0.17 cm^2 daje minimalny poziom detekcji zmian masy 0.2 ng . Przy częstotliwości ok. 3 GHz czułość układu wynosi teoretycznie ok. $3 \cdot 10^{-15} \text{ g}$.

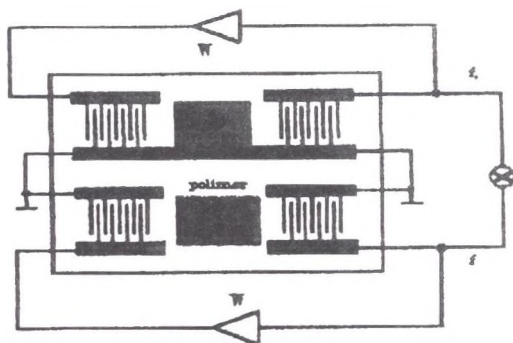
Przewiduje się szerokie zastosowania sensorów gazu, m.in. do:

- detekcji i analizy obecności par rozpuszczalników organicznych w atmosferze,
- monitoringu poziomu SO_x , CO, C_nH_n i innych gazów w atmosferze (ochrona środowiska naturalnego człowieka),
- analizy jakościowej i ilościowej gazów w przemyśle chemicznym,
- kontroli parametrów wentylacji pomieszczeń (np. górnictwo),
- zastosowań biomedycznych i chromatografii gazowej.

Akustyczna fala powierzchniowa (SAW) typu Rayleigha, z linią opóźniającą w pętli sprzężenia zwrotnego oscylatora może zostać wykorzystana jako czujnik gazu. Układ sensora wykonuje się na podłożu piezoelektrycznym, którego tor akustyczny zostaje pokryty odpowiednio selektywną cienką warstwą polimeru bądź związku makromolekularnego (np. ftalocyjaniną). Zjawiska sorpcji i adsorpcji powodują zmianę prędkości fazowej fali powierzchniowej, którą to zmianę obserwuje się jako przesunięcie częstotliwości drgań oscylatora. W celu kompensacji niepożądanego wpływu otoczenia, jak np. temperatury, ciśnienia, układ sensora składa się z dwóch torów akustycznych. W tym przypadku linia nie pokryta warstwą chemoczułą służy jako tor odniesienia.

Zasadniczą częścią układu pomiarowego jest różnicowy układ dwóch oscylatorów akustycznych przedstawiony na rys. 5.

Wzmacniacz wraz z akustyczną linią opóźniającą i przetwornikami fali powierzchniowej tworzy zamkniętą pętlę elektroakustycznego oscylatora. Warunkiem oscylacji w układzie jest wzmocnienie sygnału w pętli większe od 1 oraz by sygnał doprowadzony do wejścia wzmacniacza posiadał odpowiednią fazę.



Rys. 5. Układ oscylatorów akustycznych
Fig. 5. SAW dual delay — line oscillator system

Z analizy fazowych warunków pracy układu wynika, że częstotliwość różnicowa wynosi:

$$\Delta f = f - f_0 = \frac{2\pi n - \phi_e}{2\pi L} (v - v_0), \quad (2)$$

gdzie:

- $n = 1, 2, 3, \dots$ mod oscylacji,
- f — częstotliwość toru z warstwą MPc,
- f_0 — częstotliwość toru odniesienia,
- ϕ_e — przesunięcie fazowe w wzmacniaczu,
- v — prędkość fali akustycznej w torze z MPc,
- v_0 — prędkość fali akustycznej w torze odniesienia,
- L — długość toru akustycznego.

Względną zmianę częstotliwości różnicowej Δf w stosunku do częstotliwości toru odniesienia f_0 określa zależność:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta v}{v_0}, \quad (3)$$

gdzie:

$$\Delta v = v - v_0. \quad (4)$$

Z praktycznego punktu widzenia interesujące są dwa przypadki pokrycia toru aktywnego sensora:

1. nieprzewodząca izotropowa warstwa,
2. warstwa półprzewodząca.

3.1. Nieprzewodząca, bezstratna warstwa izotropowa

Korzystając z racunku zaburzeń, B. A. Auld [14] podał wyrażenie pozwalające określić zmianę prędkości fali Rayleigha spowodowanej obciążeniem masowym w wyniku nałożenia na piezoelektryczny falowód bardzo cienkiej (o grubości rzędu $0,01 \lambda_R$, gdzie λ_R – długość fali Rayleigha) warstwy izotropowej. Wprowadzając stałe k_x, k_y, k_z charakteryzujące anizotropię podłoża otrzymamy wyrażenie określające zmianę częstotliwości rezonatora spowodowaną nałożeniem takiej warstwy:

$$\Delta f = -f_0^2 h \left\{ \rho (k_x + k_y + k_z) + \frac{\mu}{v_R^2} \left[4k_x \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} + k_y \right] \right\}, \quad (5)$$

gdzie:

Δf — zmiana częstotliwości rezonatora spowodowana nałożeniem warstw,

h — grubość nałożonej warstwy,

f_0 — częstotliwość rezonatora niezaburzonego,

ρ — gęstość warstwy,

v_R — prędkość fali Rayleigha,

λ, μ — stałe Lamego warstwy.

Wskutek adsorpcji przez selektywną warstwę cząsteczek gazu z otaczającej atmosfery nastąpi niewielka zmiana gęstości warstwy $\delta\rho$. Zakładając brak zaburzenia stałych sprężystych λ i μ warstwy, zmiana częstotliwości Δf oznaczona przez $\delta(\Delta f)$ będzie wynosić:

$$\delta(\Delta f) = C_m f_0^2 h \delta(\rho), \quad (6)$$

gdzie: C_m — czułość warstwy dla oddziaływania masowego.

Wielkość sygnału wyjściowego z układu pomiarowego, w postaci częstotliwości różnicowej, jest więc proporcjonalna do koncentracji par lub gazów w otoczeniu aktywnej warstwy chemoczułej [15].

3.2. Warstwa półprzewodząca

Podczas propagacji fali powierzchniowej piezoelektryka pokrytego warstwą półprzewodzącą quasi-statyczny potencjał elektryczny stowarzyszony z tą falą będzie oddziaływał z nośnikami ładunku w tej warstwie. Składowa β zespolonej stałej propagacji dla fali powierzchniowej zależy od przewodności warstwy [16]:

$$\frac{\beta}{k_R} = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{K^2}{2} \frac{\sigma_s^2}{v_R^2 C_s^2 + \sigma_s^2}, \quad (7)$$

gdzie:

K — współczynnik sprzężenia elektromechanicznego podłoża,

$\sigma_s = \sigma h$, σ — przewodność warstwy, h — grubość warstwy,

$C_s = \epsilon_0 + \epsilon_k$ — pojemność na jednostkę powierzchni,

ϵ_0 , ϵ_k — przenikalność dielektryczna otoczenia i podłoża.

Przewodność σ_s jest związana z koncentracją p lub n oraz ruchliwością ładunków μ_p lub μ_n wyrażeniem:

$$\sigma_s = e\mu_p p \quad (\text{dla typu } p). \quad (8)$$

W wyniku oddziaływania warstwy z gazem zmianie ulega przewodność warstwy σ_s , co będzie widoczne jako przesunięcie częstotliwości Δf (przy zaniedbaniu efektu masowego, co jest w tym przypadku dopuszczalne [17]). Z (7) i (8) wygenerowana w warstwie koncentracja dziur lub elektronów w wyniku oddziaływania z gazem wyniesie:

$$p = \frac{v_R C_s}{e\mu_p h} \sqrt{\frac{\frac{2}{K_0} \frac{\Delta f}{f_0}}{1 - \frac{2}{K_0} \frac{\Delta f}{f_0}}} \quad \text{dla typu } „p”, \quad (9)$$

μ_p — ruchliwość dziur, e — ładunek elektronu.

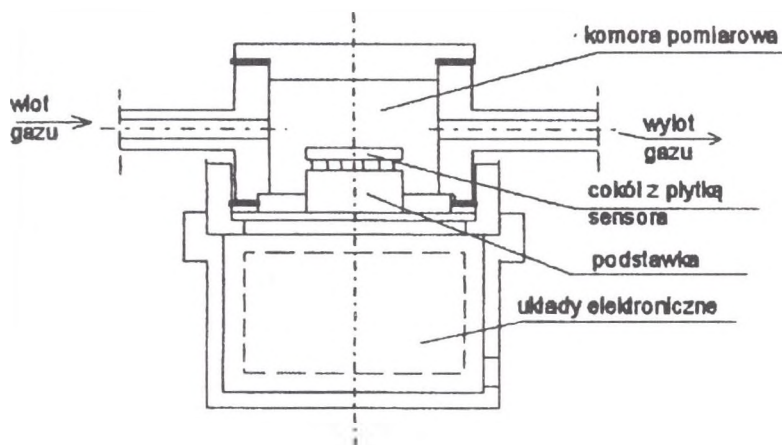
Podobne wyrażenie otrzymamy dla warstwy typu „n”.

Na podstawie pomiaru przesunięcia częstotliwości Δf można wyznaczyć koncentrację dziur lub elektronów wygenerowaną w warstwie.

3.3. Układ detekcji gazu

Komora pomiarowa wykonana jest w postaci cylindrycznego naczynia aluminiowego pokazanego na rys. 6. Zawiera ona przestrzeń pomiarową oraz pojemnik układu elektronicznego.

Płytkę sensora umieszczona jest w przestrzeni pomiarowej na 14-nóżkowym cokole typu *IZOLATOR PC14*, stosowanym do układów hybrydowych. Do komory pomiarowej doprowadzono gaz odniesienia i gaz oznaczany lub pary związku organicznego w odpowiedniej proporcji. Jako gaz odniesienia zastosowano azot lub powietrze.



Rys. 6. Przekrój komory pomiarowej

Fig. 6. Experimental system

3.4. Wyniki badań

Układ linii akustycznych fali Rayleigha (linii pomiarowej i odniesienia) wykonano na podłożu piezoelektrycznym niobianu litu LiNbO_3 o wymiarach $32 \times 22 \text{ mm}$. W układzie pomiarowym zastosowano stabilizację temperatury komory pomiarowej w zakresie $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Wąskopasmowe przetworniki międzypalczone miały po 19 par elektrod, o szerokości ok. $25 \mu\text{m}$ i aperturze 5 mm . Częstotliwość środkowa przetwornika wynosiła ok. 34 MHz . Odległość między przetwornikami w linii wynosiła ok. 14 mm . Długoczasowy (30 min) dryf temperaturowy aparatury wynosił 10 Hz .

Jako warstwę chemoczułą zastosowano makromolekularną warstwę metaloftalocyjaniny miedziowej. Związki metaloftalocyjaniny (MPc) [18], znane od początku obecnego wieku, dopiero od niedawna znalazły się w kręgu zainteresowań jako cienkie warstwy aktywne, umożliwiające selektywną detekcję par i gazów. Modyfikacja wewnętrznej struktury makrocząsteczki, polegająca na wymianie jonu metalu oraz podstawników w pierścieniach aromatycznych, umożliwia uzyskanie odmian metaloftalocyjanin o różnych właściwościach. Znanych jest obecnie ponad 70 odmian metaloftalocyjanin [19]. Wbudowany atom metalu w strukturę makrocząsteczki w istotny sposób wpływa na właściwości fizykochemiczne ftalocyjaniny. Z danych literaturowych wynika, że najczęściej badanymi kompleksami makromolekularnymi metaloftalocyjanin są ftalocyjanina miedziowa CuPc, ołowiowa PbPc i żelazowa FePc, a także bez metalu H_2Pc .

Tabela 1

Rodzaj par	Czułość S_h [Hz/ppm] $\times 10^{-3}$
Alkohol etylowy	1.7
Aceton	8.7
Chloroform	33.0
Benzen	44.0
Trójchloroetylen	99.1

Chemoczułą warstwę ftalocyjaniny miedziowej CuPc wytworzono metodą sublimacji w próżni w temperaturze ok. 730°C na podłożu z niobianu litu. Grubość warstwy wynosiła od ok. $0.27\ \mu\text{m}$ do ok. $0.8\ \mu\text{m}$.

3.4.1. Czułość warstwy sensorowej

Dla warstwy sensorowej o stałej grubości można zdefiniować jej czułość na oddziaływanie z parą rozpuszczalnika organicznego lub gazu. Mianowicie:

$$S_h = \frac{(\Delta f - \Delta f_0)_{max}}{C_0} \quad [\text{Hz/ppm}], \quad (10)$$

gdzie:

$(\Delta f - \Delta f_0)_{max}$ — maksymalna zmiana częstotliwości różnicowych torów akustycznych,

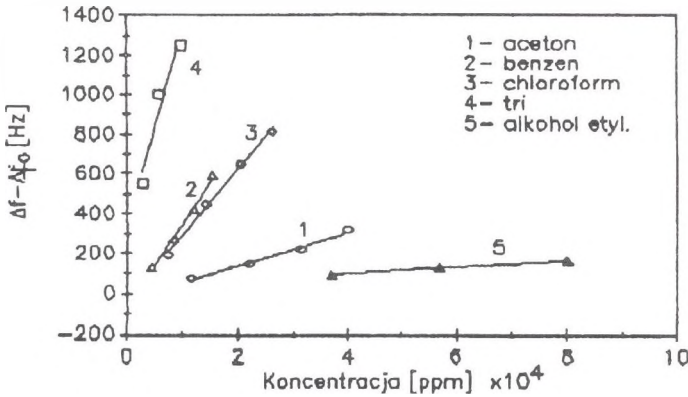
C_0 — koncentracja cząsteczek pary w gazie odniesienia.

Na rys. 7 przedstawiono zależność $(\Delta f - \Delta f_0)_{max}$ od koncentracji C_0 [ppm] badanych par. W tabeli 1 zamieszczono wyznaczone czułości S_h dla par badanych rozpuszczalników organicznych. Grubość warstwy CuPc wynosiła ok. $0.8\ \mu\text{m}$.

3.4.2. Czas odpowiedzi i czas regeneracji

Za czas odpowiedzi przyjęto czas, po którym odpowiedź $(\Delta f - \Delta f_0)$ układu z aktywną warstwą makromolekularną osiągnie 80% wartości maksymalnej przy danej koncentracji par lub gazu w jej otoczeniu. Analogicznie określono czas regeneracji jako czas, po którym odpowiedź układu zmniejsza się o 20% zaobserwowanej wartości maksymalnej.

Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych oddziaływania warstwy CuPc (o grubości ok. $0.8\ \mu\text{m}$) z wybraną grupą par związków organicznych wyznaczono czas odpowiedzi i regeneracji układu. Czasy te zależą od rodzaju substancji oddziaływającej i zawierają się w granicach od kilkadziesiątu do kilkuset sekund.



Rys. 7. Czulość CuPc na pary rozpuszczalników organicznych
 Fig. 7. Sensitivity of a CuPc layer on a various organic solvent vapours

3.4.3. Szybkość odpowiedzi i regeneracji warstwy

Dynamikę układu z warstwą aktywną dla danej koncentracji par lub gazów w jej otoczeniu oraz dla stałej grubości warstwy aktywnej określono następującym wyrażeniem:

$$S = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta F(t + \Delta t) - \Delta F(t)}{\Delta t}, \quad (11)$$

gdzie:

$$\Delta F(t) = \Delta f(t) - \Delta f_0(t). \quad (12)$$

S jest więc nachyleniem stycznej do funkcji ΔF . Analogicznie określono szybkość regeneracji warstwy aktywnej.

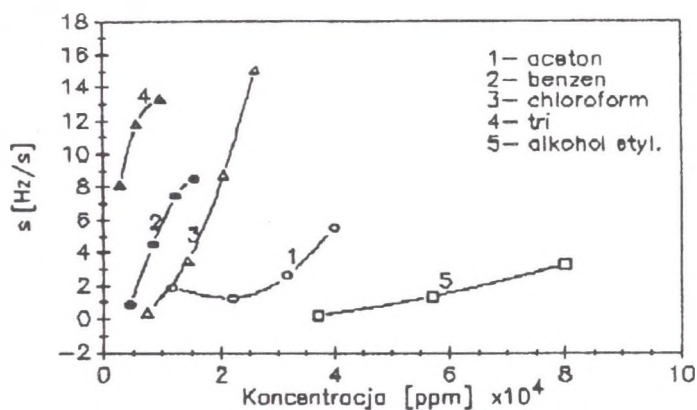
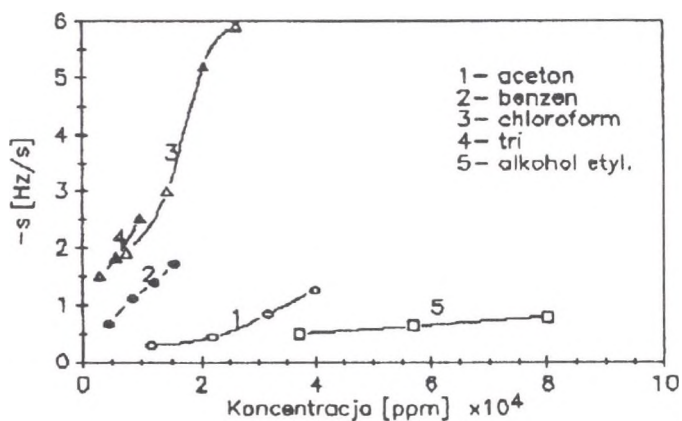
Styczną do wykresu funkcji ΔF wykreślono w punkcie, w którym wartość maksymalnej odpowiedzi maleje e -krotnie.

Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 8 i 9.

Niezwykle interesujące z praktycznego punktu widzenia są wyniki uzyskane dla dwutlenku azotu — gazu, którego poziom jest monitorowany przez służby ochrony powietrza. Badania wykonano dla trzech poziomów stężeń NO_2 w czystym powietrzu: 9, 13 oraz 40 ppm.

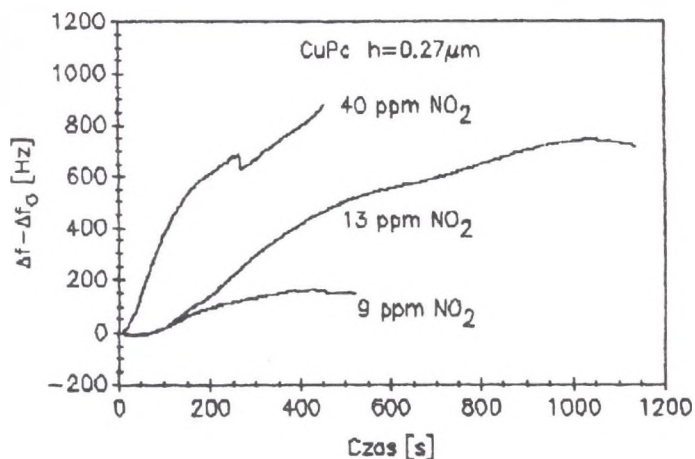
Na podstawie pomiaru przesunięcia częstotliwości można określić z (9) generowane w warstwie koncentracje dziur.

Wyznaczone wartości przedstawiono w tabeli 2. Obliczenia wykonano dla następujących danych: $v_R = 3488 \text{ m/s}$, pojemność $C_s = 460 \text{ pF/m}$, $\mu_p = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $h = 0.27 \text{ }\mu\text{m}$, $K^2 = 0.048$, $f_0 = 40 \text{ MHz}$.

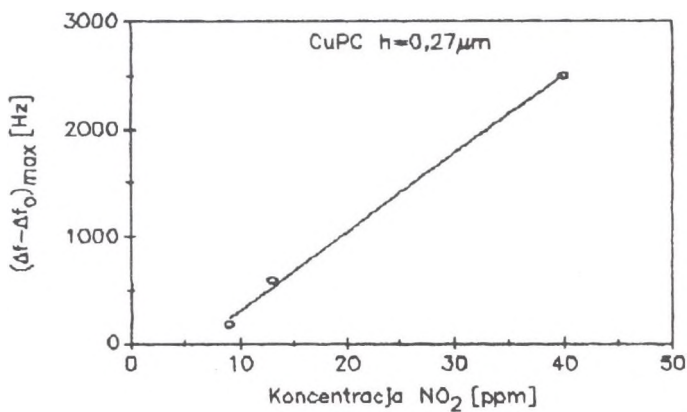
Rys. 8. Szybkość odpowiedzi S warstwy CuPcFig. 8. Response speed S of a CuPc layer

Rys. 9. Szybkość regeneracji warstwy CuPc

Fig. 9. CuPc layer regeneration speed



Rys. 10. Charakterystyki czasowe oddziaływania CuPC z NO_2
Fig. 10. Time characteristics of interaction CuPC with NO_2



Rys. 11. Maksimum odpowiedzi układu na NO_2
Fig. 11. The maximum response on NO_2

Tabela 2

Lp.	Koncentracja gazu <i>ppm</i>	$\Delta f - \Delta f_0$ <i>Hz</i>	Koncentracja nośników p $1/m^3 \times 10^{22}$
1.	9	150	0.47
2.	13	750	1.01
3.	40	2500	1.91

3.5. Wnioski

Propagacja SAW w wyniku nałożenia cienkiej warstwy nieprzewodzącej na powierzchnię kryształu zostaje zaburzona wskutek zmiany prędkości.

W przypadku warstwy nieprzewodzącej odpowiedź sensora, będąca zmianą częstotliwości różnicowej Δf , powstaje wskutek niewielkiej zmiany gęstości warstwy podczas adsorpcji gazu z otoczenia (wyrażenie (2)).

W przypadku warstwy półprzewodzącej (np. ftalocyjaniny) główną przyczyną przesunięcia częstotliwości generatora podczas oddziaływania z gazem są zmiany w przewodności elektrycznej warstwy (wyrażenie (3)).

Przyjmując ruchliwość nośników ładunku można określić koncentrację ładunków powstałych w warstwie wskutek oddziaływania z gazem.

Literatura

- [1] A. Opilski, *The Influence of surface states on the propagation of ultra- and hypersonic surface waves in semiconductor*, Zeszyty Nauk. Politech. Śląsk. Mat.-Fiz. **17** (1976).
- [2] A. Opilski, T. Pustelny, *New acoustic method of the Investigation of the fast surface States in Semiconductor*, Arch. Acoustic **2**, **10** (1985), 53–56.
- [3] T. Pustelny, Z. Kubik, *Investigation of Surface Potential of GaAs Surface by Means of Acoustic Effects*, Arch. Acoustic **19**, **2** (1994), 271–280.
- [4] A. Opilski, T. Pustelny, *Investigation concerning fast surface of semiconductors by means of acoustic methods*, Arch. Acoustic **14**, **3–4** (1989), 253–260.
- [5] T. Pustelny, B. Adamowicz, *Determination of Some Electronic and Optic Parameters Of GaP Surface by Means of Acoustoelectric and Photoelectric Method*, J. Tech. Physic **34** (1993), 299–309.

- [6] T. Pustelny, Z. Kubik, *Investigation of semiconductors surface by acoustoelectric method*, *Akustyka Molekularna i Kwantowa XIII* (1992), 105.
- [7] T. Pustelny, *Investigation of Surface Potential of Real GaP Surface Study by Transverse Acoustoelectric Method*, *13 ICA* (1989), 361–365.
- [8] A. Opilski, T. Pustelny, *Akustyczna metoda wyznaczania potencjału powierzchniowego w półprzewodnikach*, *Akustyka Molekularna i Kwantowa VIII* (1987), 47–55.
- [9] T. Pustelny, A. Opilski, *Badanie fosforu galu metodą efektu akustoelektrycznego poprzecznego*, *Akustyka Molekularna i Kwantowa 9* (1988), 73–81.
- [10] T. Pustelny, *The Investigation of the Electrical Surface Potential in GaAs by Using The Transverse Acoustoelectric Method*, *Akustyka Molekularna i Kwantowa* (1987), 78–85.
- [11] T. Pustelny, *Investigation of the Electrical Surface Potential in Semiconductor by Using Acoustic Method*, *Akustyka Molekularna i Kwantowa 8* (1987), 47.
- [12] T. Pustelny, B. Adamowicz, *Transverse acoustoelectric effect and surface photovoltage method in surface study of GaP and InP*, *Akustyka Molekularna i Kwantowa 14* (1993).
- [13] A. R. Katritzky, R. J. Offerman, *The Development of New Microsensor Coatings and a Short Survey of Microsensor Technology*, *Analytical Chemistry* vol. **21, 2** (1989).
- [14] B. A. Auld, *Acoustic Fields and Waves*, vol. **1**, John Wiley and Sons, New York 1973.
- [15] M. Urbańczyk, A. Opilski, W. Jakubik, J. Ranachowski, E. Adamczyk, J. Rzeszotarska, *Wykorzystanie akustycznych fal powierzchniowych do analizy gazów, aparatura i doświadczenia*, *Prace IPPT PAN* (złożone do druku 1994).
- [16] R. Adler, *Simple theory of acoustic amplification*, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **Su-18** (1971), 155–158.
- [17] A. J. Ricco, S. J. Martin, T. E. Zipperian, *SAW gas sensor based on film conductivity changes*, *Sensors and Actuators 8* (1985), 319–333.
- [18] A. Graja, *Niskowymiarowe przewodniki organiczne*, WNT, Fizyka dla Przemysłu, Warszawa 1989.

- [19] J. Simon, J. J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag 1985.
- [20] M. Urbańczyk, W. Jakubik, *An Influence of Vapours of Some Organic Compounds and Water on Acoustic Properties of Selected Polymers Layers*, Arch. Acoustics 1, 157 (1993).

Recenzent: Prof. dr hab. Jerzy Ranachowski

Wpłynęło do redakcji 12.01.1995 r.

Abstract

In the paper has been presented the application possibilities of the surface acoustic wave (SAW) in the investigations of the electrical and electronic properties of the semiconductor surface.

The possibility of the electrical and electronic surface semiconductor investigation by means of new surface acoustic wave method is described. The experimental results of the surface potential investigations as well as the live time of minority carriers determination in indium arsenide single crystal are presented. From acoustic measurements the strong influence of chemical and mechanical surface treatments upon the surface electrical parameters are observed.

The applications of the SAW systems for the detection of toxic gases and organic compound vapour in the atmosphere has been introduced as well. We have used a thin copper phthalocyanine layers as a sensitive films, made by the vacuum sublimation method.

We present also the theoretical results concerning the dual delay lines SAW sensor response determination. The mass loading and the electrical conductivity changes with gas or vapour concentration are the main effects responsible for the sensor response. We determined the charge concentration introduced into the overlay film by surrounding NO_2 molecules.

A linear dependence between the concentration of the NO_2 molecules in the pure air and the output signal has been observed.

For the investigated CuPc layer various sensitivities and various response and regeneration speeds were observed according to the concentration of an employed organic compound vapour. The greatest sensitivity was obtained for trichloroethylene — about 0.1 Hz/ppm.