

Исследование структуры поверхности слоев диоксида олова для газовых сенсоров атомно-силовой микроскопией

© М.В. Бестаев, Д.Ц. Димитров, А.Ю. Ильин*, В.А. Мошников, Ф. Трэгер*, Ф. Штиц*

Санкт-Петербургский электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

* Университет Касселя (кафедра физики),
Д-34182 Кассель, Германия

(Получена 11 ноября 1997 г. Принята к печати 5 декабря 1997 г.)

Представлены результаты исследования с помощью атомно-силовой микроскопии слоев диоксида олова в зависимости от условий легирования йодом и теллуром в процессе получения слоев методом термического вакуумного напыления олова с последующим его окислением. Приведены и обсуждаются данные атомно-силовой микроскопии слоев, изготовленных в различных технологических режимах. Показано, что введение легколетучих примесей в состав исходной шихты является эффективным способом модификации структуры поверхности слоев и изменения характера ее микрорельефа. Исследована и анализируется температурная зависимость чувствительности слоев к парам толуола.

Полупроводниковые сорбционные сенсоры на основе слоев диоксида олова SnO_2 обладают рядом достоинств и перспективны для разработки газоаналитической аппаратуры различного технического назначения [1]. Свойства слоев, прежде всего чувствительность и селективность по отношению к детектируемым газам, определяются технологическими процессами их получения и зависят от микроструктуры и топологии поверхности [2], отклонений от стехиометрии [3], вида и содержания легирующих примесей [4–6], эффектов на межзеренных границах, связанных с микросегрегацией примесей и выделением преципитатов второй фазы [7].

В настоящей работе представлены результаты исследований топологии поверхности и свойств слоев диоксида олова в зависимости от условий их легирования в процессе получения.

При получении слоев диоксида олова вначале методом термического вакуумного напыления формировали пленки металлического олова на подложках из керамики 22ХС, как описано в [8]. Пленки были однородными по толщине и имели зеркально-гладкую поверхность. Затем проводили их окисление при отжиге в два этапа. Низкотемпературный этап (6 ч при температуре 480 К) обеспечивал фазовые превращения по схеме $\text{Sn} \rightarrow \text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{SnO}_2$ (аморфный). Высокотемпературный этап (6 ÷ 30 ч при 725 К) необходим для формирования кристаллической структуры: SnO_2 (аморфный) \rightarrow SnO_2 (кристаллический). Окислительный отжиг осуществлялся в контролируемой атмосфере при парциальном давлении кислорода 0.10 ÷ 0.35 атм.

В качестве примесей использовались йод и теллур. Их источниками служили йодид олова SnI_2 и теллурид олова SnTe , которые в контролируемом содержании вводились в исходную шихту для напыления металлического олова. В присутствии примесей использовался режим взрывного напыления шихты.

Для исследования топологии поверхности слоев применялась атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяющая получать данные о микрорельефе в нанометровом диапазоне и обеспечивающая возможность испытаний образцов непосредственно на воздухе. Измерения проводились на растровом силовом микроскопе типа PSI-CP фирмы Park Scientific Instr. Регистрация информационного сигнала осуществлялась посредством отражения луча лазерного диода на координационно-чувствительный фотоприемник. При анализе результатов использовалось программное обеспечение фирмы PSI, обеспечивающее возможность снятия и обработки данных, проведение фильтрации и сглаживания, а также статистический анализ получаемых картин. Использовался режим *ex situ* АСМ. Изображения поверхности, снятые в различных участках разных образцов каждой из серий, имели идентичный характер, что свидетельствовало о достаточно хорошей воспроизводимости и повторяемости результатов.

Анализ совокупности данных АСМ показал, что введение легколетучих примесей в состав исходной шихты является эффективным способом управления структурой поверхности слоев.

Для слоев SnO_2 в отсутствие примесей характерна топология поверхности, показанная на рис. 1, а. На АСМ-изображении видны бугристые образования со сравнительно плавными очертаниями. Микрорельеф поверхности выражен относительно слабо. Рентгеновская дифрактометрия по методике [9] показала, что такие слои имеют гомогенный состав и обладают поликристаллической структурой.

Топология поверхности, типичная для слоев $\text{SnO}_2(\text{I})$, представлена на рис. 1, б. При введении йода в шихту вид поверхности изменяется и она становится более рыхлой. Микрорельеф выражен сильнее, чем в предыдущем случае. На АСМ-изображении наблюдаются многочисленные куполообразные выступы. Отмеченные изменения можно связать с эффектом самолегирова-

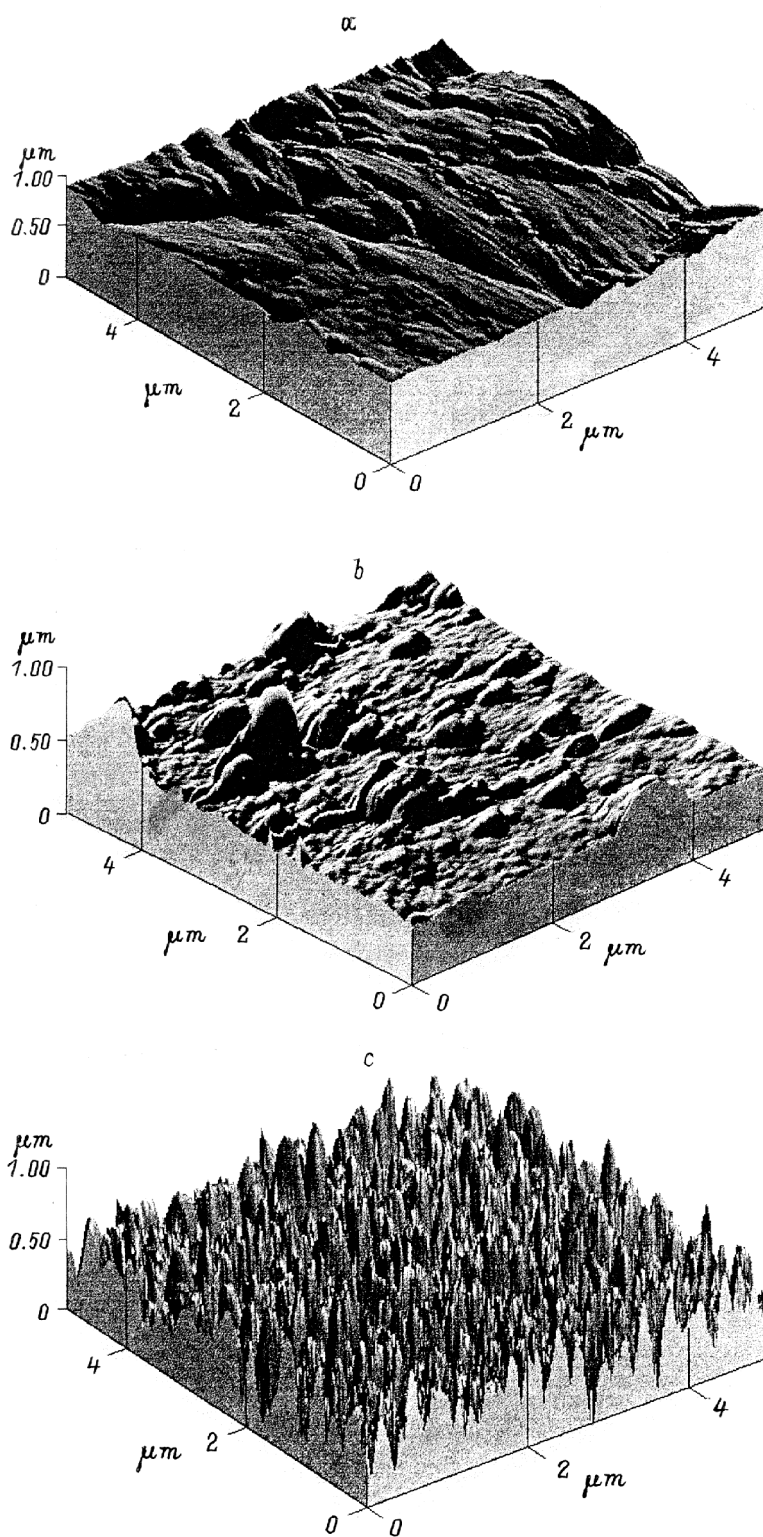


Рис. 1. Топология поверхности слоев SnO₂ (a), SnO₂(I) (b) и SnO₂(I, Te) (c).

ния при термической обработке соединений олова в йодидной среде [10]. Соответственно в наших условиях — при окислительном отжиге — возможна реакция $2\text{SnI}_2 \rightarrow \text{Sn} + \text{SnI}_4$. При этом возрастает содержание олова в материале, а легколетучие компоненты удаляются уже на этапе низкотемпературного окисления, что и приводит к разрыхлению поверхности. При уходе йодидов возможно образование пор, в том числе нанометрового диапазона, и формирование тонкой структуры микрорельефа.

Топология поверхности слоев $\text{SnO}_2\langle\text{I}, \text{Te}\rangle$ показана на рис. 1, с. Как видно, совместно введение йода и теллура приводит к существенной модификации структуры поверхности и коренному изменению характера ее микрорельефа. Поверхность оказывается сильно развитой. На АСМ-изображении видна система регулярных прилегающих вплотную друг к другу конусообразных выступов. Значительно возрастает площадь адсорбирующей поверхности. Статистический анализ АСМ-профилей на длине линейного интервала 4.34 мкм дает следующие значения характеристических параметров микрорельефа: среднеквадратичное отклонение высоты $R_{\text{rms}} = 399 \text{ \AA}$; средний размер шероховатости $R_{\text{ave}} = 239 \text{ \AA}$; средняя высота 0.216 мкм; медиана распределения по высоте 0.219 мкм.

Данные АСМ по слоям $\text{SnO}_2\langle\text{I}, \text{Te}\rangle$ интересно, на наш взгляд, сопоставить с результатами их исследования методом внутреннего трения [1]. Трактовка этих результатов свидетельствует о наличии в образцах на стадиях напыления пленки олова и низкотемпературного отжига связей теллура, характерных для теллурида олова. Учитывая это положение при интерпретации особенностей наблюдаемого микрорельефа, можно предположить, что микровключения SnTe и их агломераты, распределенные в приповерхностной части пленки, оказывая влияние на процесс окисления, замедляют его протекание в местах своего нахождения, в то время как на остальных участках происходит свободное образование слоя окисла и его преимущественное прораствление вверх.

При испытаниях слоев диоксида олова в сенсорах для детектирования паров органических растворителей установлено, что введение легколетучих примесей, иницируя процесс модификации поверхности и оказывая влияние на ее адсорбционную способность, приводит к изменению свойств слоев. Температурная зависимость чувствительности, выраженной через относительное изменение сопротивления образца ($\Delta R/R$) под воздействием паров толуола в концентрации $C_t = 60 \text{ мг/м}^3$, для слоев SnO_2 и $\text{SnO}_2\langle\text{I}, \text{Te}\rangle$ представлена на рис. 2. Как видно, слой $\text{SnO}_2\langle\text{I}, \text{Te}\rangle$ имеет более высокую чувствительность. Ее максимальное значение достигается при оптимальной рабочей температуре $T \approx 700 \text{ К}$ и составляет $\sim 65\%$. Увеличение чувствительности связано, по нашему мнению, в первую очередь с ростом общего количества адсорбционных центров из-за возрастания площади адсорбента и вследствие формирования тонкой структуры микрорельефа. Определенную роль могут

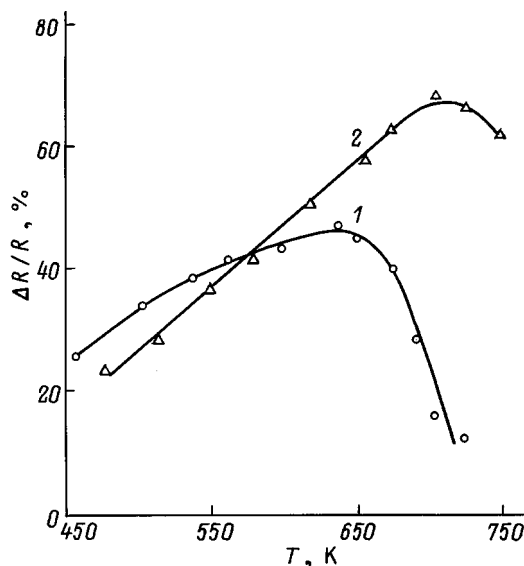


Рис. 2. Температурная зависимость чувствительности при воздействии паров толуола для слоев SnO_2 (1) и $\text{SnO}_2\langle\text{I}, \text{Te}\rangle$ (2).

играть также эффекты на межзеренных границах. На этапе высокотемпературного отжига происходит выделение теллура на поверхности зерен в виде преципитатов второй фазы [11]. Их присутствие может приводить к локальным изменениям потенциала поверхности на глубину дебаевской длины экранирования, усиливающим (за счет дополнительной поляризуемости) взаимодействие полярных молекул толуола с кислородом в виде O_2^- и O^- , адсорбированным диоксидом олова. Следует отметить, что для слоев $\text{SnO}_2\langle\text{I}, \text{Te}\rangle$ наблюдается возрастание температуры, отвечающей максимуму чувствительности и, соответственно, имеет место смещение кривой десорбции в область более высоких температур. Это, в согласии с представлениями о роли выделений теллура, свидетельствует об увеличении относительной доли адсорбционных центров, обладающих большей энергией связи с поверхностью.

Существенно, что вариация значений чувствительности зависит от технологических режимов получения слоев и оказывается не одинаковой для разных газов. Это обстоятельство обеспечивает возможность повышения селективности сенсорных устройств на основе диоксида олова за счет использования активных слоев с различными газочувствительными свойствами. При этом выделение информации о содержании каждого из газов в анализируемой смеси (например, CO /толуол) может быть обеспечено схемным путем.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что введение легколетучих примесей в состав исходной шихты при получении слоев диоксида олова является эффективным способом модификации структуры поверхности и может быть использовано для целенаправленного изменения газочувствительных свойств слоев для газовых сенсоров.

Список литературы

- [1] D. Kohl. *Sensor and Actuators*, **18**, 71 (1989).
- [2] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [3] Д.Е. Дышель. *Неорг. матер.* **32**, № 1, 59 (1996).
- [4] C.S. Rastomjee, R.S. Dale, R.J. Schaffer, F.H. Jones, R.G. Egdell, G.C. Georgiadis, M.J. Lee, T.J. Tate, L.L. Cao. *Thin Sol. Films*, **279**, 98 (1996).
- [5] A.S. Bakin, M.V. Bestaev, D.Tz. Dimitrov, V.A. Moshnikov, Yu.M. Tairov. *Thin Sol. Films*, **296**, 168 (1997).
- [6] Б.А. Акимов, А.В. Албул, А.М. Гаськов, В.Ю. Ильин, М. Лабо, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова. *ФТП*, **31**, 400 (1997).
- [7] R.S. Morrison. *Sensor and Actuators*, **12**, 425 (1987).
- [8] Е.В. Андреева, А.Б. Зильберман, А.В. Махин, В.А. Мошников, Д.А. Яськов. *ФТП*, **1**, 1095 (1993).
- [9] Н.И. Долотов, А.Б. Зильберман, А.В. Махин, В.А. Мошников, Д.А. Яськов. *Неорг. матер.*, **30**, № 1, 83 (1994).
- [10] R. Assenov, V.A. Moshnikov, D.A. Yaskov. *Cryst. Res. Techn.*, **21**, N 12, 1549 (1986).
- [11] Ю.Н. Андреев, М.В. Бестаев, Д.Ц. Димитров, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Н.П. Ярославцев. *ФТП*, **7**, 841 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of surface structure of tin dioxide layers for gas sensors by the atomic-force microscopy

M.V. Bestaev, D.Tz. Dimitrov, A.Yu. Iline*,
V.A. Moshnikov, F. Träger*, F. Steitz*

St. Petersburg Electrical Engineering University,
197376 St. Petersburg, Russia

* Fachbereich Physik, Universität Kassel,
D-34182 Kassel, Germany

Abstract The tin dioxide layers were prepared by oxidation of tin films deposited by the thermal vacuum evaporation method. Iodine and tellurium during the obtaining process doped those layers. The data of atomic-force microscopy of tin dioxide layers, which were formed under different technique regimes, are being discussed. It is established that the modification of surface and changing of its micropattern type can be reached by the adding of volatile impurities into initial material. The layer sensitivity temperature dependence on toluene vapors was studied.