

## ИССЛЕДОВАНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ, МОРФОЛОГИИ, ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Л. Н. Залюбинская \ В. Н. Курков \ Л.А. Нигрецкая<sup>1</sup>, В. А. Смынтына \ Дж. Паделетти<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

<sup>2</sup> Институт химии материалов Национального Центра исследований Италии, Рим

Исследована адсорбционная чувствительность сенсоров CdS, сформированных на пленках с разным элементным составом фаз 1:3, 1:1, 3:1. Методом Atomic Force Microscopy (AFM) исследовались морфология и шероховатость указанных пленок. Установлена связь между элементным составом, развитостью поверхности и адсорбционной чувствительностью этих пленок.

Показано, что адсорбционно-чувствительные элементы на пленках CdS перспективны для мониторинга окружающей среды.

### Введение

Задачи по обеспечению экологической безопасности населения не могут быть решены без средств надежного оперативного контроля за состоянием окружающей среды. Самым распространенным и опасным загрязнителем атмосферы является сернистый ангидрид. Это обстоятельство необходимо учитывать при создании элементной базы для мониторинга атмосферы. Наиболее полно современным требованиям оперативного контроля за состоянием атмосферы удовлетворяют полупроводниковые адсорбционно-чувствительные элементы (АЧЭ) для газового анализа, обладающие высокой чувствительностью к различным типам газов.

### Методика эксперимента

АЧЭ были получены методом электрогидродинамического распыления жидкости с соотношением Cd:S в исходном растворе— 1:3,1:1,3:1 [1]. Исследования адсорбционной чувствительности этих

пленок различной толщины к сернистому ангидриду были проведены в атмосфере воздуха и инертного газа (аргона). Состояние поверхности исследуемых пленок оценивалось методом Atomic Force Microscopy (AFM) Приведенные в таблице значения шероховатости поверхности пленок CdS с различным содержанием компонент Cd и S в исходном растворе для напыления этих пленок, получены в результате автоматической обработки снимков поверхности этих пленок в масштабе 1 см<sup>2</sup> соответствует 10 нм<sup>2</sup> поверхности исследуемой пленки (масштаб 1:10) и снимков в масштабе 1 см<sup>2</sup>—1 нм<sup>2</sup> поверхности исследуемой пленки (масштаб 1:1).

### Результаты и их обсуждение

Известно [2], что эффективность работы АЧЭ во многом определяется отношением площади его поверхности к объему, т. е. степенью дисперсности, а также шероховатостью. Однако проведенные методом AFM исследования шероховатости поверхности пленок CdS с различными соотношениями Cd:S не позволяют сделать однозначное заключение об оптимальном соотношении между компонентами Cd и S для обеспечения надежного и оперативного контроля за состоянием атмосферы, содержащей SO<sub>2</sub>.

На рис. 1 приведены изображения, полученные методом AFM поверхностей пленок CdS с соотношением Cd:S = 1:3, 1:1, 3:1 (столбцы) и различными временами распыления жидкости, т. е. различающиеся по толщине (строки). Наиболее развитой на этих снимках выглядит поверхность пленки с Cd:S = 1:1. Как и следовало ожидать именно такие пленки проявили наибольшую адсорбционную чувствительность (они же проявили максимальную чувствительность к SO<sub>2</sub>). Под чув-

Таблица

Влияние соотношения Cd и S в растворе для напыления и времени напыления на шероховатость получаемых пленок CdS

| Время напыления, с | Масштаб | Соотношение Cd:S |        |        |
|--------------------|---------|------------------|--------|--------|
|                    |         | 1:3              | 1:1    | 3:1    |
| 30                 | 1:10    | 130,81           | 166,78 | 162,00 |
|                    | 1:1     | 4,076            | 6,968  | 3,624  |
| 60                 | 1:10    | 172,49           | 231,63 | 202,11 |
|                    | 1:1     | 19,08            | 52,76  | 17,58  |
| 180                | 10      | 172,75           | 580,00 | 245,84 |
|                    | 1       | 23,61            | 72,65  | 44,12  |

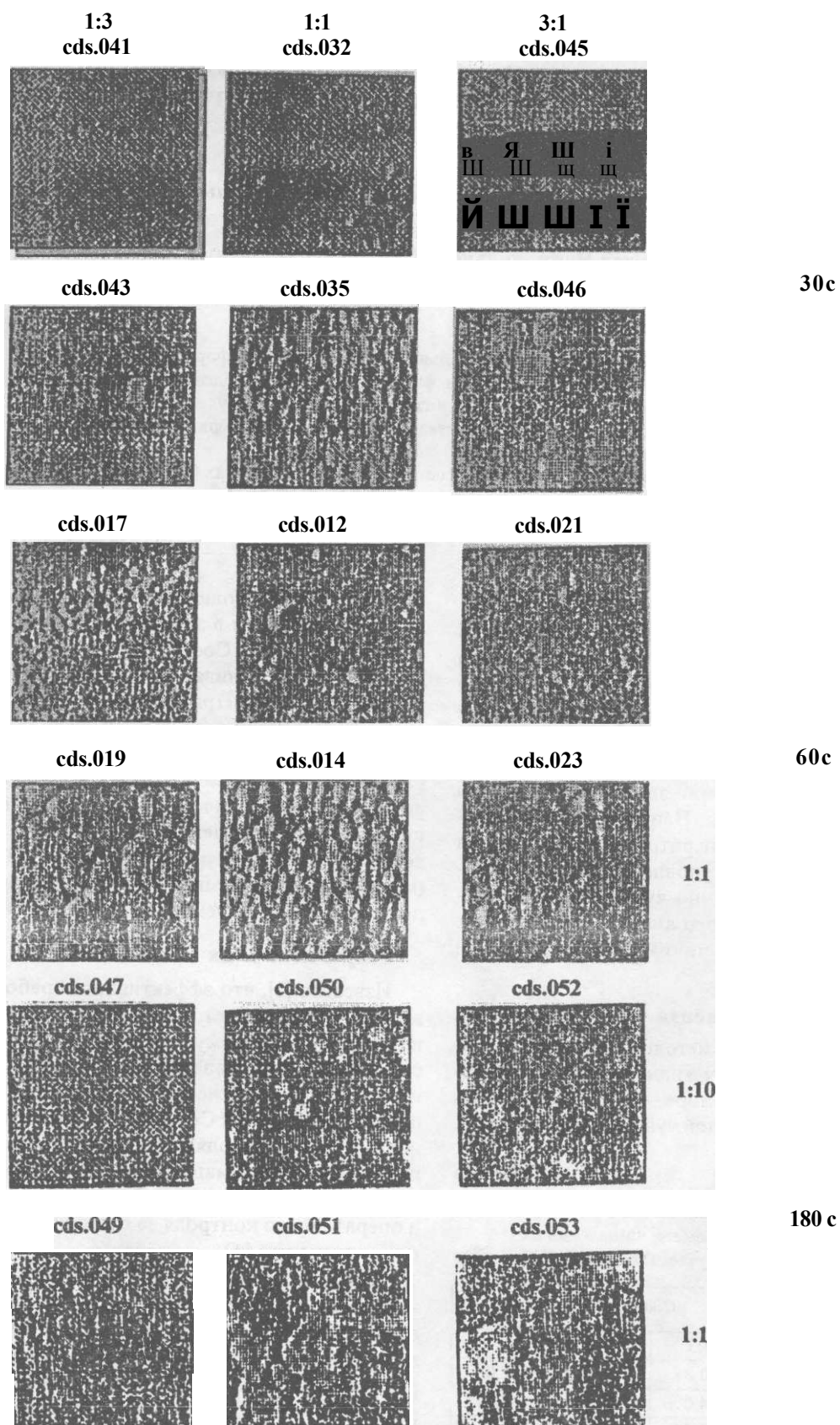


Рис. 1. Результаты AFM исследований поверхности пленок CdS, отличающихся элементарным составом: 1:3 (041, 043, 017, 019, 047, 049); 1:1 (032, 0,35, 012, 014, 050, 051); 3:1 (045, 046, 021, 023, 052, 053).

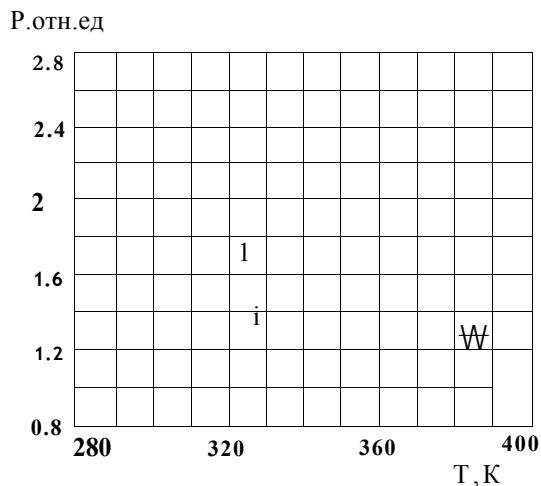
ствительностью понимается отношение проводимости пленки в десорбированном состоянии к проводимости в адсорбированном состоянии. Исходя из того, что в естественных условиях АЧЭ для регистрации  $\text{SO}_2$  работают в кислородосодержащей среде, исследования их свойств проводились в атмосфере воздуха и аргона. Поскольку кислород и сернистый ангидрид являются газами акцепторного типа, то необходимо создать рабочие условия, позволяющие дифференцировать вклад в адсорбцию каждого из конкурентов. Хотя оба газа, адсорбируясь на поверхности пленки CdS, приводят к уменьшению проводимости, механизмы сорбции у них могут быть различны.

В работе [3] методом масс-спектрометрического анализа при исследовании термодесорбции кислорода с поверхности тонкопленочных слоев CdS обнаружено наличие двух фаз десорбции кислорода: низкотемпературной (300—360 К) с энергией активации 0,9 эВ и высокотемпературной (360—450 К) с энергией активации 1,3 эВ. Как следует из [3] в низкотемпературной области кислород хемосорбируется в молекулярной форме, а при  $T > 360$  К появляется атомарная форма.

Сернистый ангидрид отличается большой термической стойкостью. Диссоциация его не наблюдается даже при 1770 К. Это позволяет предположить, что  $\text{SO}_2$  адсорбируется на поверхности пленок CdS в молекулярной форме. Большой размер молекул не позволяет им проникнуть вглубь пленки по межкристаллическим прослойкам и адсорбция происходит в основном на свободной поверхности пленок. Следовательно, максимальную чувствительность к  $\text{SO}_2$  должны проявлять пленки с максимально развитой (шероховатой) поверхностью.

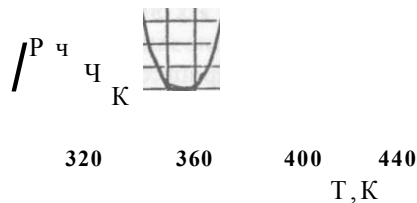
На рис. 2 (а, б, в) представлены температурные зависимости чувствительности пленок CdS к  $\text{SO}_2$  на воздухе (кривые 1а, 1б, 1с) и в аргоне (кривые 2а, 2б, 2с). Концентрация  $\text{SO}_2$  в обоих случаях 15 ррш, что примерно в  $10^5$  раз меньше, чем концентрация свободного кислорода в атмосфере. Из рис. 2 (а, б, в) следует, что во всей исследуемой области температур АЧЭ обладает значительной чувствительностью к кислороду. Причем максимальное ее значение для пленок CdS (1:1 и 3:1) достигалось при 393 К, а для пленок CdS (1:3) при 373 К. При более высоких температурах пленки оказывались нечувствительными к кислороду. Максимальную чувствительность к кислороду проявили пленки CdS (1:1), чего и следовало ожидать из соображений о развитости поверхности. Хотя, как уже отмечалось, это не однозначный фактор, т. к. адсорбционная чувствительность кроме шероховатости зависит от приповерхностного изгиба зон и концентрации центров адсорбции.

Адсорбционная чувствительность пленок CdS к  $\text{SO}_2$  была ниже, чем к кислороду и достигала максимума при температуре 323 К для всех рассмот-



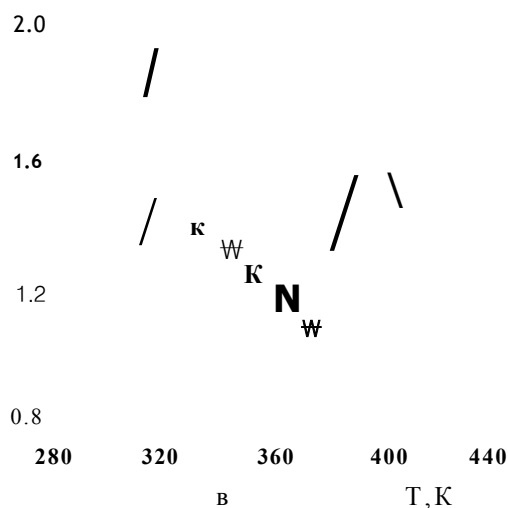
а

р.отн.ед



б

р.отн.ед.



в

Рис. 2. Температурная зависимость чувствительности пленок CdS к  $\text{SO}_2$ : а — Cd:S = 1:3; б — Cd:S = 1:1; в — Cd:S = 3:1; кривые 1 — в атмосфере воздуха с  $\text{SO}_2$ ; кривые 2 — в атмосфере аргона с  $\text{SO}_2$ .

ренных пленок как на воздухе (кривые 1), так и в аргоне (кривые 2). Максимальную чувствительность по отношению к  $\text{SO}_2$ , как и по отношению к кислороду, проявили пленки  $\text{CdS}$  (1:1).

Сравнение результатов измерений адсорбционной чувствительности, проведенных в аргоне и на воздухе указывают, что при температурах 350—400 К адсорбционная чувствительность обусловлена взаимодействием АЧЭ с кислородом. Влияние кислорода велико при более низких температурах. Однако, четко выраженный максимум при 323 К обеспечивает достаточную селективность АЧЭ на пленках  $\text{CdS}$  по отношению к  $\text{SO}_2$ .

Интересно повели себя в атмосфере  $\text{SO}_2$  пленки  $\text{CdS}$  (3:1). При температуре 350 К их проводимость снизилась до нуля, а затем начала возрастать, т. е.  $\text{SO}_2$  стал оказывать на них донорское воздействие (кривая 2с). Возможно, это обусловлено смещением уровня Ферми ниже уровня, соответствующего энергетической глубине залегания (ЕJ хемосорбированной молекулы  $\text{SO}_2$ , что приводит к изменению равновесного состояния между различными формами хемосорбции [2]. Это представляется весьма вероятным для образцов с избыточным содержанием металла, т. к. известно, что избыточный Cd, локализуясь в междоузлиях создает уровни донорного типа. Их высокая концентрация обеспечивает изменение закономерности протекания адсорбционных процессов в пленках  $\text{CdS}$  (3:1). Зная температуру и величину темнового тока, при которой происходит переход от акцепторного влияния на проводимость  $\text{CdS}$  к донорскому, можно оценить величину  $E_a$ . В нашем случае  $E_a \ll 0,47$  эВ. Полученное значение находится в хорошем согласии с результатами работы [3]. Следует отметить, что приложенные напряжение не влияло на особенности температурной зависимости адсорбционной чувствительности  $R(T)$ , т. е. решающее влияние на процессы адсорбции и десорбции оказывает температурный режим.

Сравнение зависимостей  $R(T)$  измеренных для АЧЭ различного стехиометрического состава, показывает, что увеличение концентрации серы приводит к понижению чувствительности во всем температурном диапазоне, как для кислорода, так и для сернистого ангидрида (рис. 2а, б, в).

Все приведенные выше сведения по исследованию зависимости  $R(T)$  относились к пленкам одинаковой толщины  $\sim 10^{-5}$  см (время напыления 60 с). Известно [2], что характеристики АЧЭ существенно зависят от толщины. Действительно, на расстояниях, превышающих дебаевскую длину экранирования ( $\lambda$ ), влияние поверхностного заряда перестает существенно влиять на закономерности токопереноса в АЧЭ. Толщина пленки АЧЭ, превышающая  $\lambda$ , обладает малым по сравнению с поверхностью удельным сопротивлением, а объем пленки выполняет в этом случае роль шунта, снижая чувствительность пленки к анализируемому газу. Если

уменьшить толщину полупроводниковой пленки до размеров порядка дебаевской длины экранирования, то на количестве поверхностных уровней это не отразится, а количество объемных — снизится. Такое уменьшения толщины пленок увеличит соотношение поверхностных и объемных центров адсорбции, что приведет к повышению чувствительности АЧЭ. Однако, одновременно с этим значительное уменьшение толщины может стимулировать снижение чувствительности из-за усиления роли уровней, принадлежащих поверхности пленки, прилегающей к подложке и из-за слабой шероховатости самой пленки, что можно увидеть в таблице для  $t_{\text{распыления}} = 30$  с.

В таблице приведены сведения о качестве поверхности пленок  $\text{CdS}$ , отличающихся стехиометрией и временем напыления. Наименее чувствительными оказались самые тонкие пленки ( $\sim 10^{-6}$  см). Оптимальными характеристиками для использования в качестве АЧЭ обладали пленки с толщинами  $\sim 10^{-5}$  см ( $t_{\text{распыления}} = 60$  с), что соответствует  $\lambda$  для  $\text{CdS}$ . Более толстые пленки ( $t_{\text{распыления}} = 180$  с) проявляли чувствительность к кислороду почти такую же, как и более тонкие пленки  $\text{CdS}$ , но на  $\text{SO}_2$  они откликались значительно слабее, чем пленки с толщиной  $\sim 10^{-5}$  см. Различие в поведении по отношению к кислороду и сернистому газу, по-видимому, обусловлено различными механизмами их сорбции, на что уже указывалось выше.

В области комнатных температур кислород хемосорбируется на поверхности пленки в молекулярной форме. С ростом температуры определяющим становится процесс диссоциации молекул кислорода на атомы с последующей диффузией их вглубь пленки. Таким образом, чувствительность АЧЭ по отношению к кислороду контролируется не только процессами происходящими в приповерхностном слое порядка дебаевской длины экранирования, но и в объеме, куда диффундируют атомы адсорбата. Сернистый ангидрид же адсорбируется в молекулярной форме на поверхности пленки  $\text{CdS}$ . В этом случае слой толщиной более  $10^6$  см шунтирует поверхность, уменьшая чувствительность АЧЭ на пленках  $\text{CdS}$ .

### Заключение

На основании приведенных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

— АЧЭ на пленках  $\text{CdS}$  являются перспективными для мониторинга окружающей среды;

— Степень шероховатости является важным, но не всегда определяющим фактором для получения высокочувствительных АЧЭ;

— В зависимости от температурного диапазон на АЧЭ на основе пленок  $\text{CdS}$  могут обеспечить селективность по отношению к  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_2$ ;

— Повысив рабочую температуру выше 350 К можно исключить влияние кислорода на чувстви-

тельность, которая в этом случае будет полностью определяться донорным воздействием  $\text{S0}_2$ ;

— Оптимальное соотношение  $\text{Cd:S} = 1:1$  обеспечивает эффективное преобразование неэлектрического сигнала в электрический в АЧЭ на основе пленок  $\text{CdS}$ ;

— Толщина пленок существенно влияет на адсорбционную чувствительность. Для датчиков на  $\text{S0}_2$  толщина должна быть  $\gg \lambda$ , а для кислорода может несколько превосходить  $\lambda$ .

### Литература

1. А. с. 890907 (СССР). Способ получения фоточувствительных пленок сульфида кадмия (А. Комчаков, С. Контуш, В. Сердюк, А. Турецкий, Г. Чемересюк). — Оубл. БИ, 1983. — № 36. — С. 242.
2. Смытына В. А. Электрофизические, фотоэлектрические и электронно-молекулярные явления, стимулированные хемосорбционно-диффузионными процессами на границах полупроводниковых поликристаллических пленок селенида и сульфида кадмия. Дисс... докт. физ-мат. наук. — Одесса: ОГУ, 1990. — 492 с.
3. Голованов В. В. Поверхностная структура и морфология тонких пленок  $\text{CdS}$ , осажденных методом ЭГДРЖ // Фотозлектроника — 1998. — № 7. — С. 83—87.