

УДК 541.183:621.315.592.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ СИСТЕМ $\text{InP}-\text{CdV}^{\text{VI}}$

© 2021 г. И. А. Кировская^а, *, А. О. Эккерт^а, Е. В. Миронова^а, Р. В. Эккерт^а, И. Ю. Уманский^а

^аОмский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия

*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 23.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Представлены сравнительные результаты синтеза, рентгенографических, КР-спектроскопических, электронно-микроскопических исследований, определения кислотности поверхностей ($\text{pH}_{\text{изо}}$) твердых растворов систем $\text{InP}-\text{CdS}$, $\text{InP}-\text{CdTe}$, отличающихся вторыми бинарными компонентами (CdS , CdTe) и при этом включающими общий элемент (Cd). Показано образование в обеих системах твердых растворов замещения с кубической структурой сфалерита. Их Поверхности имеют слабобазисный характер при большей степени кислотности поверхностей твердых растворов системы $\text{InP}-\text{CdTe}$. С изменением составов систем изученные свойства изменяются как плавно (параметры решеток, межплоскостные расстояния) так и экстремально (рентгеновская плотность, среднее число частиц, $\text{pH}_{\text{изо}}$). Обнаружена общность систем в корреляциях между зависимостями $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdS}})$, $\rho_r = f(x_{\text{CdS}})$ и $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdTe}})$, $\rho_r = f(x_{\text{CdTe}})$. Отмеченная общность и различие систем объяснены преимущественным, но неодинаковым влиянием на свойства твердых растворов вторых бинарных компонентов (CdS , CdTe) и “поведением” общего элемента (Cd). На основе корреляций между построенными диаграммами свойство–состав предложен способ ориентировочного, более облегченного поиска новых материалов для изготовления сенсоров.

Ключевые слова: адсорбенты-твердые растворы, физико-химические свойства, закономерности, корреляции, новые материалы для сенсоров.

DOI: 10.31857/S1028096021020072

ВВЕДЕНИЕ

Объекты исследований в данной работе представляли собой многокомпонентные алмазоподобные полупроводники – твердые растворы систем $\text{InP}-\text{CdS}$, $\text{InP}-\text{CdTe}$. В таких системах, как относящихся к новому типу гетеровалентного замещения, и катионо-, и анионообразователи, обладающие неодинаковой валентностью, находятся в разных группах периодической системы. Соответственно, В отличие от изовалентных твердых растворов, в них атомы – заместители в решетке основного вещества ведут себя как электрически активные примеси, что приводит к легированию основного вещества, возможному изменению кристаллической решетки и в результате – к изменению физических и физико-химических свойств твердых растворов. Поэтому с изменением их состава логично ожидать проявления в изменениях свойств как статистического, так и экстремального фактора. Последний особо интересен с точки зрения поиска новых перспективных материалов для современной техники, включая нано-, сенсорную технику, гетерогенный катализ.

Для прогнозируемого выбора такого рода систем полезно их сравнительное рассмотрение, что было предусмотрено в данной работе. При предварительном, внешнем рассмотрении Выбранные системы отличаются вторыми бинарными компонентами (CdS , CdTe) и при этом включают общий элемент (Cd).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 0.93, 0.95, 0.97$), $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 0.09, 0.12, 0.16, 0.18$) использовали метод изотермической диффузии исходных бинарных соединений (InP и CdS , InP и CdTe), модернизированный с учетом их физических и физико-химических свойств, в предварительно обоснованных режимах, по специальным программам температурного нагрева [1, 2]. Интенсификации процесса синтеза твердых растворов способствовала механическая активация на его начальном этапе. Аттестовали Твердые растворы по результатам рентгеногра-

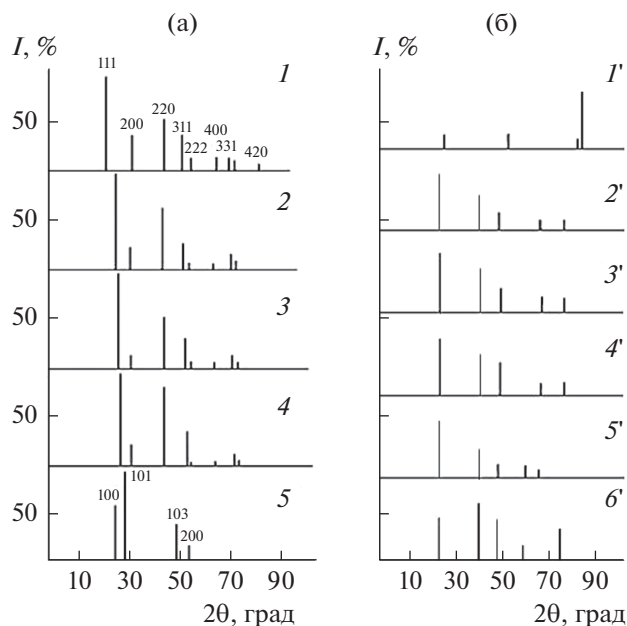


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы компонентов систем InP–CdS (а) и InP–CdTe (б): 1, 1' – InP; 2 – (InP)_{0,97}(CdS)_{0,03}; 3 – (InP)_{0,95}(CdS)_{0,05}; 4 – (InP)_{0,93}(CdS)_{0,07}; 5 – (CdS); 2' – (InP)_{0,18}(CdTe)_{0,82}; 3' – (InP)_{0,16}(CdTe)_{0,84}; 4' – (InP)_{0,12}(CdTe)_{0,88}; 5' – (InP)_{0,09}(CdTe)_{0,91}; 6' – CdTe.

фических, электронно-микроскопических и КР-спектроскопических исследований.

Для проведения исследований твердые растворы и бинарные компоненты использовали в форме тонкодисперсных порошков ($S_{уд} = 0.34\text{--}1.2 \text{ м}^2/\text{г}$) и тонких пленок ($d = 20\text{--}100 \text{ нм}$). Пленки готовили дискретным термическим напылением в вакууме на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [3, 4].

Рентгенографические исследования осуществляли на приборах Advance D8 Power X-ray фирмы BRUKER AXS ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.154056 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$) с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе и ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.154178$ и 0.139217 нм , $T = 293 \text{ К}$) по методике съемок в области дальних углов [5–7]. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300 [8]. Спектры КР регистрировали на фурье-спектрометре RFS-100 с разрешением 1 см^{-1} [9].

О поверхностных (кислотно-основных) свойствах судили по значениям водородного показателя изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{изо}$), которые определяли методом гидролитической адсорбции [10]. При этом Находили pH среды, в которой адсорбент-амфолит отщепляет равные

(незначительные) количества ионов H^+ и OH^- . Роль адсорбентов-амфолитов выполняли полупроводники-компоненты систем InP–CdS, InP–CdTe с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel и Origin.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенографических исследований (рис. 1, 2) позволили доказать образование в системах InP–CdS, InP–CdTe (при заданных составах) твердых растворов замещения, определить их структуру, установить преобладание статистического фактора при их образовании с некоторым вкладом экстремального. Обратимся к рентгенограммам (рис. 1). Отмечаем: линии, отвечающие образующимся твердым растворам замещения, сдвинуты относительно линий исходных бинарных соединений (InP и CdS, InP и CdTe) при постоянном их числе; отсутствуют дополнительные линии, отвечающие непрореагировавшим бинарным соединениям, размытость основных линий (что свидетельствует о полном завершении процесса синтеза и дополнительно – об образовании твердых растворов). Положение и распределение по интенсивностям основных линий указывают на кубическую структуру сфалерита у всех компонентов систем (InP, CdS, CdTe, $(\text{InP})_x(\text{CdS})_{1-x}$, $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$).

Однозначно образование в изучаемых системах твердых растворов замещения доказывает плавные, близкие к линейной зависимости от составов, рассчитанных на основе рентгенограмм значений параметра (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) кристаллических решеток (рис. 2). Отклонения от правила Вегарда зависимостей $\rho_r = f(x_{\text{CdS}})$, $\rho_r = f(x_{\text{CdTe}})$ (рис. 2) можно объяснить влиянием неравномерного распределения катион-анионных комплексов, обусловленного протеканием сложных внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [11]. С этим согласуются и результаты электронно-микроскопических исследований, продемонстрировавшие поликристаллическую структуру компонентов систем с неоднородным распределением кристаллитов (рис. 3).

Допустимость отклонений от линейных зависимостей объемных характеристик полупровод-

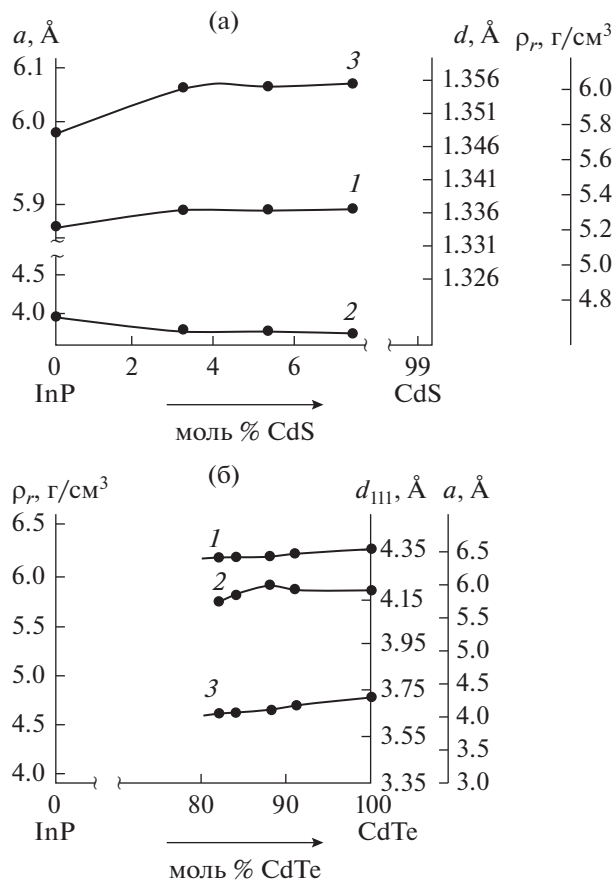


Рис. 2. Зависимости от составов значений параметра (а) — 1, межплоскостных расстояний (d_{331} , d_{111}) (3) кристаллических решеток и рентгеновской плотности (ρ_r) — 2 компонентов систем InP–CdS (а) и InP–CdTe (б).

никовых твердых растворов нами отмечалась неоднократно на основе подробного анализа работ по исследованию таковых (например, [1, 12–14]). Определенный интерес в этом отношении представляет работа [15], авторы которой связывают отклонения от линейной зависимости $\alpha = f(c)$ с возможной потерей при синтезе твердых растворов системы InSb–CdTe некоторого количества кадмия, имеющего, по сравнению с другими элементами системы (In, Sb, Te), наиболее низкую температуру кипения и наиболее высокую упругость пара.

Дополнением к изложенным выше фактам явились спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры). Они подтвердили образование твердых растворов замещения: в областях характеристических частот отсутствуют пики, типичные для бинарного компонента InP (рис. 4).

На основе электронно-микроскопических исследований были определены также элементный состав, средние размеры (d_{cp}) и средние числа (n_{cp}) преобладающих частиц твердых растворов и бинарных компонентов систем. Элементные составы практически совпадают с заданными мольными составами; средние числа преобладающих частиц согласуются с их средними размерами (табл. 1). При этом обращают на себя внимание корреляции между значениями плотности (ρ_r), найденными на основе рентгенограмм, и среднего числа частиц, найденными по SEM-изображениям. Учитывая влияние n_{cp} на координационную ненасыщенность поверхностных атомов, ответственных за кислотные центры Льюиса, можно говорить о возможной ориентировочной оценке по n_{cp} пригодности получаемых материалов для

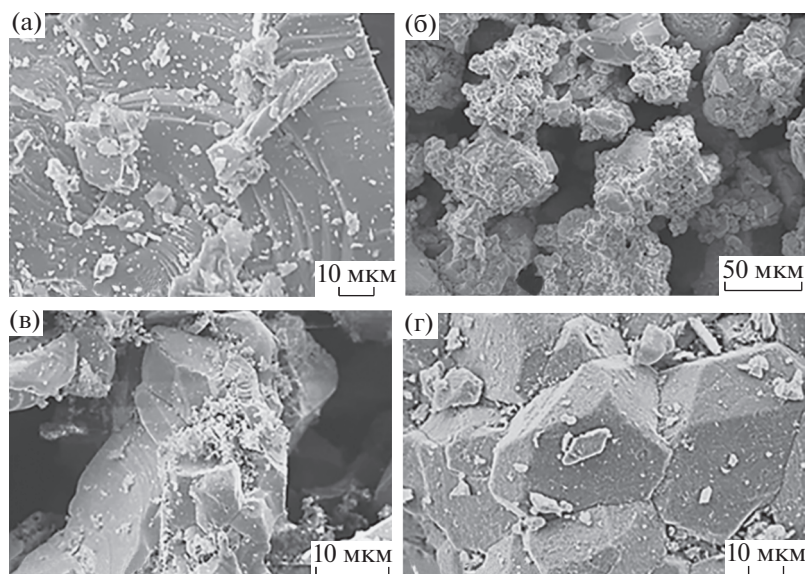


Рис. 3. SEM-изображения порошков InP (а), $(InP)_{0.18}(CdTe)_{0.85}$ (б), $(InP)_{0.09}(CdTe)_{0.91}$ (в), CdTe (г).

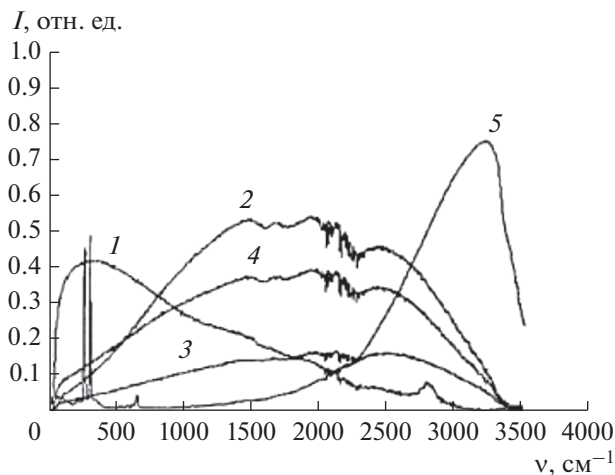


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния в области антистоксовского излучения компонентов системы InP–CdS: 1 – CdS; 2 – (InP)_{0.93}(CdS)_{0.07}; 3 – (InP)_{0.95}(CdS)_{0.05}; 4 – (InP)_{0.97}(CdS)_{0.03}; 5 – InP.

изготовления сенсоров на микропримеси газов определенной электронной природы.

Интересно, что такой прогноз подтверждают результаты прямых исследований поверхностных свойств компонентов систем. На основе исследований поверхностных (кислотно-основных) свойств определены значения средней силы кислотных центров – рН изоэлектрического состояния исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей. Они составляют для компонентов систем InP–CdS, InP–CdTe 6.2–6.6 и 5.3–6.3, соответственно, указывая на слабокислый характер поверхностей и ожидаемую их повышенную активность по отношению к основным газам [1, 4]. Действительно, при воздействиях основного газа – аммиака – кислотность поверхностей снижается (рН_{изо} возрастает, в пределе на 0.9) в отличие от воздействий кислотного газа – NO₂ (рН_{изо} снижается, в пределе на 0.6).

С изменением составов систем рН_{изо} изменяется экстремально (рис. 5), что свидетельствует о

Таблица 1. Мольный состав и соответствующий ему элементный состав компонентов системы InP–CdTe

Мольный состав	Элементный состав
InP	In _{0.51} P _{0.49}
(InP) _{0.18} (CdTe) _{0.82}	In _{0.10} P _{0.08} Cd _{0.43} Te _{0.39}
(InP) _{0.16} (CdTe) _{0.84}	In _{0.08} P _{0.08} Cd _{0.42} Te _{0.42}
(InP) _{0.12} (CdTe) _{0.88}	In _{0.07} P _{0.05} Cd _{0.45} Te _{0.43}
(InP) _{0.09} (CdTe) _{0.91}	In _{0.05} P _{0.04} Cd _{0.51} Te _{0.40}
CdTe	Cd _{0.495} Te _{0.505}

конкуренции в проявлениях центров Льюиса и Бренстеда, тем более, возможной при уже выше отмеченных сложных внутренних процессах, сопровождающих формирование твердых растворов [1, 4]. Несомненно, научный и практический интерес представляют обнаруженные корреляции между объемными и между объемными и поверхностными свойствами компонентов систем InP–CdS, InP–CdTe. Так, с одной стороны, максимуму среднего числа преобладающих в компонентах частиц (n_{cp}) отвечает максимум рентгеновской плотности (ρ_r), уменьшению n_{cp} – уменьшению ρ_r (рис. 6). С другой стороны, минимуму рН_{изо} отвечает либо минимум рентгеновской плотности, либо ее резкое уменьшение при данном составе (рис. 5). При такой корреляции между рН_{изо} и ρ_r явно прослеживается определяющая роль центров Льюиса, за которые ответственны преимущественно поверхностные атомы, координационная ненасыщенность и, соответственно, активность которых растет с уменьшением плотности. А поскольку прослеживается, в свою очередь, прямая связь между ρ_r и n_{cp} , логично подтверждается высказанный выше прогноз о возможной предварительной оценке поверхностной активности по n_{cp} .

Корреляция между объемными и поверхностными свойствами, влияние объемных свойств на поверхностные обнаружены не только в пределах отдельных изученных систем, но и при их сопоставлении. Отмечаем: Поверхности твердых растворов системы InP–CdTe оказались относительно более кислыми (значения рН_{изо} составляют 5.3–6.0), по сравнению с поверхностями твердых растворов системы InP–CdS (значения рН_{изо} составляют 6.2–6.6). Здесь сказывается преобладающее и неодинаковое влияние на свойства твердых растворов систем вторых бинарных компонентов (CdS и CdTe): присутствие в системе InP–CdS сульфида кадмия, отличающегося от второго компонента системы InP–CdTe – теллурида кадмия большей разностью электроотрицательностей ($\Delta\chi_{CdS} = 0.88$; $\Delta\chi_{CdTe} = 0.49$) и, соответственно, большей долей ионной связи, обусловило более основной характер, т.е. повышенные значения рН_{изо} поверхностей твердых растворов (InP)_x(CdS)_{1-x}.

В согласии с уже сказанным, общность между системами, проявившуюся в корреляции между экстремальными зависимостями рН_{изо} = $f(x_{CdS})$, $\rho_r = f(x_{CdS})$ и рН_{изо} = $f(x_{CdTe})$, $\rho_r = f(x_{CdTe})$ (рис. 5), можно в определенной мере связать (при обязательном учете сложности внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов) с некоторой потерей при синтезе твердых растворов общего элемента – кадмия, обладающего, по сравнению с другими элементами (In, P,

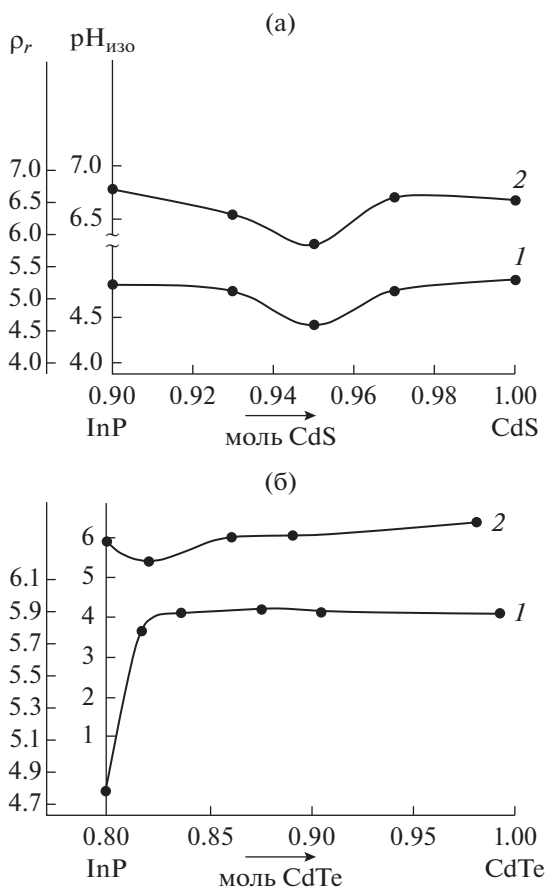


Рис. 5. Зависимости от составов компонентов систем InP–CdS (а) и InP–CdTe (б) значений рентгеновской плотности ρ_r (1) и $pH_{\text{изо}}$ изоэлектрического состояния поверхностей $pH_{\text{изо}}$ (2).

Te), наиболее низкой температурой кипения и наиболее высокой упругостью пара [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода изотермической диффузии исходных бинарных соединений (InP и CdS, InP и CdTe), модернизированного с учетом их физических и физико-химических свойств, получены твердые растворы систем InP–CdS, InP–CdTe. Выполнены рентгенографические, электронно-микроскопические, КР-спектроскопические исследования, позволившие пополнить сведения о свойствах многокомпонентных алмазоподобных полупроводников и аттестовать полученные твердые растворы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита.

Изучены поверхностные (кислотно-основные) свойства твердых растворов и бинарных компонентов систем InP–CdS, InP–CdTe. Показан слабокислый характер поверхностей компонентов обеих систем (бинарных и твердых растворов) при повышенной кислотности поверхно-

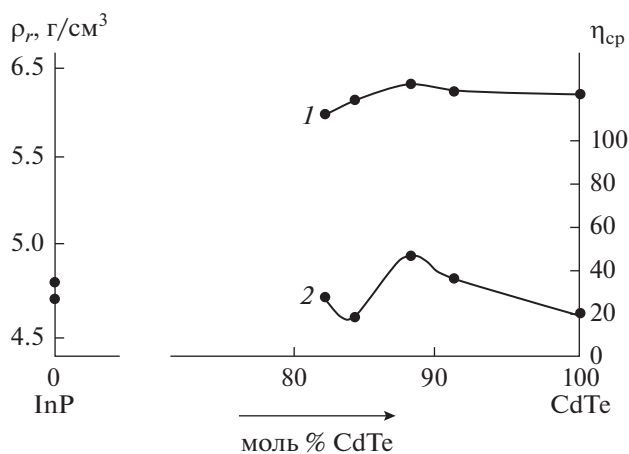


Рис. 6. Зависимости от состава компонентов системы InP–CdTe значений рентгеновской плотности ρ_r (1) и среднего числа преобладающих частиц $n_{\text{ср}}$ (2) в интервале их размеров 4–6 мкм.

стей твердых растворов системы InP–CdTe. Установлены закономерности изменений с составом изученных объемных и поверхностных свойств, которые носят как плавный, так и экстремальный характер. Выявлены корреляции между ними и соответствующими диаграммами состояния свойство–состав.

Обнаруженные общность и различия в свойствах твердых растворов систем объяснены преимущественным (но неодинаковым) влиянием на них вторых бинарных компонентов (CdS, CdTe) и “поведением” общего элемента (Cd). На основе корреляций между построенными диаграммами состояния свойство–состав показана возможность более облегченного поиска новых материалов для изготовления соответствующих сенсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск.: ОмГТУ, 2010. 400 с.
2. Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Ushakov O.V., Deeva A.A., Yurieva A.V. // Proc. Engin. 2016. V. 152. P. 681. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.673>
3. Касьян В.А. Тонкие пленки антимонида индия: (Получение, свойства, применение). Кишинева: Штиинца, 1989. 162 с.
4. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
5. Миркин С.Е. Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Физматлит, 1961. 863 с.
6. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.

7. *Смыслов Е.Ф.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
8. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al.* Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. N.Y.: Plenum Press, 1981. 303 p.
9. *Сущинский М.М.* Комбинационное рассеяние света. Строение вещества. М.: Наука, 1981. 183 с.
10. *Майдановская Л.Г.* // Каталитические реакции в жидкой среде. Алма-Ата: АН КазССР, 1963. С. 212.
11. *West A.R.* Solid State Chemistry and Its Applications. P. I. Chichester: John Wiley, 1984. 734 p.
12. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 160 с.
13. *Кировская И.А.* // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 1. С. 194.
14. *Кировская И.А., Нор П.Е., Миронова Е.В., Кировская Т.А.* Адсорбенты на основе систем типа $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ – материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 368 с.
15. *Бродовой В.А., Вялый Н.Г., Кнорозок Л.М.* // Неорг. материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 303.

Physical and Chemical Properties of Semiconductor Adsorbents of the InP–CdB^{VI} Systems

I. A. Kirovskaya^{1,*}, A. O. Ekkert¹, E. V. Mironova¹, R. V. Ekkert¹, I. Yu. Umanskiy¹

¹*Omsk State Technical University, Omsk, 644050 Russia*

**e-mail: kirovskaya@omgtu.ru*

The Comparative results of synthesis, X-ray, Raman spectroscopy, submicroscopic, determination of solid solutions surface acidity (pH_{iso}) of the InP–CdS, InP–CdTe systems, differing in the second binary components (CdS, CdTe) and nevertheless including the common element (Cd) have been set out. The formation of substitution solid solutions with a cubic sphalerite structure in both systems has been demonstrated. Their surfaces are of a faintly-acid nature under a greater degree of acidity of the solid solutions surfaces of the InP–CdTe system. With a change in the systems composition, the studied properties change both smoothly (lattice parameters, interplanar distances) and extremely (theoretical calculated crystal density, average number of particles, pH_{iso}). At the same time, the systems generality has been found in the correlations between $pH_{iso} = f(x_{CdS})$, $\rho_r = f(x_{CdS})$ and $pH_{iso} = f(x_{CdTe})$, $\rho_r = f(x_{CdTe})$ $pH_{iso} = f(x_{CdS})$ dependencies. The noted generality and difference of the systems are explained by the predominant, but unequal influence on the solid solutions properties of the second binary components (CdS, CdTe) and the “behavior” of the common element (Cd). Based on the correlations between the plotted diagrams “property–composition”, the possibility of easier search for the advanced materials suitable for the measuring cells manufacturing has been proposed.

Keywords: adsorbent–solid solutions, physical and chemical properties, consistent patterns, correlations, new materials for sensors.