УДК 541.183:621.315.592.4

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ GaAs-CdSe И ZnTe-CdSe

© 2021 г. И. А. Кировская^{*a*, *}, М. В. Васина^{*a*}, Е. В. Миронова^{*a*}, О. Ю. Бруева^{*a*}, А. О. Эккерт^{*a*}, О. Ю. Жигарова^{*a*}

^аОмский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия *e-mail: kirovskaya@omgtu.ru Поступила в редакцию 04.05.2020 г. После доработки 24.08.2020 г. Принята к публикации 28.08.2020 г.

Разработаны методики получения твердых растворов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe, ocнoванные на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (GaAs и CdSe, ZnTe и CdSe), с учетом их основных объемных физических и физико-химических свойств. Выполнены рентгенографические, микроскопические, электронно-микроскопические, спектроскопические исследования, результаты которых обогатили базу данных о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках, включая люминесцентные свойства, средние размеры, средние числа частиц, и позволили однозначно аттестовать полученные твердые растворы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита и гексагональной структурой вюрцита (в зависимости от состава). Изучены поверхностные свойства (химический состав поверхности, кислотно-основные свойства) твердых растворов и бинарных компонентов систем. При преимущественно слабокислом характере поверхностей наблюдается тенденция к относительному повышению основности с увеличением содержания CdSe и ZnTe в системах GaAs–CdSe и ZnTe–CdSe соответственно. Установлены закономерности изменений с составом объемных и поверхностных свойств, корреляции между ними, облегчающие поиск новых материалов – первичных преобразователей сенсоров.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, объемные и поверхностные свойства, корреляции, новые материалы, сенсоры.

DOI: 10.31857/S1028096021040051

введение

Успехи в развитии одной из важнейших областей современной техники — сенсорной техники зависят от совершенства датчиков, отличающихся от широко распространенных оксидных датчиков [1, 2] высокой избирательной чувствительностью, низкими рабочими температурами, простотой конструкции, невысокой стоимостью и другими более привлекательными технико-экономическими показателями. Создание таких датчиков зависит от используемых материалов — первичных преобразователей.

Принимая во внимание уникальные свойства относительно хорошо изученных бинарных алмазоподобных соединений, и особенно соединений типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ [2], логично считать перспективным поиск эффективных материалов, базирующийся на получении и исследовании многокомпонентных алмазоподобных полупроводников – твердых растворов соединений указанного типа. Здесь возможны как ожидаемые плавные изменения свойств с изменением состава, так и неожиданные, экстремальные, обусловленные сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов. И те, и другие проявления интересны в научном и практическом аспектах при изучении систем $A^{III}B^{VI}$, $A^{II}B^{VI} - A^{II}B^{VI}$, представителями которых являются системы GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe, выбранные в качестве объектов исследования в настоящей работе.

Актуальности работы отвечают следующие задачи: получение и аттестация твердых растворов систем GaAs-CdSe, ZnTe-CdSe по результатам рентгенографических, микроскопических, электронно-микроскопических и спектроскопических исследований (комбинационное рассеяние света (КР), ИК-спектроскопия, оже-спектроскопия), получение дополнительной информации о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках; комплексное исследование кислотноосновных свойств поверхностей компонентов систем; выявление закономерностей изменений с составом объемных и поверхностных свойств, определение относительного влияния бинарных компонентов GaAs, ZnTe; оценка возможностей использования выявленных закономерностей для менее затратного поиска новых материалов сенсорной техники.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были тонкодисперсные порошки ($S_{y_{II}} = 0.3 - 0.91 \text{ м}^2/\Gamma$) бинарных соединений GaAs, ZnTe, CdSe и твердых растворов $(GaAs)_x(CdSe)_{1-x}$ (x = 1.1, 11.5, 97.7, 98.2 мол. %), (ZnTe)_x(CdSe)_{1-x} (x = 12, 26, 68, 75 мол. %), полученных по специально разработанным методикам применительно к указанным системам [2]. О завершении синтеза, получении твердых растворов, их структуре делали заключение на основе результатов рентгенографических исследований, используя также результаты микроскопических. электронно-микроскопических, КР-, ИК-, ожеспектроскопических исследований. Мольные составы полученных твердых растворов сверяли с элементными, найденными на основе энергодисперсионного анализа и оже-спектров.

Рентгенографические исследования осуществляли на приборе D8 Advance Powder X-Ray фирмы Bruker AXS (Германия) (Си K_{α} -излучение, $\lambda = 0.15406$ нм, T = 293 K) в области больших углов [3, 4] с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye, а также базы данных порошковой дифракции ICDDIPDF-2 и программы TOPAS 3.0 (Bruker) соответственно для расшифровки дифрактограмм и уточнения параметров решеток.

Микроскопические исследования проводили на приборах КН 8700 (Компания Hilox, Япония) и Микромед "Полар-3" с разрешающей способностью до 7000 [5]; электронно-микроскопические – в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JCM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [6]. КР-спектроскопические исследования осуществляли на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы ThermoScientific в диапазоне 39-3411 см⁻¹ в геометрии обратного рассеяния (спектральное разрешение 2.4–4.4 см⁻¹) [7, 8], ИК-спектроскопические – на фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 с приставкой для регистрации спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в диапазоне $400-4000 \text{ см}^{-1}$ [9, 10], оже-спектроскопические – на приборе "Шхуна-2". Для регистрации оже-переходов зондирующий электронный пучок диаметром 1 мкм с энергией 3 кэВ разворачивали в растр 50 × 50 мкм. Энергетическое разрешение анализатора, давление остаточных газов в аналитической камере, скорость распыления материала мишени ионами

аргона составляли, соответственно, 0.7%, 10⁻⁷ Па, 1–4 нм/мин [10, 11].

Поверхностные свойства компонентов систем GaAs-CdSe, ZnTe-CdSe (химический состав поверхностей, кислотно-основные свойства) изучали методами гидролитической адсорбции (определения pH изоэлектрического состояния $- pH_{\mu_{30}}$) [12] и ИК-спектроскопии МНПВО [9, 10]. При использовании метода гидролитической адсорбции находили рН среды, в которой адсорбентыамфолиты (амфотерные соединения) отщепляют равные (незначительные) количества ионов H⁺ и OH⁻. В роли таких адсорбентов выступали GaAs, ZnTe, CdSe и твердые растворы $(GaAs)_x(CdSe)_{1-x}$, $(ZnTe)_x(CdSe)_{1-x}$ с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. По значениям рНизо судили о средней силе и соотношении кислотных и основных центров.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты рентгенографических исследований [13, 14] (табл. 1, 2), в системах GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe (при заданных составах) образуются твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита (при избытках GaAs, ZnTe) и гексагональной структурой вюрцита (при избытке CdSe). На это указывает сдвиг на дифрактограммах линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе, относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий [13, 14], плавное или линейное изменение с составом (в пределах одной и той же структуры) параметров решетки (a, c) межплоскостных расстояний d_{hkl} , рентгеновской плотности ρ_r компонентов систем GaAs-CdSe, ZnTe-CdSe (табл. 1, 2).

Образование твердых растворов замещения в обозначенных системах подтверждают результаты электронно-микроскопических, КР-, оже-, ИК-спектроскопических исследований. Действительно, найденные по РЭМ-изображениям (рис. 1) средние числа преобладающих частиц ($n_{\rm cp}$) плавно изменяются с составом, коррелируя, в свою очередь, с зависимостью рентгеновской плотности от состава (рис. 2).

Состав (мольная доля CdSe)	Тип кристаллической решетки	<i>a</i> , Å	c, Å	d_{hkl} , Å				$2 F/cM^3$
				<i>d</i> ₁₁₁	<i>d</i> ₂₂₀	d_{100}	d_{002}	p_r , 1/CM
0	Кубическая	5.6500	_	3.252	1.996	_	_	5.340
0.018	Кубическая	5.6557	_	3.269	1.999	_	_	5.341
0.023	Кубическая	5.6584	_	3.267	2.001	_	—	5.342
0.885	Гексагональная	4.2867	7.0048	_	_	3.712	3.502	5.541
0.989	Гексагональная	4.2938	7.0104	_	_	3.719	3.505	5.588
1	Гексагональная	4.3000	7.0200	-	-	3.724	3.510	5.656

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток, межплоскостные расстояния (d_{hkl}) , рентгеновская плотность (ρ_r) компонентов системы GaAs–CdSe

Таблица 2. Параметры кристаллических решеток, межплоскостные расстояния (*d_{hkl}*), рентгеновская плотность (*р_r*) компонентов системы ZnTe–CdSe

Состав (мольная доля CdSe)	Тип кристаллической решетки	<i>a</i> , Å	c, Å	d_{hkl} , Å				0 E/OV ³
				<i>d</i> ₁₁₁	<i>d</i> ₂₂₀	d_{100}	<i>d</i> ₀₀₂	p_{r} , $1/CM$
0	Кубическая	6.1028	_	3.526	2.158	_	_	5.6900
0.25	Кубическая	6.0907	_	3.523	2.157	3.802	_	5.6740
0.32	Кубическая	6.0741	_	3.522	2.156	_	_	5.6652
0.74	Гексагональная	4.3101	7.0466	-	-	3.733	3.512	5.6561
0.88	Гексагональная	4.3101	7.0138	-	-	3.732	3.510	5.6553
1	Гексагональная	4.3000	7.0200	_	_	3.732	3.511	5.6520

Согласно КР-спектрам (рис. 3) замещение атомов металлов в узлах кристаллических решеток сопровождается уменьшением частоты колебаний и, соответственно, интенсивности КР-пиков, отвечающих продольным (LO) и поперечным (TO) колебаниям [7, 8]. На основе результатов КР-спектроскопических исследований удалось также обнаружить люминесцентные свойства, в

Таблица 3. Результаты электронно-микроскопических исследований компонентов истемы ZnTe–CdSe

Мольный состав	Уточненный элементный состав
CdSe	Cd _{0.488} Se _{0.512}
$(ZnTe)_{0.12}(CdSe)_{0.88}$	$Zn_{0.066}Te_{0.051}Cd_{0.375}~Se_{0.508}$
$(ZnTe)_{0.26}(CdSe)_{0.74}$	$Zn_{0.116}Te_{0.144}Cd_{0.374}Se_{0.366}$
$(ZnTe)_{0.68}(CdSe)_{0.32}$	$Zn_{0.334}Te_{0.349}Cd_{0.161}Se_{0.156}$
(ZnTe) _{0.75} (CdSe) _{0.25}	$Zn_{0.354}Te_{0.393}Cd_{0.125}Se_{0.127}$
ZnTe	$Zn_{0.5}CdSe_{0.5}$

частности, компонентов системы ZnTe-CdSe. Интенсивность люминесценции нарастает в последовательности:

$$ZnTe \rightarrow (ZnTe)_{0.12}(CdSe)_{0.88} \rightarrow CdSe.$$

С изменением состава систем отмечается и определенная закономерность в изменении интенсивности основных полос ИК-поглощения и, прежде всего, ИК-полос координационно-связанной воды (3400 и 1640 см⁻¹), молекулярно-адсорбированного диоксида углерода (2440 см⁻¹) (например, рис. 4).

Как уже отмечалось, мольные составы полученных твердых растворов сверяли с элементными. В табл. 3 приведены элементные составы компонентов изучаемых систем, определенные методом энергодисперсионного анализа. Можно отметить удовлетворительное согласие элементных составов с мольными. Эти результаты существенно углублены и дополнены результатами оже-спектроскопических исследований (рис. 5, табл. 4). По значениям энергии и количеству оже-



Рис. 1. РЭМ-изображения порошков GaAs (a), (GaAs)_{0.977}(CdSe)_{0.023} (б), (GaAs)_{0.011}(CdSe)_{0.989} (в), ZnTe (г), (ZnTe)_{0.76}(CdSe)_{0.24} (д), (ZnTe)_{0.12}(CdSe)_{0.88} (е) и CdSe (ж).

электронов определена химическая природа атомов, идентифицированы элементы на поверхностях и, таким образом, определен количественный химический состав поверхностей. Так, согласно рис. 5, на поверхности, в частности твердого раствора $(ZnTe)_{0.26}(CdSe)_{0.74}$, наблюдаются четко выраженные оже-переходы, характерные для составляющих его элементов (Zn, Te, Cd, Se). Каждому элементу соответствует определенное значение энергии: Zn – 50, 900–1000 эВ; Te –

400-500 эВ; Cd - 270-400 эВ; Se - 1200-1350 эВ (речь идет о переходах между соседними орбиталями).

Таблица 4. Атомный состав поверхности твердого раствора $(ZnTe)_{0.24}(CdSe)_{0.76}$ на основе оже-спектро-скопических исследований

Состав	Zn	Te	Cd	Se	0
ат. %	23.3	5.0	9.8	45.4	16.5



Рис. 2. Зависимости от состава среднего числа частиц $n_{\rm cp}(1)$, рентгеновской плотности $\rho_r(2)$ и рН изоэлектрического состояния поверхностей (*3*) компонентов системы GaAs–CdSe.

Химические составы реальных поверхностей компонентов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe (экспонированных на воздухе) представлены ИК-спектрами (например, рис. 4). В них присутствуют полосы, отвечающие координационносвязанной воде (3400 и 1640 см⁻¹), молекулярноадсорбированному диоксиду углерода (2440 см⁻¹), связям С–Н (2900 см⁻¹), С=O (1750 см⁻¹), группе HO–CO₂ (1390 см⁻¹).

По кислотно-основным свойствам поверхности компонентов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe, экспонированных на воздухе, относятся в основном к слабокислой области, за исключением ZnTe и твердых растворов с его избытком: значе-



Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния в области антистоксовского излучения порошков ZnTe (1), (ZnTe)_{0.12}(CdSe)_{0.88} (2) и CdSe (3).



Рис. 4. ИК-спектры поверхностей ZnTe (1), твердого раствора (ZnTe)_{0.26}(CdSe)_{0.74} (2) и CdSe (3), экспонированных на воздухе.



Рис. 5. Оже-спектр твердого растовора (ZnTe)_{0.24}(CdSe)_{0.76}, экспонированного при $p \sim 1.33 \times 10^{-5}$ Па, T = 383 K, t = 2 ч.

ния р $H_{\mu_{30}}$ изменяются, соответственно, в пределах 6.2–6.8 и 6.8–7.87 (рис. 2). Последовательность нарастания значений р $H_{\mu_{30}}$ в рядах

$$GaAs \rightarrow (GaAs)_x (CdSe)_{1-x} \rightarrow CdSe,$$

$$CdSe \rightarrow (ZnTe)_x (CdSe)_{1-x} \rightarrow ZnTe$$

коррелирует с последовательностями нарастания значений ширины запрещенной зоны (ΔE): от 1.43 до 1.88 и от 1.88 до 2.20 эВ.

Причина такой связи между поверхностными $(pH_{\mu_{30}})$ и объемными (ΔE) свойствами кроется в природе активных (кислотно-основных) центров: с ростом ширины запрещенной зоны растет доля ионной связи. Соответственно, растет степень гидратации поверхностей и концентрация центров Бренстеда (преимущественно ОН--групп), а отсюда – относительный рост основности поверхностей (рост рН_{изо}). Следует заметить, что кислотно-основные свойства компонентов системы GaAs-CdSe коррелируют наряду с шириной запрещенной зоны и с другими объемными свойствами – средним числом частиц (n_{ср}) и рентгеновской плотностью (р_r) (рис. 2). Это расширяет и облегчает практическое использование получаемых новых материалов.

При преимущественно слабокислом характере поверхностей компоненты изученных систем (за исключением поверхностей ZnTe и твердых растворов с его избытком) целесообразно использовать (особенно твердые растворы (GaAs)_x(CdSe)_{1 – x}) при изготовлении сенсоров для обнаружения микропримеси основных газов (типа NH₃). Опи-

раясь на корреляции между зависимостями pH_{изо} = $= f(X_{CdSe}), n_{cp} = f(X_{CdSe}), \rho_r = f(X_{CdSe})$ и вытекающие итоговые зависимости pH_{изо} = $f(n_{cp}), pH_{изo} = f(\rho_r),$ можно существенно облегчить поиск таких материалов.

Что касается относительных ролей бинарных компонентов GaAs и ZnTe систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe и, в частности, их влияния на поверхностные (кислотно-основные) свойства, то они оказались противоположными. С увеличением содержания GaAs в системе GaAs–CdSe pH_{изо} уменьшается, а с увеличением содержания ZnTe в системе ZnTe–CdSe pH_{изо} увеличивается. Причина роста pH_{изо} была объяснена выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены рентгенографические, микроскопические, электронно-микроскопические, КР-, ИК-, оже-спектроскопические исследования твердых растворов систем GaAs–CdSe, ZnTe–CdSe, полученных по специально разработанным методикам, базирующимся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (GaAs и CdSe, ZnTe и CdSe) и основных известных сведениях об их объемных, физических и физико-химических свойствах.

Результаты выполненных исследований использованы для пополнения банка данных о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках, включая люминесцентные и структурные свойства, и аттестации полученных твердых растворов. Они аттестованы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита (при избытках в системах GaAs и ZnTe) и гексагональной структурой вюрцита (при избытках CdSe).

Определен химический состав исходных поверхностей компонентов систем, который принципиально не отличается от химического состава исходных поверхностей других ранее изученных алмазоподобных полупроводников.

По кислотно-основным свойствам (значениям $pH_{_{\rm H30}}$) поверхности компонентов систем, за исключением поверхностей ZnTe и твердых растворов с его избытком, следует отнести к слабокислым. Бинарные компоненты систем GaAs и ZnTe противоположным образом влияют на кислотно-основное состояние, понижая $pH_{_{\rm H30}}$ в первом случае и повышая во втором. Соответственно, поверхности твердых растворов системы GaAs–CdSe обладают более кислыми свойствами по сравнению с поверхностями твердых растворов системы ZnTe–CdSe. Причина заложена в природе активных (кислотно-основных) центров.

Установлены закономерности изменений изученных свойств с составом, корреляции между ними. Выявленные связи между поверхностными ($pH_{_{H30}}$) и объемными (n_{cp} , ρ_r , ΔE) свойствами и вытекающие непосредственные зависимости $pH_{_{H30}} = f(n_{cp})$, $pH_{_{H30}} = f(\rho_r)$ существенно облегчают поиск новых эффективных материалов для полупроводникового газового анализа (сенсорной техники). Компоненты изученных систем с $pH_{_{H30}} < 7$ и прежде всего твердые растворы (GaAs)_x(CdSe)_{1-x} рекомендованы для изготовления датчиков микропримесей основных газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
- 2. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
- 3. Смыслов Е.Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
- Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
- 5. Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н. Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера, 2007. 375 с.
- Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
- 7. Сущинский М.М. // УФН. 1988. Т. 154. Вып. 3. С. 353.
- 8. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света. Строение вещества. М.: Наука, 1981. 183 с.
- 9. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
- 10. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ГУ, 1995. 299 с.
- 11. *Карлсон Т.* Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
- 12. *Майдановская Л.Г.* // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1963. С. 212.
- Kirovskaya I.A., Vasina M.V. // Proced. Engin. 2015. V. 113. P. 456.

https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.335

14. Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Vasina M.V. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1210. P. 012064. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1210/1/012064

Relative Influence of Binary Components on Bulk and Surface Properties of Solid Solutions of GaAs-CdSe and ZnTe-CdSe Systems

I. A. Kirovskaya^{1, *}, M. V. Vasina¹, E. V. Mironova¹, O. Yu. Brueva¹, A. O. Ekkert¹, O. Yu. Zhigarova¹ ¹Omsk State Technical University, Omsk, 644050 Russia

*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Methods for obtaining solid solutions of GaAs–CdSe and ZnTe–CdSe systems based on isothermal diffusion of the initial binary compounds (GaAs and CdSe, ZnTe and CdSe), taking into account their basic bulk physical and chemical properties were developed. X-ray, microscopic, electron microscopic and spectroscopic studies were conducted, the results of which enriched the database of multicomponent diamond-like semiconductors, including luminescent properties, average sizes, average numbers of particles, and made it possible to unambiguously certify the obtained solid solutions as substitutional solid solution with cubic sphalerite and hexagonal wurtzite structures (depending on the composition). The surface properties (surface chemical composition, acid-base properties) of solid solutions and binary components of systems were studied. With a predominantly weakly acidic nature of the surfaces, there is a tendency to a relative increase in basicity with an increase in content of CdSe and ZnTe in the GaAs–CdSe and ZnTe–CdSe systems, respectively. Regularities of changes in the bulk and surface properties with the composition were established, as well as correlations between them, facilitating the search for new materials – primary sensor transducers.

Keywords: semiconductors, solid solutions, bulk and surface properties, correlations, advanced materials, sensors.