____ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ____

УДК 541.183:621.315.592.4

НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСИСТЕМЫ InSb-CdSe. ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. И.А.Кировская*

Омский государственный технический университет, просп. Мира, 11, Омск, 644050 Россия *e-mail: kirovskava@omgtu.ru

> Поступила в редакцию 15.11.2018 г. После доработки 02.06.2019 г. Принята к публикации 06.06.2019 г.

На основе системы гетеровалентного замещения InSb—CdSe получены новые адсорбенты — твердые растворы со структурой сфалерита и вюрцита, в зависимости от состава. Изучены их кристаллохимические, структурные, оптические (сняты KP-, ИК-спектры), электрофизические (определены удельная электропроводность, эффект Холла, ширина запрещенной зоны) и поверхностные (химический состав поверхностей, кислотно-основные, адсорбционные) свойства. Установлены механизмы поверхностных атомно-молекулярных процессов, закономерности изменений изученных свойств, связь между закономерностями, вытекающие из нее прогнозы, подкрепленные конкретными результатами о поверхностной активности компонентов системы. Соответственно даны практические рекомендации по изготовлению газовых сенсоров-датчиков, а также *p-n*-гетеропереходов и в дальнейшем люминесцентных диодов и фотоэлектрических преобразователей.

Ключевые слова: новые адсорбенты, твердые растворы, объемные и поверхностные свойства, закономерности, корреляции, сенсоры-датчики

DOI: 10.1134/S0044185619060184

введение

При возрастающих темпах развития современной техники, гетерогенного катализа возрастают и требования к соответствующим базовым объектам. Здесь привлекают к себе внимание многокомпонентные алмазоподобные полупроводники твердые растворы на основе бинарных соединений типа А^{III}В^V, А^{II}В^{VI}. Варьирование их соотношения позволяет варьировать физические и физико-химические свойства в широких пределах как при плавном, так и, что особенно важно, экстремальном изменении с составом. А отсюда открывается относительно продуктивный путь поиска новых, перспективных адсорбентов, катализаторов, запрашиваемых материалов, в том числе, нано-, сенсорной техникой. При этом возможности их использования определяются знаниями как объемных, так и поверхностных, зачастую определяюших свойств.

В аспекте выше изложенного в данной работе выполнены синтез и исследования объемных (кристаллохимических, структурных, оптических, электрофизических) и поверхностных (химического состава поверхностей, кислотно-основных, адсорбционных) свойств многокомпонентных полупроводников (твердых растворов) системы InSb–CdSe, в сравнении с исходными бинарными соединениями (InSb, CdSe).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований представляли собой порошки ($S_{yg} = 0.31 - 0.91 \text{ м}^2/\Gamma$) и наноразмерные пленки (d = 20 - 100 нм) InSb, CdSe и их твердых растворов $(InSb)_x(CdSe)_{1-x}$ (x = 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 64, 70 мол. %). Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений InSb, CdSe в эвакуированных, запаянных кварцевых ампулах при температурах соответственно выше температуры плавления легкоплавкого соединения (InSb) и - ниже температуры плавления высокоплавкого соединения (CdSe), по созданной программе температурного нагрева [1]; пленки – дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\rm конд}\!=\!298$ К, $P\!=\!1.33\times10^{-4}\,{\rm \Pi a})$ на электродные плошадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза [2, 3], с последующим отжигом в парах исследуемых объектов. На этих же образцах определяли изменения сопротивления и соответственно электропроводности (Δσ). Толщину пленок оценивали по изменению частоты пьезокварцевого резонатора, интерферометрически и, исходя из условий напыления [1, 4].

О получении твердых растворов, их структуре, как и завершении синтеза, судили по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами КР-, ИК-спектроскопических и электрофизических исследований [5-10]. При этом критериями служили относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на рентгенограммах бинарных соединений и твердых растворов; относительное положение и распределение по интенсивностям основных полос в КР-, ИК-спектрах; зависимости от состава значений параметров кристаллических решеток (a, c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) , плотности (ρ_r), удельной электропроводности (σ), эффекта Холла (R_h), ширины запрещенной зоны (ΔE). Названные зависимости в пределах составов, отвечающих одной и той же структуре (сфалерита или вюрцита), имеют плавный характер [1].

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометрах ДРОН-3 (Си $K_{\alpha,\beta}$ -излучение, λ = 0.154178 и 0.139217 нм) и Advance D8 фирмы "Bruker" (Си K_{α} -излучение, $\lambda = 0.15406$ нм), по методике большеугловых съемок [5, 6], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye; *КР-спектроскопические* – на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы Thermo Scientific (в геометрии обратного рассеяния, в диапазоне $39-3411 \text{ см}^{-1}$, при спектральном разрешении 2.4–4.4 см⁻¹, с вычетом КР-спектров воздуха) [7]; ИК-спектроскопические — на Фурьеспектрофотометре инфракрасном ИнфраЛЮМ ФТ-02, в диапазоне 400-4000 см⁻¹ [1]. При проведении этих исследований предусматривалось также определение ширины запрещенной зоны (ΔE) полученных твердых растворов $(InSb)_x(CdSe)_{1-x}$, основанное на изучении их оптического поглощения и включающее следующие основные операции [8].

По ИК-спектрам рассчитывали коэффициент поглощения α, применяя известное уравнение, справедливое при многократном прохождении излучения через образец:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha D} / (1 - R^2 e^{-2\alpha D}),$$

где *D* – толщина образца; *T* – коэффициент пропускания; *R* – коэффициент отражения.

Расчеты α и α^2 проводили с помощью ЭВМ, по специально составленной программе. По полученным расчетным и экспериментальным данным строили графики зависимостей $T = f(\lambda)$, $\alpha^2 = f(hv)$. Экстраполируя линейный участок зависимости $\alpha^2 = f(hv)$ до пересечения с осью hv, находили ширину запрещенной зоны (ΔE).

Удельную электропроводность определяли, используя метод Ван-дер-Пау, представляющий собой видоизмененный четырехзондовый метод (применимый для пластин произвольной формы) [9]; эффект Холла (R_h) — используя метод, описанный в [10]. Найденные электрофизические характеристики (σ , R_h) можно считать поверхностными, поскольку для их определения использовали тонкопленочные образцы, в которых влияние поверхностных уровней на их физические свойства становится преобладающим.

Для определения кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы InSb–CdSe использовали методы гидролитической адсорбции (оценка pH изоэлектрического состояния – pH_{изо}), неводного кондуктометрического титрования, механохимии, ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО).

При использовании метода гидролитической адсорбщии конечная задача заключалась в нахождении pH среды, в которой адсорбенты-амфолиты (амфотерные соединения) отщепляют равные (незначительные) количества ионов H⁺ и OH⁻ [11]. В роли адсорбентов-амфолитов выступали InSb, CdSe и твердые растворы (InSb)_x(CdSe)_{1-x} с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. По значениям pH_{изо} можно судить о средней силе и соотношении кислотных и основных центров.

В методе неводного кондуктометрического титрования [12] определяли электропроводность равновесной смеси (диспергированный компонент системы InSb—CdSe + растворитель — метилэтилкетон) при добавлении титранта (этилата калия), строили дифференциальные кривые зависимости удельной электропроводности от объема титранта, на основе которых рассчитывали концентрацию кислотных центров (для отдельных пиков и общую) по формуле:

$$C = \frac{NV \times 1000}{m},$$

где N — нормальная концентрация раствора этилата калия, г-экв/л; V — объем этилата калия, пошедшего на титрование, мл; m — масса адсорбента, г.

Использование механохимического метода в сочетании с ИКС МНПВО [13] позволило иметь дело со свежеобразованными поверхностями, следить за их поведением в выбранной реакционной среде (H_2O) по продуктам ее взаимодействия с поверхностными атомами полупроводников — компонентов изучаемой системы и, таким образом, более четко выявлять природу активных центров, промежуточных соединений, а также возможности механохимической активации поверхностей.

Адсорбцию изучали методом пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность 10⁻¹¹ г/см² Гц) [4] в интервалах температур 258–477 К и давлений 1–18 Па.



Рис. 1. Зависимости от состава параметра кристаллических решеток – a (I) и рентгеновской плотности – ρ_r (II) компонентов системы InSb–CdSe.

Газы-адсорбаты (СО, NH₃) получали по известным методикам [14].

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с выше отмеченными критериями, результаты рентгенографических исследований свидетельствуют об образовании в системе InSb-CdSe (при заданных составах) твердых растворов замещения со структурой сфалерита (при избытке InSb) и вюрцита (при избытке CdSe). Действительно, на рентгенограммах линии твердых растворов сдвинуты относительно линий бинарных соединений при постоянном их числе [8], зависимости от состава компонентов системы значений параметров кристаллических решеток (a, c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (p_r) близки к линейным в пределах одной и той же структуры (рис. 1, [8]). Наблюдаемые при 45-55 мол. % CdSe отклонения от закона аддитивности (закона Вегарда) можно объяснить изменением типа структуры: переходом от структуры сфалерита к структуре вюрцита, а также неравномерным распределением катион-анионных комплексов [15].

На образование в системе InSb–CdSe твердых растворов замещения указывают также КР-спектры,



Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (КРспектры) компонентов системы InSb–CdSe: InSb (1); (InSb)_{0.30}(CdSe)_{0.70} (2); CdSe (3).

результаты определения значений ширины запрещенной зоны (ΔE) (на основе ИК-спектров), удельной электропроводности (σ), эффекта Холла ($R_{\rm h}$) (рис. 2–4).

В КР-спектрах (рис. 2) отмечаем изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с увеличением содержания CdSe, что является следствием замещения атомов металлов в узлах кристаллической решетки, сопровождающегося уменьшением частоты колебаний и соответственно интенсивности, положения пиков, отвечающих продольным (LO) и поперечным (TO) колебаниям. Отсюда логичное изменение координационного окружения атомов, ширины запрещенной зоны (ΔE).

Найденные по ИК-спектрам значения ширины запрещенной зоны с составом компонентов системы InSb–CdSe изменяются линейно, укладываясь в пределе 0.18–1.88 эВ (рис. 3). То есть, ΔE нарастает с увеличением в системе более ионного (более широкозонного) компонента (CdSe).

Со значениями ΔE связаны такие электрофизические характеристики, как электропроводность, эффект Холла.

Напомним:

$$\sigma = enu$$
 или $\sigma = epu$



Рис. 3. Зависимости от состава ширины запрещенной зоны – ΔE (I), удельной электропроводности – σ (II) и pH изоэлектрического состояния поверхностей – pH_{изо} (III) компонентов системы InSb–CdSe.

(e - заряд электрона, n - концентрация свободных электронов, <math>p - концентрация свободных дырок, <math>u - подвижность свободных носителей).

Концентрация свободных носителей (n и p) в кристаллических телах определяется следующими соотношениями с шириной запрещенной зоны и положением в ней уровня Ферми [15]:

$$n = C \exp(-(E_2 - E_F)/KT);$$

$$p = C \exp((E_1 - E_F)/KT),$$

где E_1 и E_2 — энергии, соответствующие потолку валентной зоны и дну зоны проводимости, E_F энергия Ферми, K — постоянная Больцмана, C постоянная, зависящая от эффективной массы носителей и температуры.

Согласно приведенным соотношениям, с ростом ширины запрещенной зоны (ΔE) должна уменьшаться электропроводность (σ), что мы и наблюдаем: с увеличением в системе InSb—CdSe содержания CdSe σ плавно уменьшается от 5 × 10² до 0.1 × 10² Ом⁻¹ см⁻¹ (рис. 3). А это дополнительно подтверждает образование в ней твердых растворов замещения.

Отмеченное изменение удельной электропроводности уместно также связать с предложенным в [8] механизмом проводимости компонентов систем типа А^{III}В^V–А^{II}В^{VI}.

В рассматриваемом случае образование и гомогенизация твердых растворов происходят за счет медленной диффузии компонентов. Полагая, что система обогащалась ионами Cd⁺² (при бо́льшей летучести Sb, Se, по сравнению с In, Cd), следовало ожидать постепенное уменьшение концентрации свободных носителей в исходном соединении (InSb). Кроме того, с ростом вклада ионной составляющей в системе InSb–CdSe при



Рис. 4. Зависимости от состава холловской подвижности – $U_n(1)$ и концентрации свободных носителей заряда – n(2) компонентов системы InSb–CdSe.

добавлении селенида кадмия происходит дополнительное рассеяние носителей на ионах, уменьшение их подвижности и в результате — уменьшение проводимости *n*-типа.

Результаты определения удельной электропроводности были дополнены результатами исследования эффекта Холла, позволившими определить тип проводимости компонентов системы (коэффициент Холла – Холл-фактор R_h для полупроводников *n*-типа — отрицательный, для полупроводников р-типа — положительный), а также весьма глубокие характеристики – концентрацию и подвижность свободных носителей заряда. При этом показано: InSb, CdSe и твердые растворы (InSb)_{0.45}(CdSe)_{0.55}, (InSb)_{0.5}(CdSe)_{0.5} оказались полупроводниками *n*-типа, а твердые растворы (InSb)_{0.30} $(CdSe)_{0.70}, (InSb)_{0.40}(CdSe)_{0.60}, (InSb)_{0.60}(CdSe)_{0.40}$ р-типа проводимости. Значения концентрации и подвижности свободных носителей, как и значения параметров (a, c) кристаллических решеток, рентгеновской плотности (р_r) с изменением состава изменяются нелинейно (рис. 4), что, как уже отмечалось выше, можно объяснить изменением типа структуры и неравномерным распределением катион-анионных комплексов.

Возможность получения бинарных полупроводников (InSb, CdSe) *n*-типа, а твердых растворов (указанных составов) — *p*-типа позволяет предложить их в качестве материалов для *p*-*n*-гетеропереходов и последующего изготовления люминесцентных диодов и фотоэлектрических преобразователей.

Выявленные закономерности в изменениях объемных свойств компонентов изучаемой системы, таких как ширина запрещенной зоны, удельная электропроводность позволяют прогнозировать поверхностные свойства (кислотно-основные, адсорбционные) и тенденции в их изменениях.

Действительно, с ростом ширины запрещенной зоны затрудняется переход свободных электронов из валентной зоны в зону проводимости, тем самым, затрудняется локализация их на координационно-ненасыщенных атомах, усиливающая действие центров Льюиса, растут также доля ионной связи, а значит и степень гидратации поверхностей (увеличивается содержание OH⁻-групп). В итоге должна увеличиваться основность поверхностей.

После таких прогнозов целесообразно обратиться к результатам прямых исследований поверхностей компонентов системы InSb–CdSe.

Химический состав поверхностей

ИК-спектры поверхностей компонентов системы, экспонированных на воздухе, содержат полосы, отвечающие координационно-связанной воде (3300–3400 и 1610–1640 см⁻¹), молекулярно-адсорбированному диоксиду углерода (2300–2400 см⁻¹), группам ОН⁻ (3600 см⁻¹), НО–СО₂ (1640 и 1390 см⁻¹), различным формам связанного кислорода (1000–1200 см⁻¹) (см., например, рис. 5, [17]).

Экспонирование в CO сопровождается понижением интенсивностей полос колебаний OH⁻-групп, координационно-связанной воды, повышением интенсивности полосы колебаний группы HO–CO₂, что позволяет говорить об адсорбции CO и на бренстедовских кислотных центрах.

Из анализа ИК-спектров можно сделать также выводы о практически полном удалении с поверхностей компонентов системы адсорбированных примесей после выдержки их в вакууме, оксидной фазы после экспонирования в СО и повышенной адсорбируемости в смеси СО + О₂ оксида углерода.

Последний вывод позволяет предварительно (до проведения прямых исследований) рекомендовать полученные в работе новые материалы для изготовления чувствительных и селективных сенсоров-датчиков на оксид углерода.

Кислотно-основные свойства поверхностей

По силе кислотных центров (значениям pH_{изо}) компоненты системы InSb–CdSe располагаются в последовательности:

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

с переходом от $pH_{_{H30}} = 6.3$ до $pH_{_{H30}} = 6.81$. Т.е., имеем дело со слабокислыми поверхностями, что позволяет ожидать их повышенную активность по отношению к основным газам [1].



Рис. 5. ИК-спектры поверхности CdSe, экспонированного на воздухе (*1*), в CO (*2*) и смеси газов CO : $O_2 = 1 : 2$ (*3*).

Согласно нашим работам (см., например, [1, 8]), ответственными за кислотность таких поверхностей должны выступать преимущественно координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), адсорбированные молекулы воды, группы ОН⁻ (центры Бренстеда). Подтверждением служат результаты выполненных в данной работе механохимических исследований и неводного кондуктометрического титрования.

При диспергировании в воде крупнодисперсных порошков InSb, CdSe, твердых растворов $(InSb)_x$ (CdSe)_{1-x} происходит подкисление (уменьшение pH) среды (рис. 6).

В согласии с [13], подкисление среды связано с образованием на поверхностях остатков кислот H_3SbO_4 , H_2SeO_4 (SbO_4^{3-} , SeO_4^{2-}) – продуктов взаимодействия воды с координационно-ненасыщенными атомами Sb, Se, находящимися на вновь созданных поверхностях. В процессе механохимического воздействия эти поверхностные продукты взаимодействия переходят в образовавщуюся суспензию "диспергируемый полупроводник—вода", обусловливая подкисление.

Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы InSb–CdSe, экспонированных на воздухе, содержат по два пика, отвечающих, скорее всего, центрам Льюиса и Бренстеда (см., например, рис. 6). Рассчитанные на их основе значения общей концентрации кислотных центров ($C_{\rm обш}$) с составом изменяются экстремально (через максимум при 70 мол. % CdSe), что можно объяснить конкурирующим количественным соотношением между центрами Льюиса и Бренстеда.

При экспонировании компонентов системы в атмосфере СО происходит снижение общей концентрации кислотных центров и исчезновение пика I. Опираясь на ранее предложенный меха-



Рис. 6. (а) Кинетические кривые изменения pH среды при диспергировании в воде компонентов системы InSb–CdSe: InSb (1); $(InSb)_{0.64}(CdSe)_{0.36}$ (2); $(InSb)_{0.5}(CdSe)_{0.5}$ (3); CdSe (4). (6) Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования InSb, экспонированного на воздухе (1) и в атмосфере CO (2).

низм адсорбции CO на алмазоподобных полупроводниках [1, 10], логично считать, в подтверждение высказанным соображениям о происхождении пиков I и II, что пик I определяет концентрацию центров Льюиса. Связывание последних с молекулами CO и обуславливает его исчезновение.

Таким образом, результаты механохимических исследований, позволивших проследить за поведением свежеобразованных поверхностей в заданной среде во времени, и неводного кондуктометрического титрования подтвердили результаты определения pH изоэлектрического состояния и дополнили сведения о силе и природе кислотных центров.

Адсорбционные свойства

Внешний вид изобар адсорбции ($\alpha_P = f(T)$), результаты анализа равновесных и кинетических изотерм адсорбции ($\alpha_T = f(p)$; $\alpha_T = f(t)$) (см., например, рис. 7), расчеты значений энергий акти-



Рис. 7. (а) Изобара адсорбции СО на InSb при $P_{\rm H} = 4.4$ Па. (б) Равновесные изотермы адсорбции СО на InSb при 396 (1), 428 (2) К. (в) Кинетические изотермы адсорбции СО на InSb при 353 (1), 373 (2) К и $P_{\rm H} = 4.4$ Па.

вации ($E_{\alpha} = 43.4 - 104.4 \ кДж/моль)$ и теплот ($q_{\alpha} = 6.17 - 36.0 \ кДж/моль$) адсорбции [4] *свидетельствуют о протекании химической активированной адсорбции СО* уже при комнатной температуре. Подтверждением может служить и рост электропроводности адсорбентов в этих условиях [8].

Равновесные изотермы адсорбции описываются в основном уравнением Лэнгмюра, кинетические изотермы адсорбции — уравнением Рогинского—Зельдовича—Еловича [4, 8]. С ростом степени заполнения поверхностей энергия активации адсорбции увеличивается, теплота адсорбции уменьшается, что в дополнение к результатам неводного кондуктометрического титрования указывает на неоднородный характер поверхностей

и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров [1, 8].

На основе результатов выполненных адсорбционных исследований с учетом электронной природы молекул СО, их "поведения" на других алмазоподобных полупроводниках [1, 8], кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы InSb—CdSe, логично считать, что в данном случае адсорбция СО протекает по донорно-акцепторному механизму с участием преимущественно координационно-ненасыщенных атомов (скорее всего, атомов А с более выраженными металлическими свойствами), с образованием поверхностных соединений типа карбонилов линейной структуры [8]:

$$O = C + A_{\Box} \longrightarrow O = C^{+\delta} | A^{-\delta}_{\downarrow e^{-\delta}} .$$

Здесь донором электронных пар выступает молекула газа, а акцептором — поверхностный атом со свободными *d*- и *p*-орбиталями. При различной координационной ненасыщенности поверхностных атомов возможно образование нескольких связей, отличающихся степенью делокализации электронов и прочностью.

При изучении адсорбции аммиака было обнаружено сходство с адсорбцией оксида углерода по опытным зависимостям, характеру, механизму (см., например, рис. 8). При этом наиболее активным по отношению к CO – более кислотному газу оказался CdSe, а по отношению к NH₃ – основному газу – твердый раствор (InSb)_{0.30}(CdSe)_{0.70}.

Следует заметить, что поверхность этого твердого раствора отличается и наибольшей концентрацией кислотных центров ($C_{\rm ofm}$). То есть, наблюдается прямая связь между кислотно-основными и адсорбционными свойствами. Она подтверждается одинаковыми закономерностями в изменениях силы кислотных центров (pH_{изо}) и величин адсорбции на исходных бинарных соединениях (InSb, CdSe), коррелирующими, в свою очередь, с закономерностями в изменениях их объемных физико-химических свойств (таких как температура плавления – $T_{пл}$, ширина запрещенной зоны – ΔE , разность электроотрицательностей – Δx) (табл. 1).



Рис. 8. Изобары адсорбции NH₃ на (InSb)_{0.3}(CdSe)_{0.7} (*1*); CdSe (*2*); InSb (*3*).

Эти корреляции существенно дополняет корреляция между ΔE и р $H_{_{\rm H30}}$ (рис. 3).

В итоге можно говорить о подтверждении прогнозируемых возможностей (о них речь шла выше) оценки поверхностных свойств полупроводников данной и подобных систем, опираясь на известные объемные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом изотермической диффузии исходных бинарных соединений (InSb, CdSe) получены твердые растворы $(InSb)_x(CdSe)_{1-x}$, аттестованные (преимущественно на основе результатов рентгенографических исследований) как твердые растворы замещения со структурой сфалерита и вюрцита (в зависимости от состава).

Выполнены оптические (КР-, ИК-спектроскопические) и электрофизические (удельной электропроводности, эффекта Холла) исследования полученных твердых растворов, в сравнении с исходными бинарными соединениями, результаты которых пополнили сведения о свойствах перспективных сложных алмазоподобных полупроводников и использованы для более однозначной аттестации твердых растворов.

Таблица 1. Значения объемных (T_{nn} , ΔE , Δx) и поверхностных (pH_{изо}) свойств исходных бинарных соединений системы InSb–CdSe, экспонированных на воздухе

Состав	Температура плавления $(T_{\text{пл}}), °C$	Ширина запрещенной зоны (Δ <i>E</i>), эВ	Разность электроотрицательностей (Δx)	рН _{изо}
InSb	525	0.18	0.1	6.3
CdSe	1258	1.88	0.8	6.81

На основе выявленных закономерностей в изменениях (с составом) оптических и электрофизических свойств высказаны прогнозы о поверхностных свойствах компонентов системы InSb—CdSe.

Исследованы их поверхностные свойства (химический состав поверхностей, кислотно-основные, адсорбционные — по отношению к СО и NH₃).

Установлены природа активных центров (кислотно-основных, адсорбционных), характер и механизм изученных поверхностных атомно-молекулярных процессов, их взаимосвязанные закономерности, корреляции с закономерностями в изменениях объемных физико-химических свойств, облегчающие поиск новых материалов для газовых сенсоров-датчиков. В данном случае такими претендентами являются твердый раствор (InSb)_{0.30}(CdSe)_{0.70} и CdSe.

В практическом плане заслуживает внимания и установленный неодинаковый тип проводимости бинарных компонентов (InSb, CdSe) и твердых растворов (InSb)_x(CdSe)_{1 – x} указанных составов: соответсвенно *n*- и *p*-тип. Это позволяет предложить их в качестве материалов для *p*-*n*-гетеропереходов и последующего изготовления люминесцентных диодов и фотоэлектрических преобразователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
- Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства, применение / Под ред. Касьяна В.А., Кетруша П.И., Никольского Ю.А. и др. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.

- 3. *Гладких Н.П.* Структура тонких пленок. Х.: ХНУ, 2006. 185 с.
- 4. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: ИГУ, 1995. 300 с.
- Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
- 6. *Смыслов Е.Ф.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
- 7. *Сушинский М.М.* // Успехи физических наук. 1988. Т. 154. Вып. 3. С. 353.
- Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: ОмГТУ, 2010. 400 с.
- 9. *Павлов Л.П.* Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1975. 203 с.
- Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: ИГУ, 1984. 186 с.
- Майдановская Л.Г. // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1963. С. 212.
- 12. *Крешков А.В., Быкова Л.Н., Казарян Н.А.* Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.
- 13. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: ОмГТУ, 2001. 175 с.
- 14. *Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А.* Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. 300 с.
- 15. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
- Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- 17. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.