

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183+541.423.2:621.315.592.4

НОВЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ InP–CdTe, CdS–CdTe. ИХ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. И. А. Кировская¹*, П. Е. Нор¹, А. О. Эккерт¹, Р. В. Эккерт¹,
Н. В. Черноус¹, Л. В. Колесников²

¹Омский государственный технический университет, Омск, Россия

²Кемеровский государственный университет, Пр. Мира, 11, Кемерово, 644050 Россия

*e-mail: Kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в редакцию 30.12.2019 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Исходя из известных сведений об основных объемных свойствах исходных бинарных соединений (InP, CdS, CdTe) и возможностей метода изотермической диффузии, разработаны методики получения твердых растворов систем InP–CdTe, CdS–CdTe (гетеро- и гомозамещения). Полученные твердые растворы на основе результатов рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических и оптических исследований аттестованы как твердые растворы замещения со структурами соответственно сфалерита и вюрцита; впервые определены средние размеры ($d_{ср}$) и средние числа ($n_{ср}$) наиболее представленных частиц в компонентах систем, значения ширины запрещенной зоны (ΔE) твердых растворов. Изучены кислотно-основные свойства поверхностей компонентов систем, показан их слабокислый характер при относительно повышенной кислотности поверхностей твердых растворов системы InP–CdTe. Установлены как плавные, так и экстремальные зависимости от состава объемных и поверхностных свойств. Даны объяснения обнаруженных общности и различия в поведении твердых растворов систем преимущественным влиянием либо общего бинарного компонента (CdTe), либо первых бинарных компонентов (InP, CdS), отличающихся значениями ширины запрещенной зоны, разности электроотрицательностей, доли ионной связи. Высказаны соображения о возможностях использования облегченного пути поиска новых адсорбентов – материалов для полупроводникового газового анализа.

DOI: 10.31857/S0044185622050114

ВВЕДЕНИЕ

Объекты исследований в данной работе – твердые растворы систем гетеро- и гомозамещения (InP–CdTe, CdS–CdTe) – возможные перспективные адсорбенты – материалы современной техники, в частности, сенсорной техники.

При выборе этих систем интерес представляло влияние состава на объемные и поверхностные свойства, которое должно определяться, при общем втором бинарном компоненте (CdTe), первыми бинарными компонентами типа $A^{III}B^V$ (InP) и $A^{II}B^VI$ (CdS). Целесообразность сравнительного изучения систем гетеро- и гомозамещения подкрепляется и еще непознанной сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов.

В отличие от твердых растворов гомогенного замещения – извалентных твердых растворов, в твердых растворах гетерогенного замещения атомы-заместители выступают в решетке основного вещества как электрически активные примеси.

Это должно сопровождаться легированием основного вещества, а с накоплением второго компонента – изменением кристаллической решетки и в результате изменением физических и физико-химических свойств твердых растворов. Причем, последнее может быть как статистическим (плавным), так и экстремальным, что представляет особый интерес при поиске новых материалов.

Здесь, при фундаментальности выполненной работы, заложен и практический аспект.

Назначению работы отвечают поставленные задачи:

– по разработанным методикам и режимам получить твердые растворы систем гетеро- и гомозамещения (InP–CdTe, CdS–CdTe);

– полученные твердые растворы аттестовать на основе результатов рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических, УФ-спектроскопических исследований, одновременно определив их структуру и обогатив сведения о свойствах

многокомпонентных алмазоподобных полупроводников;

– выполнить исследования поверхностных (кислотно-основных) свойств твердых растворов (в сравнении с исходными бинарными соединениями), определить относительную активность поверхностей по отношению к газам различной электронной природы;

– выявить взаимосвязанные закономерности в изменении изученных свойств с изменением состава, которые использовать для менее трудоемкого поиска новых материалов – первичных преобразователей сенсоров-датчиков.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 0.09; 0.12; 0.16; 0.18$ моль), $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 0.16; 0.24; 0.45; 0.61$ моль) использовали метод изотермической диффузии, модернизированный с учетом известных основных объемных свойств исходных бинарных соединений (InP , CdS , CdTe), а также отработанные режимы и программы температурного нагрева [1]. Завершение синтеза, структуру твердых растворов определяли по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами микро-, электронно-микроскопических, УФ-спектроскопических исследований, существенно обогативших информацию о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках.

Полученные в форме слитков твердые растворы для проведения исследований использовали, как и исходные бинарные соединения, в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{уд}} = 0.34\text{--}1.2 \text{ м}^2/\text{г}$).

Заданные мольные составы сверялись с элементарными, найденными по результатам электронно-микроскопических исследований (см. ниже), отмечая их практическое совпадение.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы “Bruker” AXS ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.15406 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$) по методике большеугловых съемок [2–4], с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе, а также базы данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2 и программы TOPAS 3.0 (Bruker) соответственно для расшифровки полученных рентгенограмм (дифрактограмм) и уточнения параметров решеток; *микроскопические* – на приборах КН 8700 (Компания Нилох, Япония) и Микромед “Поляр 3” с разрешающей способностью до 7000 [5]; *электронно-микроскопические* – на сканирующем электронном микроскопе JSM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [6]; *УФ-спектроскопические* – на спектрофотометрах UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диф-

фузионного отражения ISR-240A и SPECORD-40, в диапазоне 190–900 нм, с разрешением 1 нм [6].

О *поверхностных свойствах* судили по значениям водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей ($\text{pH}_{\text{изо}}$). Их определяли методом гидролитической адсорбции [7] с участием в роли адсорбентов-амфолитов компонентов изучаемых систем $\text{InP}\text{--}\text{CdTe}$, $\text{CdS}\text{--}\text{CdTe}$ с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. Конечной задачей являлось нахождение pH среды, в которой адсорбенты-амфолиты отщепляют равные (незначительные) количества ионов H^+ и OH^- .

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики, обработки результатов количественного анализа и компьютерных программ Stat-2, Microsoft Exel и Origin.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам рентгенографических исследований, в системах $\text{InP}\text{--}\text{CdTe}$, $\text{CdS}\text{--}\text{CdTe}$ образуются твердые растворы замещения со структурой сфалерита в первой и, в зависимости от состава, со структурой сфалерита или вюрцита во второй. К критериям следует отнести: смещение на рентгенограммах линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий исходных бинарных соединений при постоянном их числе; положение и распределение линий по интенсивности (рис. 1); плавные изменения с составом рассчитанных на основе рентгенограмм значений параметров (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) кристаллических решеток (табл. 1).

Имеющие место в обеих системах отклонения зависимостей $\rho_r = f(x_{\text{CdTe}})$ от правила Вегарда (рис. 2) можно объяснить влиянием неоднородного распределения катион-анионных комплексов как следствия сложных внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [8]. С такими соображениями согласуется поликристаллическая структура поверхностей компонентов систем с неоднородным распределением кристаллитов, установленная по результатам микроскопических и электронно-микроскопических исследований (рис. 3, 4).

Отклоняются от правила Вегарда (имеют экстремальный характер) также зависимости от состава значений среднего размера (d_{cp}) и среднего числа (n_{cp}) частиц, наиболее представленных в компонентах систем, найденных по микроскопическим и электронно-микроскопическим изображениям (рис. 2, 3 [9, 10]). Причем, экстремумы на указанных зависимостях в обеих системах приходятся на близкое (избыточное) содержание об-

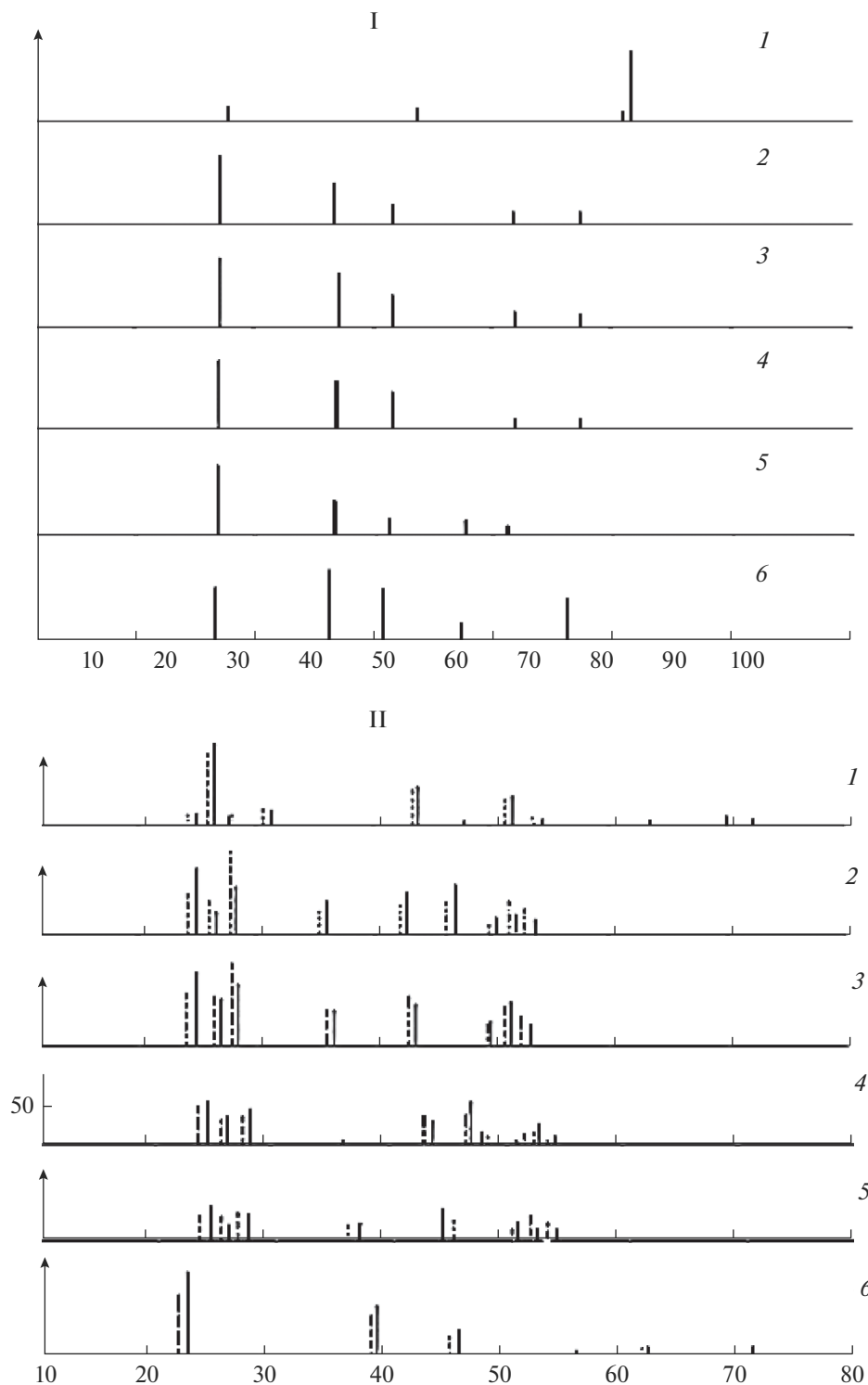


Рис. 1. Рентгенограммы компонентов систем InP–CdTe (I): 1 – InP; 2 – $(\text{InP})_{0.18}(\text{CdTe})_{0.82}$; 3 – $(\text{InP})_{0.16}(\text{CdTe})_{0.84}$; 4 – $(\text{InP})_{0.12}(\text{CdTe})_{0.88}$; 5 – $(\text{InP})_{0.09}(\text{CdTe})_{0.91}$; 6 – CdTe и CdS–CdTe (II): 1 – CdS; 2 – $(\text{CdS})_{0.16}(\text{CdTe})_{0.84}$; 3 – $(\text{CdS})_{0.24}(\text{CdTe})_{0.76}$; 4 – $(\text{CdS})_{0.45}(\text{CdTe})_{0.55}$; 5 – $(\text{CdS})_{0.61}(\text{CdTe})_{0.39}$; 6 – CdTe.

Таблица 1. Значения параметра (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) кристаллических решеток компонентов системы InP–CdTe

Мольная доля CdTe (X_{CdTe})	Тип кристаллической решетки	a , Å	d_{hkl} , Å			ρ_r , г/см ³
			111	220	311	
0	Куб.	5.893 ± 0.001	3.40252	1.77590	–	4.7312
0.82	Куб.	6.340 ± 0.001	3.66024	2.24713	1.91720	5.8137
0.84	Куб.	6.344 ± 0.001	3.66311	2.24683	1.91631	5.8513
0.88	Куб.	6.371 ± 0.001	3.67841	2.25697	1.92505	5.8734
0.91	Куб.	6.403 ± 0.001	3.69730	2.26366	1.93226	5.8577
1	Куб.	6.481 ± 0.001	3.7280	2.28136	1.94876	5.8545

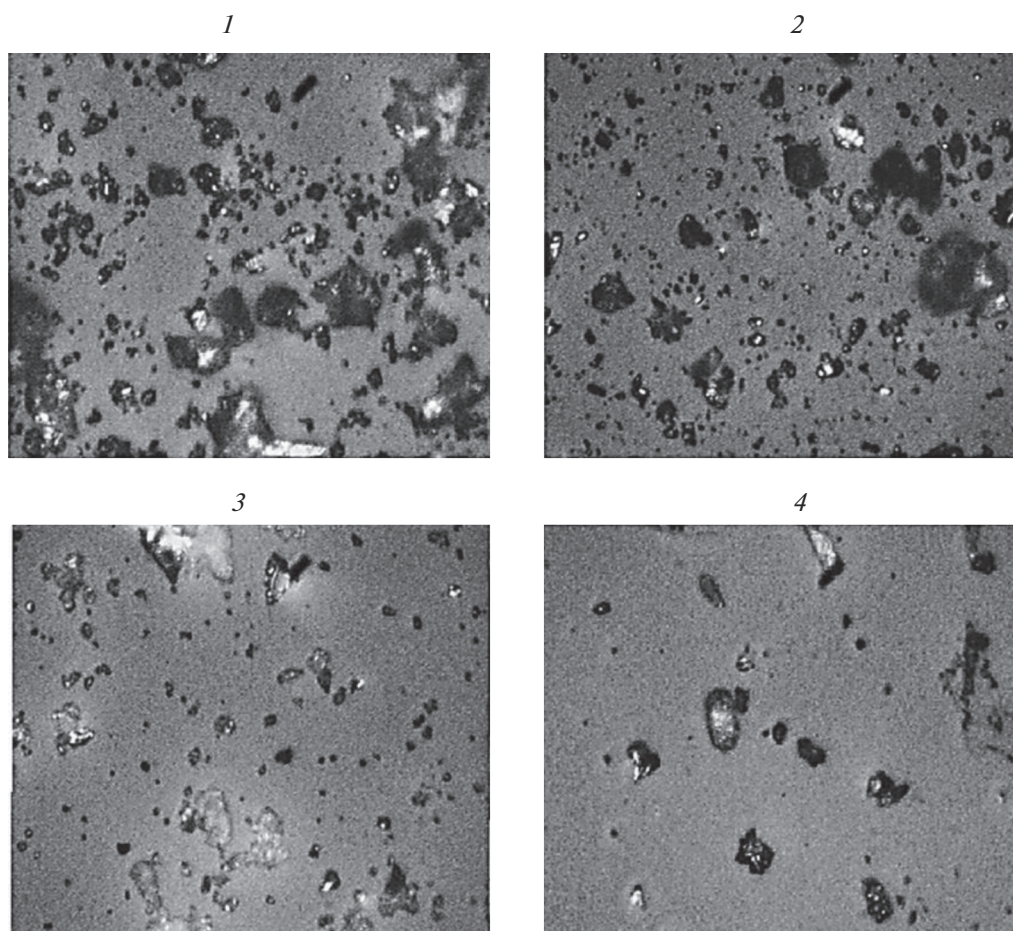
шего второго компонента – CdTe (88 и 84 мол. %), что свидетельствует о его преобладающем влиянии.

При этом на структуру твердых растворов преобладающее влияние оказывают первые компоненты систем InP–CdTe, CdS–CdTe: InP и CdS соответственно.

Теллурид кадмия оказывает существенное влияние и на форму УФ-спектров [10]. Рассчитанные на их основе значения ширины запре-

щенной зоны (ΔE) в рядах InP \rightarrow (InP) _{x} (CdTe) _{$1-x$} \rightarrow CdTe; CdS \rightarrow (CdS) _{x} (CdTe) _{$1-x$} \rightarrow CdTe изменяются в пределах 1.35–1.61 и 1.51–2.44 эВ соответственно.

Как показали результаты исследований кислотно-основных свойств, поверхности компонентов систем InP–CdTe, CdS–CdTe, экспонированных на воздухе, имеют слабокислый характер:

**Рис. 2.** Микроскопические изображения порошков InP (1); (InP)_{0.16}(CdTe)_{0.84} (2); (InP)_{0.09}(CdTe)_{0.91} (3); CdTe (4).

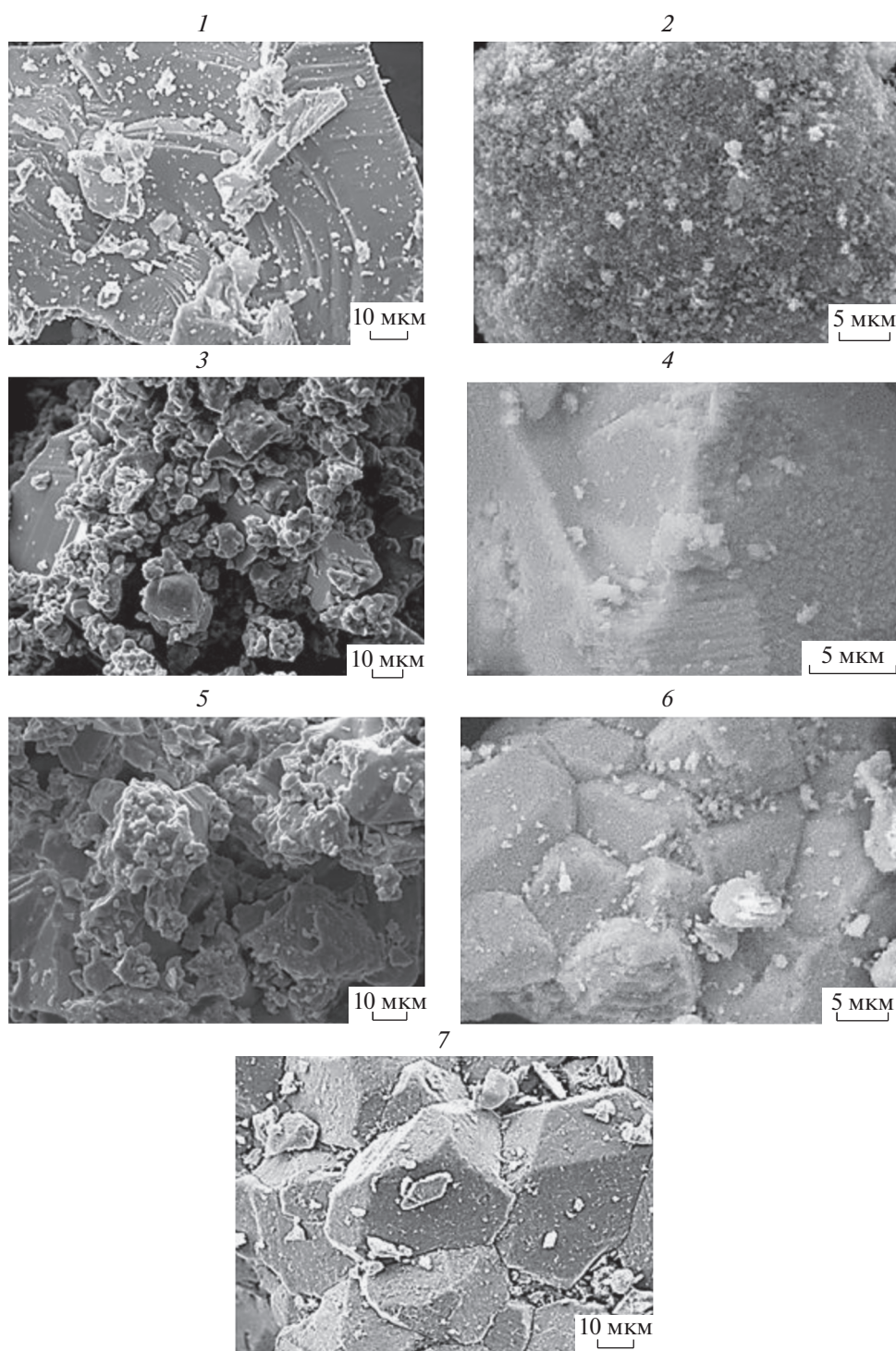


Рис. 3. SEM-изображения порошков InP (1); CdS (2) $(\text{InP})_{0.18}(\text{CdTe})_{0.82}$ (3); $(\text{CdS})_{0.61}(\text{CdTe})_{0.39}$ (4); $(\text{InP})_{0.16}(\text{CdTe})_{0.84}$ (5), $(\text{CdS})_{0.16}(\text{CdTe})_{0.84}$ (6); CdTe (7).

значения $pH_{\text{изо}}$ укладываются в пределах 5.58–6.3 и 5.9–6.5, изменяясь с составом экстремально в первом случае и плавно – во втором (рис. 5). Здесь сказываются отмеченные выше неодинаковые механизмы образования твердых растворов в

системах гетерозамещения (InP–CdTe) и гомозамещения (CdS–CdTe) [1]. Внешне это проявляется в определяющем влиянии первых бинарных компонентов (InP, CdS), заметно отличающихся по значениям ширины запрещенной зоны

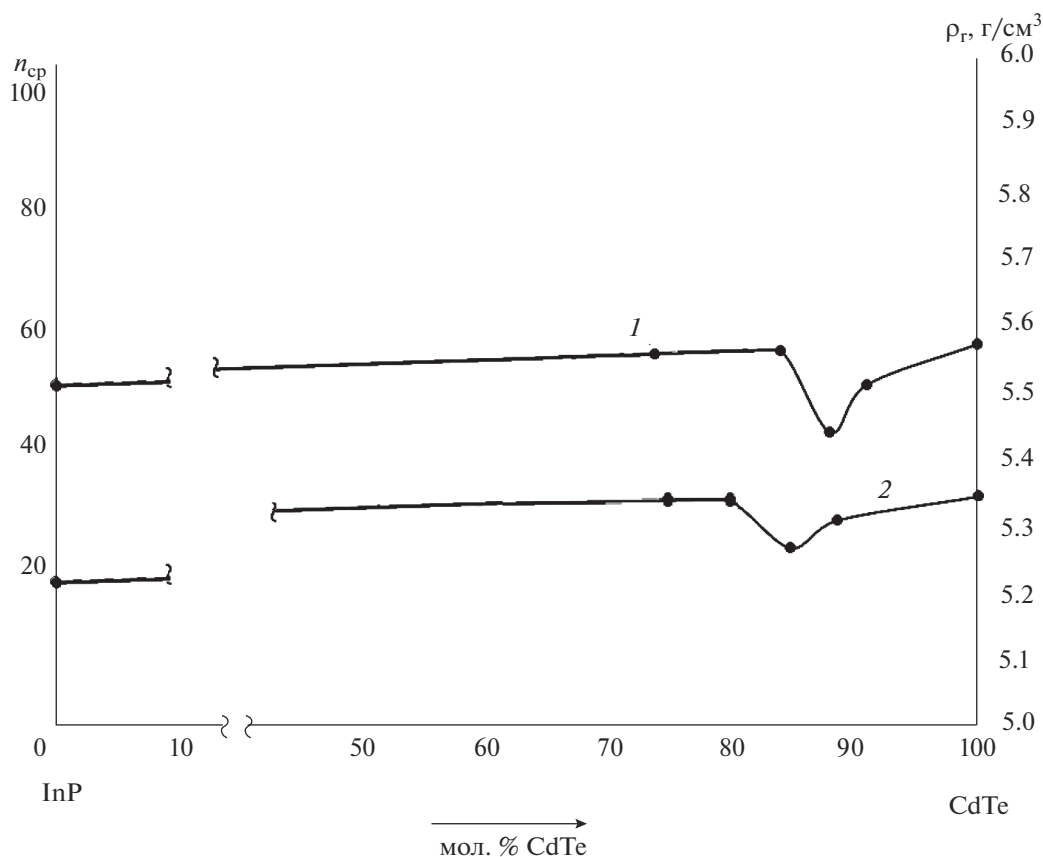


Рис. 4. Зависимости от состава значений рентгеновской плотности – ρ_r (1) и среднего числа наиболее представленных частиц – $n_{ср}$ (2) компонентов системы InP–CdTe.

($\Delta E_{InP} = 1.35$; $\Delta E_{CdS} = 2.44$ эВ). А конкретно прослеживается уже обнаруженная нами ранее [9] связь между относительными величинами разницы в значениях ширины запрещенной зоны исходных бинарных соединений и характером зависимостей от состава свойств образованных ими твердых растворов. Так, в системе InP–CdTe $\Delta E_{InP} = 1.35$ эВ, $\Delta E_{CdTe} = 1.51$ эВ, величина разности между ними составляет 0.16 эВ; в системе CdS–CdTe при $\Delta E_{CdS} = 2.44$ эВ, $\Delta E_{CdTe} = 1.51$ эВ подобная величина составляет 0.93 эВ. И, как следствие, с уменьшением величины разницы между значениями ΔE первых исходных бинарных компонентов растет тенденция к экстремальному характеру зависимости поверхностных (кислотно-основных) свойств от состава (рис. 5).

Наличие экстремума (минимума) на зависимости $pH_{изо} = f(x_{CdTe})$, в свою очередь, отражает конкуренцию в относительных вкладах в кислотно-основные свойства поверхностей центров Льюиса и Бренстеда на фоне сложных внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [1, 9].

Научный и практический интерес представляют установленная связь между поверхностными и

объемными (кислотно-основными и структурными) свойствами. Отмечаем: минимуму среднего числа наиболее представленных в компонентах частиц ($n_{ср}$) и соответственно минимуму рентгеновской плотности (ρ_r) отвечает минимум $pH_{изо}$ (рис. 4, 5). Наличие связи между $pH_{изо}$ и ρ_r позволяет говорить об определяющем вкладе в кислотно-основные свойства поверхностей центров Льюиса, за которые ответственны преимущественно поверхностные атомы, координационная ненасыщенность и, тем самым, активность которых растет с уменьшением плотности.

Связь между поверхностными и объемными свойствами проявилась не только в рамках отдельных изученных систем (InP–CdTe, CdS–CdTe), но и при их сопоставлении. Здесь дополнительно подтвердилось преобладающее и неодинаковое влияние на свойства твердых растворов систем первых бинарных компонентов (InP, CdS): присутствие в системе CdS–CdTe сульфида кадмия, отличающегося от первого бинарного компонента системы InP–CdTe – фосфида индия большей шириной запрещенной зоны ($\Delta E_{CdS} = 2.44$ эВ, $\Delta E_{InP} = 1.35$ эВ), большей электроотрицательностью ($\Delta X_{CdS} = 0.88$, $\Delta X_{InP} = 0.61$), соответственно

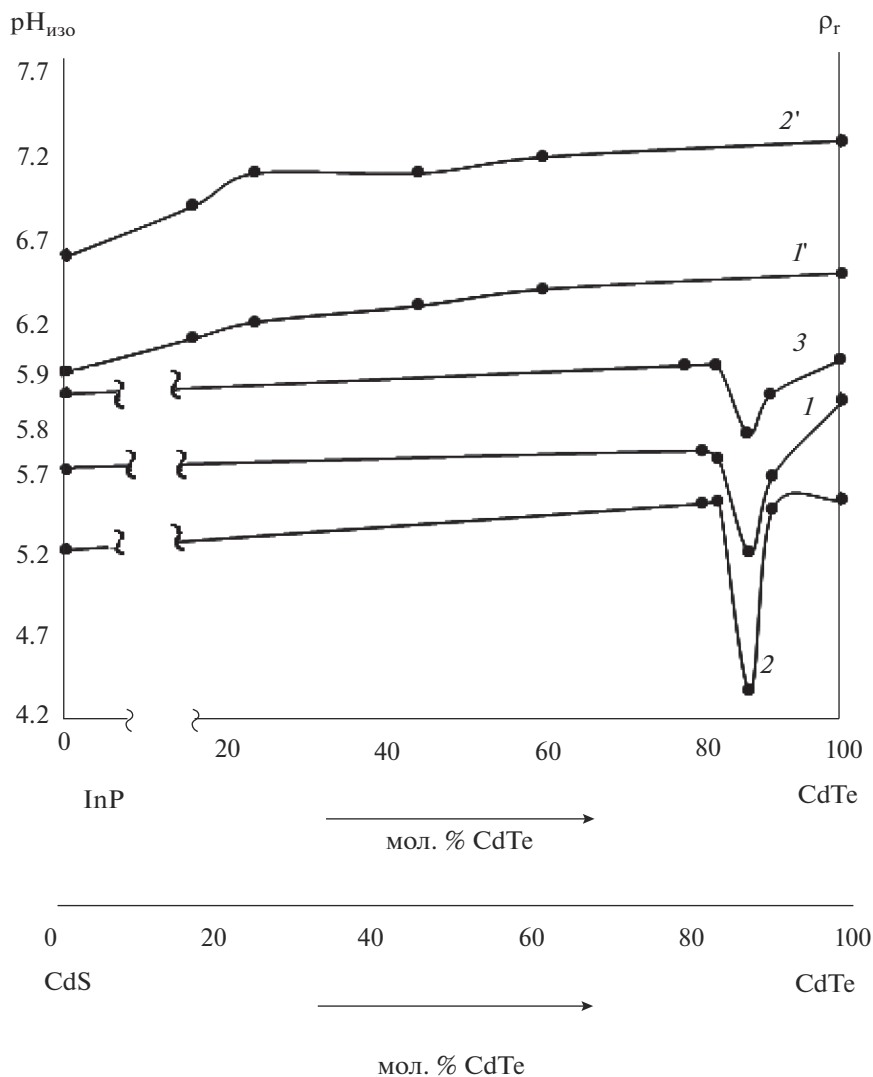


Рис. 5. Зависимости от состава значений pH изоэлектрического состояния поверхностей – pH_{изо} компонентов систем InP–CdTe (1, 2), CdS–CdTe (1', 2'), экспонированных на воздухе (1, 1'), в атмосфере NO₂ (2), в аммиаке (2'), и рентгеновской плотности – ρ_r компонентов системы InP–CdTe (3), экспонированных на воздухе.

большой долей ионной связи, обусловило и более основной характер – повышенные значения pH_{изо} твердых растворов (CdS)_x(CdTe)_{1-x}.

Другими словами, поверхности твердых растворов системы InP–CdTe оказались более кислыми (значения pH_{изо} составляют 5.6–6.0), по

Таблица 2. Значения параметров (*a*, *c*), межплоскостных расстояний (*d_{hkl}*) и рентгеновской плотности кристаллических решеток компонентов системы CdS–CdTe

Мольная доля CdTe (<i>X</i> _{CdTe})	Тип крист. решетки	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>d_{hkl}</i> , Å				ρ _r , г/см ³
				111	220	200	004	
0	Куб.	6.476 ± 0.010	–	3.74 ± 0.004	2.29 ± 0.002	–	–	5.85
0.39	Гекс.	4.13 ± 0.001	6.76 ± 0.012	–	–	1.82 ± 0.003	1.69 ± 0.001	6.07
0.55	Гекс.	4.17 ± 0.002	6.76 ± 0.01	–	–	1.81 ± 0.002	1.68 ± 0.002	6.26
0.76	Гекс.	4.18 ± 0.16	6.8 ± 0.013	–	–	1.78 ± 0.001	1.71 ± 0.001	7.0
0.84	Гекс.	4.16 ± 0.1	6.75 ± 0.028	–	–	1.80 ± 0.003	1.69 ± 0.0018	7.33
1	Гекс.	4.15 ± 0.002	6.71 ± 0.011	–	–	1.79 ± 0.005	1.68 ± 0.0028	4.83

сравнению с поверхностями твердых растворов системы CdS–CdTe (значения $pH_{\text{изо}}$ составляют 5.9–6.5).

Интерес представлял и отмеченный факт о слабокислом характере поверхностей компонентов систем InP–CdTe, CdS–CdTe ($pH_{\text{изо}} < 7$), позволивший предположить их повышенную активность по отношению к основным газам [1, 9]. Как показал опыт, действительно, при воздействиях основного газа – аммиака кислотность поверхностей снижается ($pH_{\text{изо}}$ возрастает, в пределе на 0.9), в отличие от воздействий кислотного газа – NO_2 ($pH_{\text{изо}}$ снижается, в пределе на 0.6) (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием модернизированного метода изотермической диффузии, обоснованных режимов и программ температурного нагрева получены твердые растворы систем гетеро- и гомозамещения: InP–CdTe, CdS–CdTe.

На основе результатов рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических, УФ-спектроскопических исследований они аттестованы как твердые растворы замещения со структурой сфалерита применительно к системе InP–CdTe и со структурой сфалерита, либо вюрцита (в зависимости от состава) применительно к системе CdS–CdTe.

Впервые определены средние размеры ($d_{\text{ср}}$) и средние числа ($n_{\text{ср}}$) наиболее представленных частиц в компонентах систем, значения ширины запрещенной зоны твердых растворов.

Исследованы кислотно-основные свойства поверхностей твердых растворов и бинарных компонентов систем. Обнаружен их слабокислый характер ($pH_{\text{изо}} < 7$) и при этом относительно повышенная кислотность твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$.

Установлены закономерности в изменениях с составом объемных и поверхностных свойств при преобладающем влиянии статистического или экстремального фактора, связь между закономерностями.

Отмечены и объяснены общность и различия в свойствах твердых растворов изученных систем, характере их изменений с составом.

На основе связи между установленными закономерностями, соответственно связи между поверхностными и объемными свойствами показана возможность менее трудоемкого поиска новых адсорбентов – материалов для полупроводникового газового анализа, исключая трудоемкие исследования поверхностных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кировская И.А.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
2. *Миркин С.Е.* Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Гос. физ.-мат. лит.-ры, 1961. 863 с.
3. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
4. *Смыслов Е.Ф.* Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33–35.
5. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al.* Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1981. 303 p.
6. *Sobolev V.V., Shushkov S.V.* // Semiconductors. 2011. V. 45. № 10. P. 1247.
7. *Майдановская Л.Г.* О водородном показателе изоэлектрического состояния амфотерных катализаторов // Каталитические реакции в жидкой среде. Алма-ата: АН КазССР, 1963. С. 212–217.
8. *Кировская И.А. и др.* Адсорбенты на основе систем типа $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ – материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 267 с.
9. *Кировская И.А., Нор П.Е., Букашкина Т.Л.* Параллели и взаимосвязанные закономерности в изменениях объемных и поверхностных свойств систем $CdV^{VI}-CdTe$ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 10. С. 30–36.
10. *Kirovskaya I.A., Nor P.E.* Predicting surface properties of the novel materials $Cd(B^{VI})_x(B^{VI})_{1-x}$ by their bulk physicochemical properties // Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines, Dynamics 2016 Proceedings. 2016. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1109/Dynamics.2016.7819024>