

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ГЕТЕРОСИСТЕМЫ InSb-ZnS — ПЕРВИЧНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ

С использованием специально разработанной методики получены твердые растворы полупроводниковых соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (InSb), $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ (ZnS) различного состава $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$. По результатам выполненных рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических исследований полученные твердые растворы аттестованы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита, а также обогатены сведения о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках.

Определен химический состав поверхностей твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb-ZnS, экспонированных на воздухе и в высоковакуумных, высокотемпературных условиях.

Согласно результатам исследований кислотно-основных свойств, поверхности экспонированных на воздухе компонентов системы InSb-ZnS относятся к слабокислой области ($\text{pH}_{\text{изо}} < 7$). Выказаны и подтверждены соображения о преобладающем относительном вкладе кислотных центров Льюиса и о повышенной активности поверхностей к основным газам.

Установлены взаимосвязанные закономерности изменений с составом объемных и поверхностных свойств. Показана целесообразность их использования для менее трудоемкого поиска новых материалов сенсорной техники.

Полученные твердые растворы, особенно с наименьшими $\text{pH}_{\text{изо}}$, рекомендованы для изготовления сенсоров на микропримеси основных газов, в частности NH_3 .

Ключевые слова: новые материалы, твердые растворы, объемные и поверхностные свойства, закономерности изменений свойств, корреляции, сенсоры.

Введение. В данной работе исследуемые объекты представляли собой твердые растворы системы InSb-ZnS, в которой катионно- и анионообразующими являются элементы различных групп периодической системы Д. И. Менделеева. Поэтому при образовании твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ атомы-заместители в решетке основного вещества выступают как активные примеси. При легировании основного вещества с накоплением второго, а также при комбинированном действии составляющих веществ (компонентов) в роли макро-, микроэффектов изменяется кристаллическая решетка, возможны упорядочение, упрочнение структуры, получение высоких концентраций примесных центров, координационной ненасыщенности атомов, а отсюда — изменения физических и физико-химических свойств твердых растворов с изменением состава.

Причем эти изменения при отмеченной сложности внутренних процессов, сопровождающих образование твердых растворов, могут быть как предсказуемо плавными, так и экстремальными, особенно интересными с научной и практической точек зре-

ния при поиске новых материалов современной, в частности сенсорной техники.

Анонсируемое поведение твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ нашло отражение в ниже описанных результатах выполненных исследований объемных (кристаллохимических, структурных) и поверхностных (химического состава поверхностей, кислотно-основных) свойств.

Экспериментальная часть. Для исследований твердые растворы $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ ($x = 2, 5, 8, 10, 20, 77, 82, 88, 93, 96$ мол.%) и исходные бинарные соединения (InSb, ZnS) использовали в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{yg}} = 0,31 - 1,35$ м²/г). Порошки твердых растворов получали по методике, базирующейся на изотермической диффузии и известных физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений, с использованием отработанных режима и программы температурного нагрева [1].

О завершении синтеза, образовании, структуре твердых растворов заключали на основе результатов рентгенографических исследований и кос-

венно — результатов микро-, электронно-микроскопических исследований. Критериями служили относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на рентгенограммах (дифрактограммах), зависимости от состава системы параметра решеток (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), рентгеновской плотности, среднего числа доминирующих частиц (n_{cp}).

Заданные молярные составы твердых растворов сверяли с элементными, найденными по результатам электронно-микроскопических исследований.

Рентгенографические исследования выполняли при комнатной температуре на приборе D8Advance Powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKERAXS в CuK_α -излучении ($\lambda = 0,154056$ нм), в области больших углов [2, 3], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye, а также базы данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2 и программы TOPAS 3.0 (Bruker) для соответственно расшифровки дифрактограмм и уточнения параметров решеток.

Микроскопические исследования осуществляли на приборах КН 8700 (компания Xilox, Япония) и Микромед «ПОЛАР-3» с разрешающей способностью до 7000 [4]; *электронно-микроскопические* — в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [5].

О химическом составе поверхностей компонентов системы InSb-ZnS заключали по ИК-спектрам, которые регистрировали на Фурье-спектрометре инфракрасном Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО, в диапазоне $400\text{--}4000$ см^{-1} [6, 7].

Кислотно-основные свойства поверхностей компонентов системы изучали методами гидролитической адсорбции (определение рН изоэлектри-

ческого состояния — $\text{pH}_{\text{изо}}$) [8] и ИК-спектроскопии МНПВО [6, 7]. Суть метода гидролитической адсорбции сводится к нахождению рН среды, в которой адсорбенты-амфолиты (т.е. амфотерные) отщепляют равные (незначительные) количества ионов H^+ и OH^- . Роль обозначенных адсорбентов выполняли InSb, ZnS и твердые растворы $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. По значениям $\text{pH}_{\text{изо}}$ судили о средней силе и относительном содержании кислотных и основных центров.

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

Обсуждение результатов. Результаты рентгенографических исследований (рис. 1, 2) свидетельствуют об образовании в системе InSb-ZnS (при заданных составах) твердых растворов замещения с кубической структурой сфалерита в соответствии с необходимыми критериями. К таким относятся: сдвиг на рентгенограммах (дифрактограммах) линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий бинарных соединений при постоянном их числе, относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий бинарных соединений и твердых растворов (рис. 1), отсутствие дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным соединениям, размытости линий, зависимости от состава значений параметра кристаллических решеток (a), межплоскостных

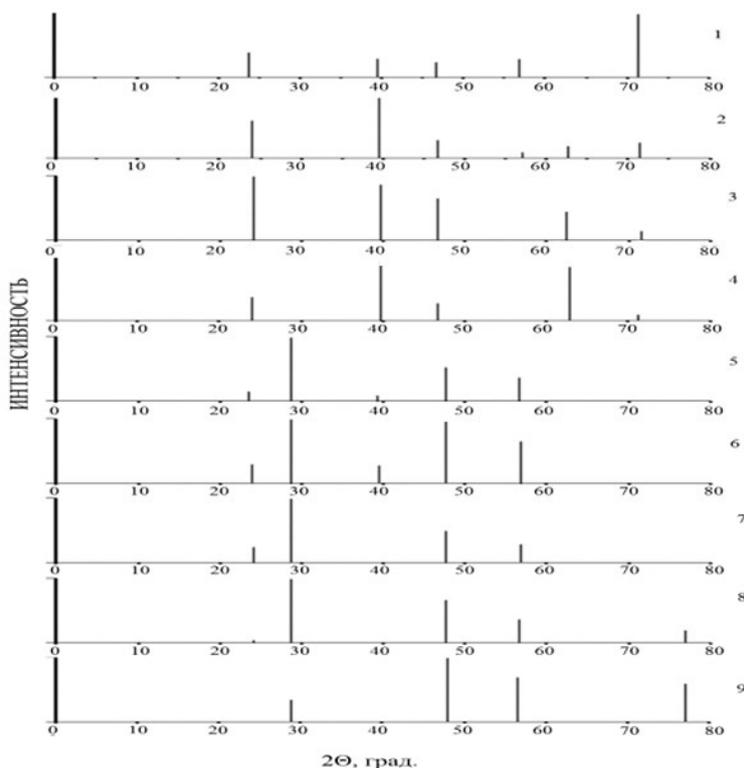


Рис. 1. Схемы рентгенограмм компонентов системы InSb-ZnS:
 1 — InSb; 2 — $(\text{InSb})_{0,98}(\text{ZnS})_{0,02}$; 3 — $(\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnS})_{0,05}$; 4 — $(\text{InSb})_{0,90}(\text{ZnS})_{0,10}$;
 5 — $(\text{InSb})_{0,20}(\text{ZnS})_{0,80}$; 6 — $(\text{InSb})_{0,23}(\text{ZnS})_{0,77}$; 7 — $(\text{InSb})_{0,18}(\text{ZnS})_{0,82}$;
 8 — $(\text{InSb})_{0,08}(\text{ZnS})_{0,92}$; 9 — $(\text{InSb})_{0,04}(\text{ZnS})_{0,96}$; 10 — ZnS

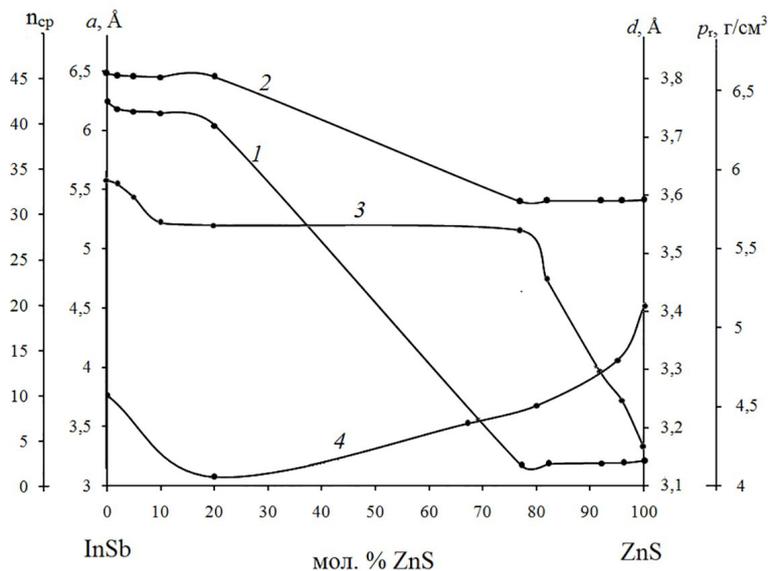


Рис. 2. Зависимости от состава значений параметра — a (2), межплоскостного расстояния — d_{111} (1), рентгеновской плотности — ρ_r (3) кристаллических решеток, среднего числа доминирующих в интервале 1–2 мкм частиц — n_{cp} (4) компонентов системы InSb-ZnS

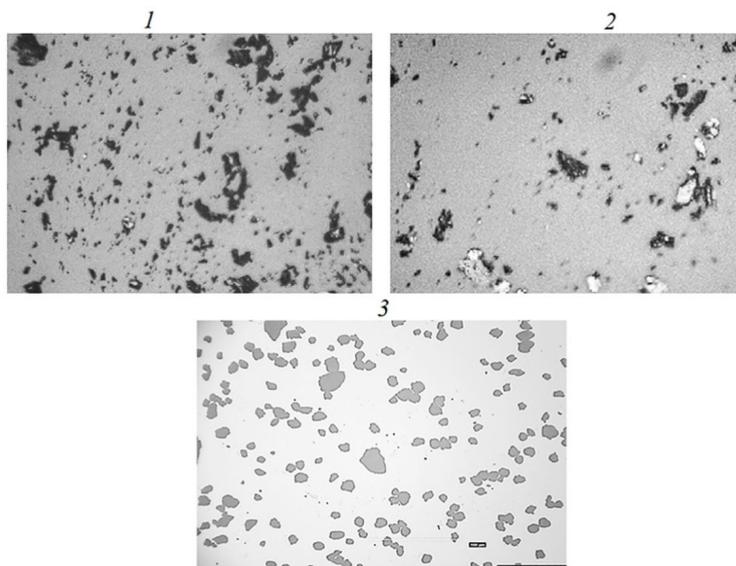


Рис. 3. Микроскопические изображения порошков InSb (1), $(\text{InSb})_{0,92}(\text{ZnS})_{0,08}$ (2), ZnS (3)

расстояний (d_{hkl}), плотности (ρ_r) (рис. 2). Наблюдаемые отклонения от плавных или линейных зависимостей $a = f(X_{\text{ZnS}})$, $d_{hkl} = f(X_{\text{ZnS}})$ при содержании в системе 77 мол. % ZnS можно объяснить изменением структуры, явно не проявившимся. Причиной такой неясности может служить еще допустимость при указанном составе (граничном содержании в системе ZnS) неограниченной взаимной растворимости бинарных соединений, то есть образование твердых растворов [9, 10].

Образование твердых растворов в системе подтверждают и **результаты микро-, электронно-микроскопических исследований**. рассчитанные на их основе средние числа доминирующих частиц (n_{cp}) с составом изменяются, как и параметр (a), межплоскостные расстояния (d_{hkl}) кристаллических решеток, экстремально (через минимум при том же составе — 77 мол.% ZnS, (рис. 2–4)).

По результатам электронно-микроскопических исследований (рис. 4) определены также элементные составы бинарных компонентов твердых растворов, практически совпадающие с заданными мольными, и структура поверхностей. Она поликристаллична с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты из зерен различных размеров.

Согласно ИК-спектрам МНПВО (рис. 5), химический состав исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей компонентов системы InSb-ZnS представлены преимущественно адсорбированными молекулами воды ($3500-3640$, $1630-1680$ см^{-1}), группами OH — ($3700-3750$ см^{-1}), углеродными соединениями ($2360,2850$, $2900-2920$ см^{-1}) и продуктами окисления поверхностных атомов [6, 11].

После вакуумной термической обработки ($P \approx 2,3 \cdot 10^{-4}$ Па, $T = 573-673$ К) поверхности осво-

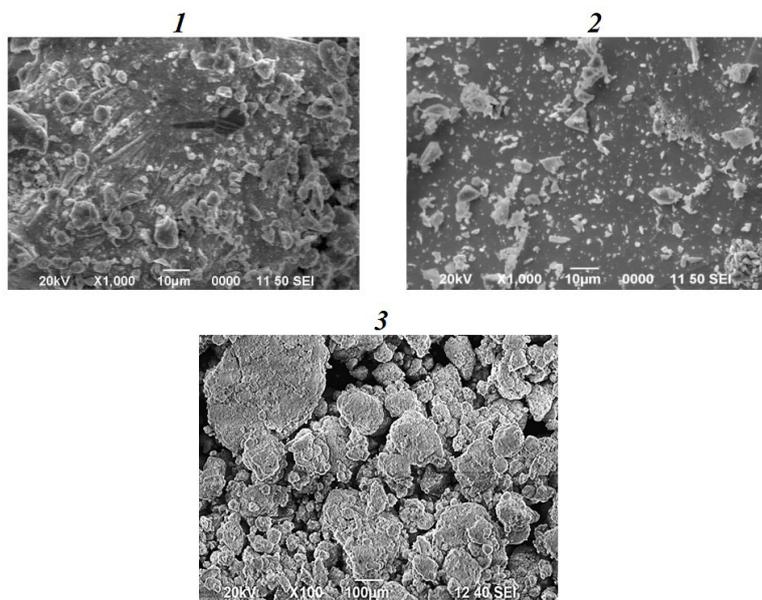


Рис. 4. РЭМ-изображения порошков InSb (1), $(\text{InSb})_{0,90}(\text{ZnS})_{0,10}$ (2), ZnS (3) в режиме фазового контраста

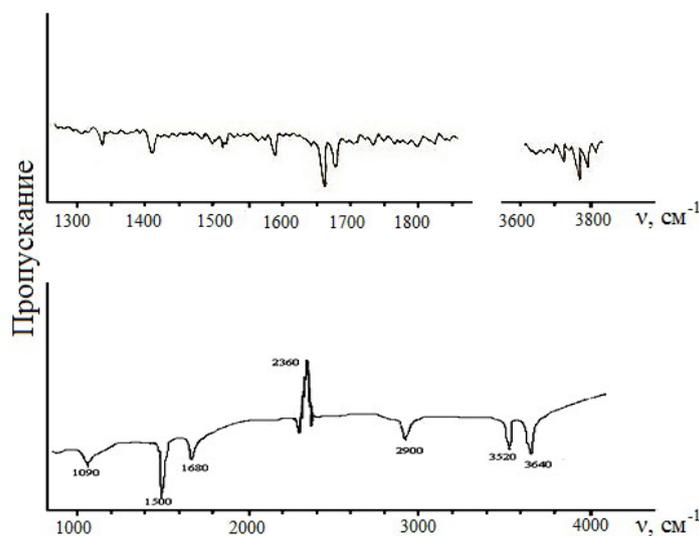


Рис. 5. ИК-спектры МНПВО поверхностей компонентов системы InSb-ZnS, экспонированных на воздухе: 1 — InSb, 2 — ZnS

бождаются от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидной фазы [11, 12].

По кислотно-основным свойствам поверхности компонентов системы InSb-ZnS, экспонированных на воздухе, являются слабокислыми: значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ укладываются в пределе 5,7–6,6, нарастая для твердых растворов с увеличением содержания ZnS (табл. 1) [13]. Это коррелирует с нарастанием значений ширины запрещенной зоны: от 0,18 до 3,67 эВ. То есть прослеживается связь между поверхностными и объемными свойствами, причина которой заложена в природе активных (кислотных) центров.

А именно с ростом ширины запрещенной зоны, соответственно разности электроотрицательностей ΔX (с 0,10 до 0,90) растет доля ионной связи, логично растет степень гидратации поверхностей, концентрация центров Бренстеда (в основном OH^- -групп) и в результате — относительный рост основности

поверхностей (рост $\text{pH}_{\text{изо}}$) [14] при абсолютном преобладании центров Льюиса ($\text{pH}_{\text{изо}}$ остается < 7).

Плавный характер изменения $\text{pH}_{\text{изо}}$ с изменением состава твердых растворов (табл. 1) дополнительно подтверждает их образование в системе InSb-ZnS.

В согласии с отмеченным выше слабокислым характером поверхностей компонентов системы InSb-ZnS [15], следовало ожидать их повышенную активность по отношению к основным газам. Такой прогноз подтвердился при прямых исследованиях воздействия основного газа (NH_3) на кислотность поверхностей: $\text{pH}_{\text{изо}}$ возрастает, достигая $\Delta \text{pH} > 1$.

Отсюда — целесообразность использования полученных твердых растворов (особенно с пониженными $\text{pH}_{\text{изо}}$) в качестве материалов — первичных преобразователей при изготовлении сенсоров на микропримеси основных газов, в частности NH_3 [16].

Значения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей ($pH_{\text{изо}}$) компонентов системы InSb-ZnS, экспонированных на воздухе

Состав (X_{ZnS} — мольная доля ZnS)	$pH_{\text{изо}}$
InSb	5,7
(InSb) _{0,8} (ZnS) _{0,2}	5,9
(InSb) _{0,23} (ZnS) _{0,77}	6,0
(InSb) _{0,18} (ZnS) _{0,82}	6,4
(InSb) _{0,12} (ZnS) _{0,88}	6,5
(InSb) _{0,07} (ZnS) _{0,93}	6,6
ZnS	6,5

Практическую ценность представляют также установленные корреляции между закономерностями изменений с составом поверхностных (кислотно-основных — $pH_{\text{изо}}$) и объемных (ширины запрещенной зоны — ΔE , разности электроотрицательностей — ΔX) свойств. Их использование позволяет при поиске новых эффективных материалов для современной, в том числе сенсорной, техники ориентироваться на уже известные или более доступные к определению объемные свойства, оставляя за поверхностными свойствами роль контрольных [17].

Заключение. По методике, основанной на изотермической диффузии и известных физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InSb, ZnS) получены твердые растворы системы InSb-ZnS.

Проведены рентгенографические, микро-, электронно-микроскопические исследования, по результатам которых полученные твердые растворы однозначно аттестованы как твердые растворы замещения с кубической решеткой сфалерита, а также пополнены сведения о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках, включая сведения об элементных составах, структуре поверхностей, средних числах доминирующих частиц [13].

Определены химический состав поверхностей компонентов системы, экспонированных на воздухе и после высоковакуумной, высокотемпературной обработки.

Согласно изученным кислотно-основным свойствам, поверхности компонентов системы, экспонированных на воздухе, имеют слабокислый характер ($pH_{\text{изо}} < 7$), что позволило высказать и обосновать соображения о преобладающем относительном вкладе центров Льюиса и повышенной активности поверхностей к основным газам.

Установлены закономерности изменений с составом объемных и поверхностных свойств, корреляции между ними, то есть связь между поверхностными и объемными свойствами.

Показаны возможность использования полученных твердых растворов для изготовления сенсоров на микропримеси основных газов (в частности, аммиака), а также целесообразность использования установленной связи между поверхностными и объемными свойствами для облегченного поиска новых эффективных материалов для сенсорной техники.

Библиографический список

1. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
2. Смыслов Е. Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 5. С. 33.
3. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва: Металлургия, 1970. 107 с.
4. Кларк Э. Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов: моногр. Москва: Техносфера, 2007. 375 с. ISBN 978-5-94836-121-5.
5. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. [и др.]. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2 кн. Москва: Мир, 1984. Кн. 1. 303 с.
6. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Москва: Мир, 1969. 514 с.
7. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
8. Майдановская Л. Г. О водородном показателе изоэлектрического состояния амфотерных катализаторов // Каталитические реакции в жидкой фазе: тр. Всесоюз. конф. / ред. кол.: Д. В. Сокольский [и др.]. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1963. С. 212.
9. Кировская И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 400 с.
10. Кот М. В., Тырziu В. Г. Полупроводниковые соединения и их твердые растворы. Кишинев: Изд-во Молд. АН ССР, 1970. С. 31.
11. Кировская И. А., Нор П. Е., Миронова Е. В., Кировская Т. А. Адсорбенты на основе систем типа $A^{III}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ — материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 267 с. ISBN 978-5-7692-1588-9.
12. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
13. Кировская И. А., Нор П. Е., Эккерт А. О. [и др.]. Относительное влияние бинарных компонентов на объемные и поверхностные свойства твердых растворов систем $InP-CdTe$, $CdS-CdTe$ // Динамика систем, механизмов и машин. 2019. Т. 7, № 3. С. 152–157. DOI: 10.25206/2310-9793-7-3-152-157.
14. Кировская И. А., Васина М. В., Миронова Е. В. [и др.]. Физико-химические свойства полупроводников систем типа $A^{III}B^{V}-A^{II}B^{VI}$ ($GaAs-CdSe$) и $A^{III}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ ($ZnTe-CdSe$) — материалы для анализаторов токсичных газов // Динамика си-

стем, механизмов и машин. 2019. Т. 7, № 3. С. 135–142. DOI: 10.25206/2310-9793-7-3-135-142.

15. Кировская И. А., Миронова Е. В., Полонянкин Д. А. [и др.]. Получение, объемные физико-химические свойства, аттестация твердых растворов гетеросистемы InSb-ZnS // Динамика систем, механизмов и машин. 2017. Т. 5, № 2. С. 238–243. DOI: 10.25206/2310-9793-2017-5-2-238-243.

16. Кировская И. А., Копылова Е. Н., Миронова Е. В., Эккерт А. О., Эккерт Р. В., Кропотин О. В., Крашенинин В. И., Матяш Ю. И. Новые материалы — первичные преобразователи полупроводниковых сенсоров-датчиков на основе системы InAs-CdTe // Омский научный вестник. 2020. № 3 (171). С. 74–79. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-74-79.

17. Кировская И. А., Миронова Е. В., Григан А. А., Зверев М. А., Блесман А. И., Полонянкин Д. А. Получение и исследование новых материалов на основе системы CdS-ZnS для приборов-газоанализаторов экологического назначения // Омский научный вестник. 2016. № 1 (145). С. 69–73.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химия и химическая технология»; руководитель научно-образовательного центра «Химические исследования».

SPIN-код: 6043-3790

ORCID: 0000-0001-5926-8376

AuthorID (SCOPUS): 7003871581

ResearcherID: G-5570-2013

ЧЕРНОУС Наталья Владимировна, аспирант кафедры «Химия и химическая технология».

МИРОНОВА Елена Валерьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология».

ЭККЕРТ Алиса Олеговна, аспирант кафедры «Химия и химическая технология».

SPIN-код: 3112-8780

ORCID: 0000-0003-2452-1612

AuthorID (SCOPUS): 57190977704

ResearcherID: V-5680-2017

Адрес для переписки: iakirovskaya@omgtu.tech

Для цитирования

Кировская И. А., Черноус Н. В., Миронова Е. В., Эккерт А. О. Твердые растворы гетеросистемы InSb-ZnS — первичные преобразователи полупроводниковых сенсоров // Омский научный вестник. 2021. № 5 (179). С. 68–73. DOI: 10.25206/1813-8225-2021-179-68-73.

Статья поступила в редакцию 23.08.2021 г.

© И. А. Кировская, Н. В. Черноус, Е. В. Миронова,
А. О. Эккерт