

И. А. КИРОВСКАЯ<sup>1</sup>  
Е. Н. КОПЫЛОВА<sup>1</sup>  
Е. В. МИРОНОВА<sup>1</sup>  
А. О. ЭККЕРТ<sup>1</sup>  
Р. В. ЭККЕРТ<sup>1</sup>  
О. В. КРОПОТИН<sup>1</sup>  
В. И. КРАШЕНИНИН<sup>2</sup>  
Ю. И. МАТЯШ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный  
технический университет,  
г. Омск

<sup>2</sup>Кемеровский  
государственный университет,  
г. Кемерово

<sup>3</sup>Омский государственный  
университет путей сообщения,  
г. Омск

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ — ПЕРВИЧНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ-ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InAs-CdTe

По методике, разработанной применительно к системе InAs-CdTe, с учетом ее диаграммы состояния и основных объемных физических, физико-химических свойств исходных бинарных соединений (InAs, CdTe), получены новые материалы — твердые растворы  $(\text{InAs})_x(\text{CdTe})_{x-1}$ .

На основе результатов рентгенографических исследований в совокупности с результатами микро-, электронно-микроскопических исследований, полученные твердые растворы аттестованы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита.

Изучены кислотно-основные свойства поверхностей компонентов системы InAs-CdTe: найдены значения водородного показателя изоэлектрического состояния —  $\text{pH}_{\text{изо}}$ , свидетельствующие о принадлежности поверхностей к слабокислой области ( $\text{pH}_{\text{изо}} < 7$ ).

Установлены взаимосвязанные закономерности в изменениях с составом изученных объемных и поверхностных свойств, соответственно, связь между ними. Высказаны прогнозы, подтвержденные экспериментально, о возможных предварительной оценки характера концентрационной зависимости  $\text{pH}_{\text{изо}}$  и о повышенной чувствительности поверхностей компонентов изучаемой системы к основным газам.

Даны практические рекомендации по использованию полученных новых материалов в качестве первичных преобразователей сенсоров-датчиков на микропримеси основных газов, в частности, аммиака.

**Ключевые слова:** новые материалы, твердые растворы, кристаллохимические, структурные, кислотно-основные свойства, взаимосвязанные закономерности изменений изученных свойств, прогнозы чувствительности поверхностей, сенсоры-датчики, практические рекомендации для сенсорной техники.

**Введение.** В работе анализируются результаты синтеза и рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических исследований твердых растворов системы гетерозамещения InAs-CdTe,

в сравнении с исходными бинарными соединениями (InAs, CdTe). В отличие от систем гомогенного замещения, например, систем типа  $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ , здесь образование твердых растворов должно со-

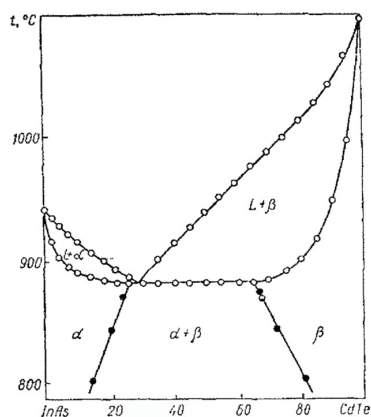


Рис. 1. Диаграмма состояния системы InAs-CdTe [2]

проводятся легированием базового вещества и, по мере накопления второго вещества, — изменением кристаллической решетки и, соответственно, изменением физических, физико-химических свойств твердых растворов. Последнее может быть как подчиняющимся закону Вегарда (плавным), так и с отклонениями от него (экстремальным). Появление экстремумов на диаграммах «свойство — состав», обусловленное, скорее всего, сложными внутренними процессами, сопровождающими образование твердых растворов, а также плавное изменение свойств представляют интерес как с точки зрения обозначенных внутренних процессов, так и с точки зрения поиска новых материалов для современной техники, в том числе сенсорной техники. Для решения таких задач целесообразны расширение арсенала подобных систем и накопление, систематизация информации о них. Вышесказанные соображения были учтены при выполнении представленной работы.

**Экспериментальная часть.** Исследуемыми объектами являлись порошки ( $S_{yg} = 0,30 - 0,48 \text{ м}^2/\text{г}$ ) исходных бинарных соединений InAs, CdTe и их твердых растворов  $(\text{InAs})_x(\text{CdTe})_{1-x}$  ( $x = 4; 15; 22; 27; 32; 75; 81; 89; 93 \text{ мол. \%}$ ). Твердые растворы получали по методике, специально разработанной с учетом возможностей метода изотермической диффузии, известных основных физических, физико-химических свойств InAs, CdTe [1] и диаграммы состояния системы InAs-CdTe ([2], рис. 1).

Синтез проводили в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах, в областях взаимной растворимости исходных бинарных соединений, по программе температурного нагрева.

О завершении синтеза, образовании, структуре твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами микро- и электронно-микроскопических исследований.

Продукты синтеза представляли собой поликристаллические слитки на дне ампул, подвергавшиеся последующему измельчению.

Мольные составы, заданные в соответствии с диаграммой состояния системы InAs-CdTe (рис. 1), сверяли с элементными, найденными по результатам электронно-микроскопических исследований (см. ниже).

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D 8 Advance фирмы «Bruker» AXS (Германия) в  $\text{CuK}\alpha$  — излучении ( $\lambda = 0,15406 \text{ нм}$ ,  $T = 293 \text{ К}$ ) по методике большеугловых съемок

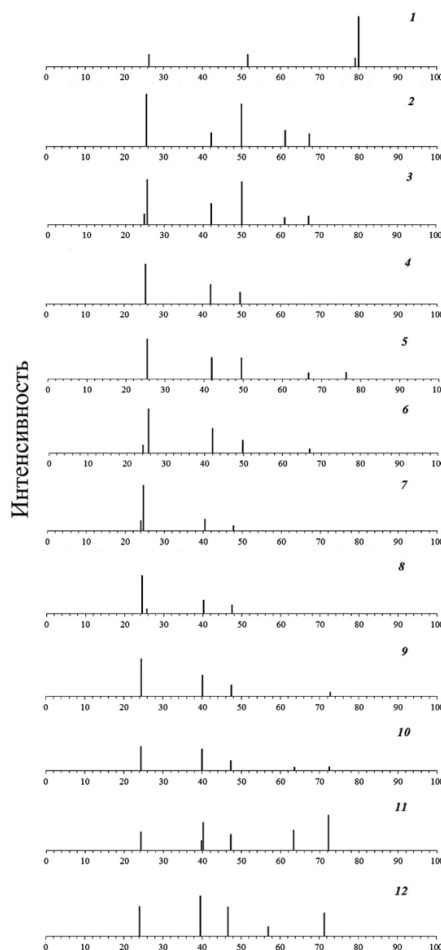


Рис. 2. Схемы рентгенограмм компонентов системы

InAs- CdTe: 1 — InAs, 2 —  $(\text{InAs})_{0,93}(\text{CdTe})_{0,07}$ ,  
3 —  $(\text{InAs})_{0,89}(\text{CdTe})_{0,11}$ , 4 —  $(\text{InAs})_{0,86}(\text{CdTe})_{0,14}$ ,  
5 —  $(\text{InAs})_{0,81}(\text{CdTe})_{0,19}$ , 6 —  $(\text{InAs})_{0,75}(\text{CdTe})_{0,25}$ ,  
7 —  $(\text{InAs})_{0,32}(\text{CdTe})_{0,68}$ , 8 —  $(\text{InAs})_{0,27}(\text{CdTe})_{0,73}$ ,  
9 —  $(\text{InAs})_{0,22}(\text{CdTe})_{0,78}$ , 10 —  $(\text{InAs})_{0,15}(\text{CdTe})_{0,85}$ ,  
11 —  $(\text{InAs})_{0,04}(\text{CdTe})_{0,96}$ , 12 — CdTe

[3–5], при использовании позиционно-чувствительного детектора Лупхеуе, а также для расшифровки полученных рентгенограмм и уточнения параметров решеток — базы данных ICDDIPDF — 2 и программы TOPAS 3.0 (Bruker) соответственно; *микроскопические* — на приборах КН 8700 (компания Xilox, Япония) и Микромед ПОЛАР-3 с разрешающей способностью до 7000 [6]; *электронно-микроскопические* — на сканирующем электронном микроскопе JSM-5700, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [7].

Из *поверхностных (кислотно-основных) свойств* методом гидролитической адсорбции [8] определяли значения водородного показателя изоэлектрического состояния —  $\text{pH}_{\text{изо}}$ . Сущность метода заключалась в нахождении  $\text{pH}$  среды, в которой адсорбенты-амфолиты отщепляют равные (незначительные) количества ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . В роли адсорбентов-амфолитов выступали компоненты систем InAs, CdTe и твердые растворы  $(\text{InAs})_x(\text{CdTe})_{1-x}$  с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. Значения  $\text{pH}_{\text{изо}}$  характеризуют среднюю силу и соотношение кислотных и основных центров.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов мал-

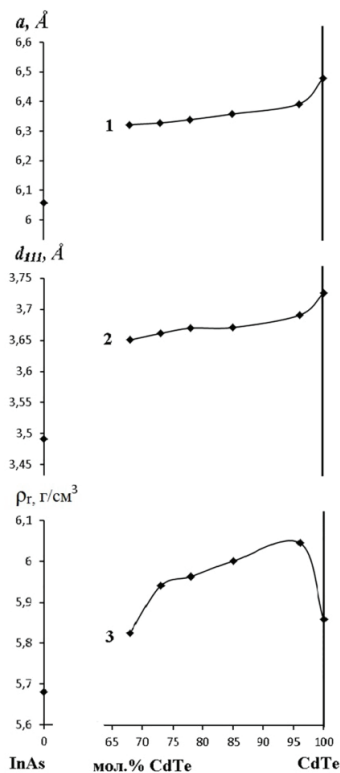


Рис. 3. Зависимости от состава значений параметра кристаллических решеток  $a$  (1), межплоскостного расстояния  $d_{111}$  (2) и рентгеновской плотности  $\rho_r$  (3) компонентов системы InAs-CdTe

тематической статистики и обработки результатов количественного анализа, а также компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel и Origin.

**Обсуждение результатов.** Как показали **результаты рентгенографических исследований** (рис. 2, 3), в системе InAs-CdTe, при заданных составах образуются твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита. Об этом свидетельствуют: относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на рентгенограммах (дифрактограммах) бинарных соединений и твердых растворов, сдвиг линий, отвечающих, твердым растворам, относительно линий бинарных соединений при постоянном их числе, преимущественное подчинение закону Вегарда (плавный характер) зависимостей от состава параметра ( $a$ ), межплоскостных расстояний ( $d_{hkl}$ ), плотности ( $\rho_r$ ) кристаллических решеток (рис. 2, 3).

Образование твердых растворов замещения в системе InAs-CdTe дополнительно подтверждают **результаты микро- и электронно-микроскопических исследований**: рассчитанные по микроскопическим и SEM-изображениям (рис. 4–7) значения среднего числа преобладающих частиц ( $n_{cp}$ ) также закономерно изменяются с составом (рис. 8).

По результатам электронно-микроскопических исследований были определены, кроме  $n_{cp}$ , средние размеры частиц ( $d_{cp}$ ), с которыми согласуются  $n_{cp}$ , элементные составы твердых растворов и бинарных компонентов изучаемой системы, практически совпадающие с заданными мольными составами (табл. 1), показана поликристаллическая структура поверхностей с неоднородным распределением

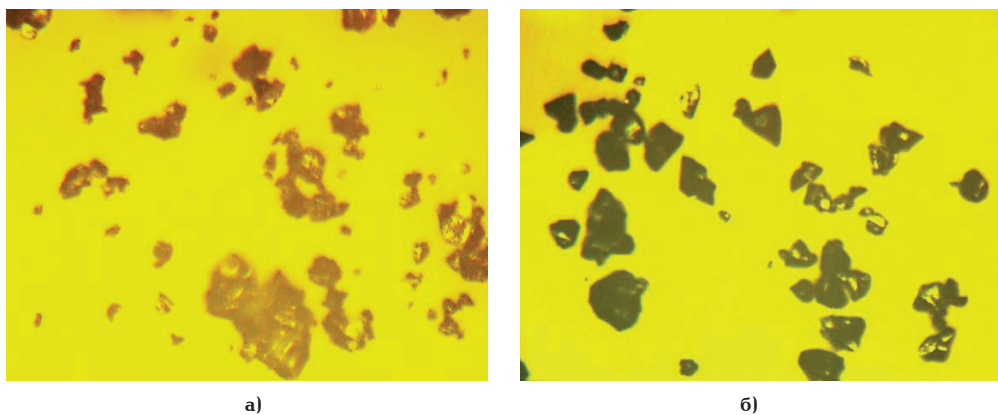


Рис. 4. Микроскопические изображения порошков InAs (а),  $(\text{InAs})_{0.93}(\text{CdTe})_{0.07}$  (б)

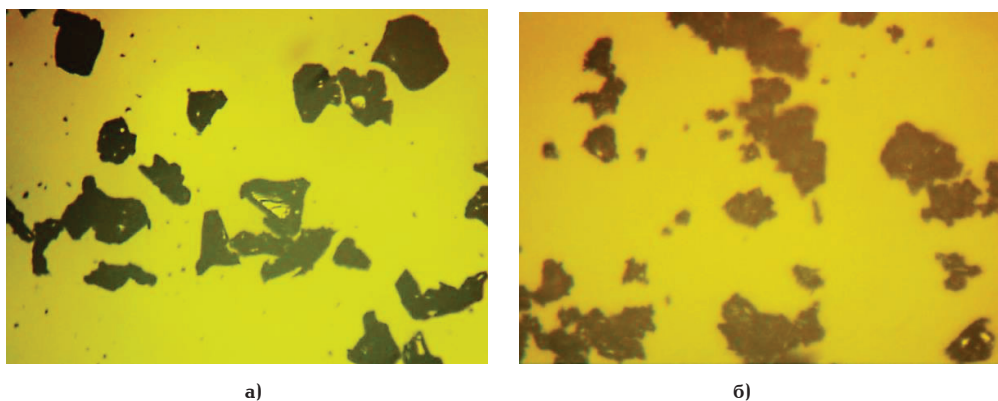
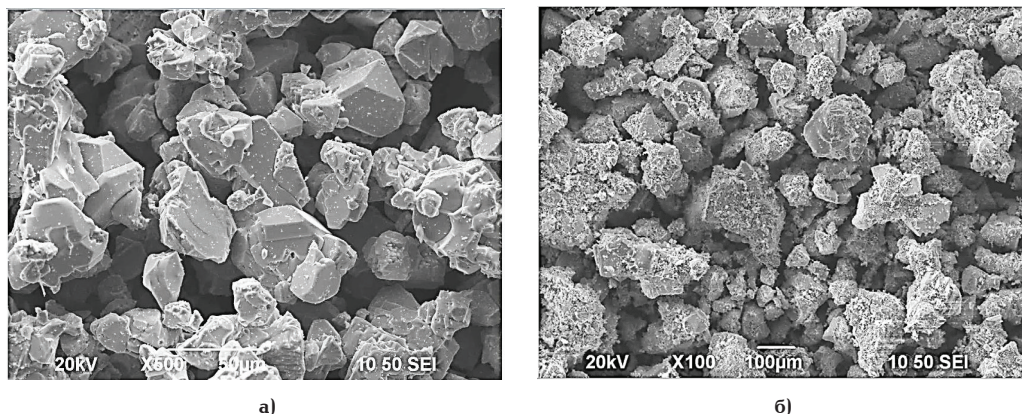
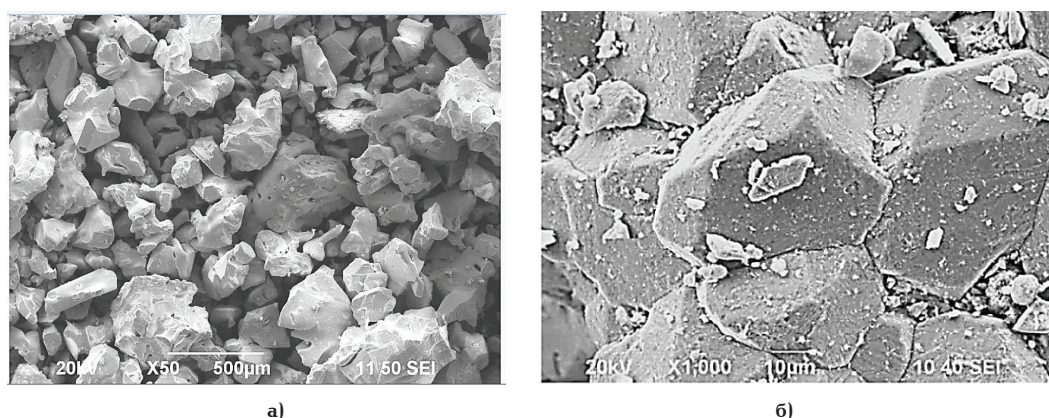


Рис. 5. Микроскопические изображения порошков  $(\text{InAs})_{0.04}(\text{CdTe})_{0.96}$  (а), CdTe (б)

Рис. 6. SEM-изображения порошков InAs (а),  $(\text{InAs})_{0.93}(\text{CdTe})_{0.07}$  (б)Рис. 7. SEM-изображения порошков  $(\text{InAs})_{0.04}(\text{CdTe})_{0.96}$  (а), CdTe (б)

кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты (рис. 4–7).

**Обращает на себя тенденция роста** рентгеновской плотности ( $\rho_r$ ) (при росте  $n_{cp}$ ) с увеличением содержания в системе InAs-CdTe теллурида кадмия, четко проявляемая в областях неограниченной взаимной растворимости бинарных компонентов (InAs, CdTe) (рис. 1, 3).

С ростом  $\rho_r$  должна расти насыщенность связей атомов, соответственно — уменьшаться их координационная ненасыщенность, а отсюда — уменьшаться вклад центров Льюиса в кислотно-основное состояние поверхностей и рост  $pH_{\text{изо}}$ .

**Анализируя результаты определения  $pH_{\text{изо}}$**  (рис. 8), отмечаем:

в ряду  $\text{InAs} \rightarrow (\text{InAs})_x(\text{CdTe})_{1-x} \rightarrow \text{CdTe}$  растут рентгеновская плотность ( $\rho_r$ ) и водородный показатель изоэлектрического состояния поверхностей ( $pH_{\text{изо}}$ ). Значения последнего укладываются в интервале 5,7 (для InAs) — 6,3 (для CdTe). То есть по характеру изменения такой объемной характеристики, как  $\rho_r$ , можно судить о характере изменения кислотности поверхности ( $pH_{\text{изо}}$ ). При прямой связи между  $n_{cp}$  и  $\rho_r$  таким ориентиром «поведения»  $pH_{\text{изо}}$  может служить также  $n_{cp}$ .

**Обращают на себя внимание и абсолютные значения  $pH_{\text{изо}}$**  ( $< 7$ ), свидетельствующие о принадлежности поверхностей к слабокислой области и их ожидаемой повышенной чувствительности к основным газам.

Этот прогноз также подтвердился: при воздействии основного газа ( $\text{NH}_3$ )  $pH_{\text{изо}}$  растет (например, для InAs с 5,7 до 7,7, для CdTe с 6,3 до 8,2).

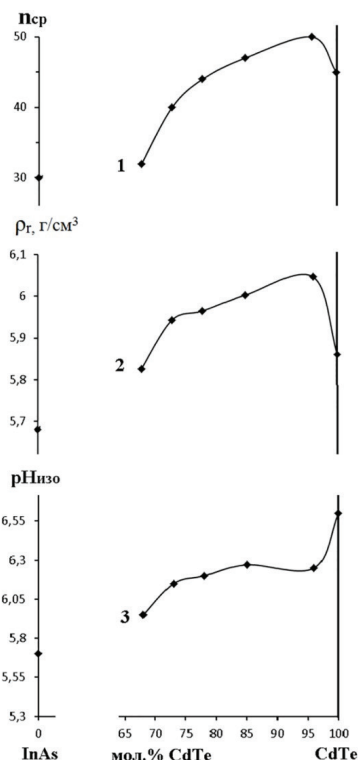


Рис. 8. Зависимости от состава значений среднего числа преобладающих в интервале 2–4 мкм частиц  $n_{cp}$  (1), рентгеновской плотности  $\rho_r$  (2),  $pH_{\text{изо}}$  изоэлектрического состояния поверхностей  $pH_{\text{изо}}$  (3) компонентов системы InAs-CdTe

Мольный состав и соответствующий ему элементный состав компонентов системы InAs-CdTe

| Мольный состав                             | Элементный состав  |
|--|--|
| InAs                                       | $\text{In}_{0,51}\text{As}_{0,49}$                                   |
| $(\text{InAs})_{0,93}(\text{CdTe})_{0,07}$ | $\text{In}_{0,49}\text{As}_{0,44}\text{Cd}_{0,04}\text{Te}_{0,03}$   |
| $(\text{InAs})_{0,89}(\text{CdTe})_{0,11}$ | $\text{In}_{0,46}\text{As}_{0,43}\text{Cd}_{0,06}\text{Te}_{0,05}$   |
| $(\text{InAs})_{0,86}(\text{CdTe})_{0,14}$ | $\text{In}_{0,44}\text{As}_{0,42}\text{Cd}_{0,08}\text{Te}_{0,06}$   |
| $(\text{InAs})_{0,75}(\text{CdTe})_{0,25}$ | $\text{In}_{0,39}\text{As}_{0,36}\text{Cd}_{0,13}\text{Te}_{0,12}$   |
| $(\text{InAs})_{0,32}(\text{CdTe})_{0,68}$ | $\text{In}_{0,17}\text{As}_{0,15}\text{Cd}_{0,36}\text{Te}_{0,32}$   |
| $(\text{InAs})_{0,27}(\text{CdTe})_{0,73}$ | $\text{In}_{0,15}\text{As}_{0,12}\text{Cd}_{0,38}\text{Te}_{0,35}$   |
| $(\text{InAs})_{0,22}(\text{CdTe})_{0,78}$ | $\text{In}_{0,12}\text{As}_{0,10}\text{Cd}_{0,41}\text{Te}_{0,37}$   |
| $(\text{InAs})_{0,15}(\text{CdTe})_{0,85}$ | $\text{In}_{0,08}\text{As}_{0,07}\text{Cd}_{0,44}\text{Te}_{0,41}$   |
| $(\text{InAs})_{0,04}(\text{CdTe})_{0,96}$ | $\text{In}_{0,023}\text{As}_{0,017}\text{Cd}_{0,49}\text{Te}_{0,47}$ |
| CdTe                                       | $\text{Cd}_{0,505}\text{Te}_{0,495}$                                 |

При совокупном рассмотрении результатов выполненных исследований прослеживается доминирующий вклад статистического фактора в изменения свойств с составом. А именно практически плавно изменяются как объемные (параметр кристаллических решеток  $a$ ,  $d_{hkl}$ ,  $\rho_r$ ,  $n_{cp}$ ), так и поверхностные (кислотно-основные —  $\text{pH}_{\text{изо}}$ ) свойства (рис. 3, 8).

Такой факт дополнительно подтверждает ранее высказанные нами соображения [9, 10] о влиянии степени различия между значениями ширины запрещенной зоны ( $\Delta E$ ) исходных бинарных соединений на характер концентрационных зависимостей свойств твердых растворов (плавный или экстремальный): чем больше разница в значениях  $\Delta E$ , тем больше вероятность проявления статистического фактора (плавного изменения). Это мы и наблюдаем в данном случае (при  $\Delta E_{\text{InAs}} = 0,36$  эВ,  $\Delta E_{\text{CdTe}} = 1,51$  эВ).

Несомненно, **научный и практический интерес представляют** обнаруженные **корреляции** между зависимостями «объемное свойство — состав», «поверхностное свойство — состав» и, соответственно, связь между объемными и поверхностными свойствами. Здесь заложен менее затратный путь поиска новых запрашиваемых материалов уже на основе информации об объемных, более доступных к определению свойствах (в частности, о плотности  $\rho_r$ ,  $n_{cp}$ ).

**Заключение.** По специально разработанной методике, базирующейся на методе изотермической диффузии, известных сведениях об основных объемных свойствах исходных бинарных соединений (InAs, CdTe), включая диаграмму состояния, получены новые материалы — твердые растворы системы InAs-CdTe.

Выполнены рентгенографические, микро- и электронно-микроскопические исследования, с использованием результатов которых полученные твердые растворы аттестованы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита, а также расширена информация о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках.

Отмечено практическое совпадение заданных мольных и элементных составов, определенных по SEM-изображениям. Исследованы поверхностные (кислотно-основные) свойства твердых растворов и бинарных компонентов системы InAs-CdTe: найдены значения водородного показателя изозлектрического состояния поверхностей —  $\text{pH}_{\text{изо}}$ . Они изменяются в пределе 5,7–6,3, указывая на слабо-кислый характер поверхностей.

Установлены закономерности изменений с составом изученных объемных и поверхностных свойств, корреляции между ними, соответственно, связь между объемными и поверхностными свойствами, облегчающая поиск новых материалов.

Показана доминирующая роль статистического фактора в изменениях свойств твердых растворов.

Высказаны и подтверждены прогнозы о возможностях предварительного определения характера концентрационной зависимости  $\text{pH}_{\text{изо}}$  по характеру концентрационной зависимости  $\rho_r$ , о повышенной чувствительности поверхностей компонентов системы InAs-CdTe к основным газам. Соответственно, полученные материалы могут быть рекомендованы для изготовления сенсоров-датчиков на микропримеси основных газов, в частности  $\text{NH}_3$  [11].

#### Библиографический список

1. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
2. Морозов В. Н., Чернов В. Г. Фазовые равновесия в системе InAs-CdTe // Известия Академии наук. Серия химическая. 1979. № 8. С. 1324–1329.
3. Миркин С. Е. Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Гос. физ.-мат. лит-ры, 1961. 863 с.
4. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
5. Смыслов Е. Ф. Экспрессный рентгенографический метод определения периода решетки нанокристаллических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 5. С. 33–35.
6. Кларк Э. Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов. М.: РИЦ Техносфера, 2007. 371 с. ISBN 978-5-94836-121-5.
7. Гулдстейн Дж. [и др.]. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: пер. с англ. В 2 кн. М.: Мир, 1984. Кн. 1. 303 с.
8. Майдановская Л. Г. О водородном показателе изозлектрического состояния амфотерных катализаторов // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-ата: Изд-во АН КазССР, 1963. С. 212–217.
9. Кировская И. А., Нор П. Е., Букашкина Т. Л. Параллели и взаимосвязанные закономерности в изменениях объемных и поверхностных свойств систем  $\text{CdV}^{\text{VI}}-\text{CdTe}$  // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 10. С. 30–36. DOI: 10.1134/S0207352818100104.
10. Кировская И. А., Нор П. Е., Эккерт А. О., Эккерт Р. В., Колесников Л. В., Черноус Н. В. 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.
11. Li L., Yang S., Han F. [et al.]. Optical Sensor Based on a Single CdS Nanobelt // Sensors. 2011. Vol. 14 (4). P. 7332–7341. DOI: 10.3390/s140407332.

**КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна**, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры

«Химия и химическая технология»; руководитель научно-образовательного центра «Химические исследования» Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

SPIN-код: 6043-3790

ORCID: 0000-0001-5926-8376

AuthorID (SCOPUS): 7003871581

ResearcherID: G-5570-2013

**КОПЫЛОВА Екатерина Николаевна**, аспирант кафедры «Химия и химическая технология» ОмГТУ.

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

SPIN-код: 9238-0119

AuthorID: 741314

AuthorID (SCOPUS): 56384511200

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

SPIN-код: 3112-8780

ORCID: 0000-0003-2452-1612

AuthorID (SCOPUS): 57190977704

ResearcherID: V-5680-2017

**ЭККЕРТ Роберт Владимирович**, аспирант кафедры «Химия и химическая технология» ОмГТУ.

SPIN-код: 6673-0334

ORCID: 0000-0003-4358-3421

AuthorID (SCOPUS): 57195562459

ResearcherID: V-4735-2017

**КРОПОТИН Олег Витальевич**, доктор технических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Физика», проректор по учебной работе ОмГТУ.

SPIN-код: 4218-4900

AuthorID (РИНЦ): 118225

ORCID: 0000-0002-6620-9945

AuthorID (SCOPUS): 6505835545

ResearcherID: H-4616-2013

**КРАШЕНИНИН Виктор Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химия твердого тела» Кемеровского государственного университета.

AuthorID (РИНЦ): 45840

ResearcherID: J-5577-2013

**МАТЯШ Юрий Иванович**, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Вагоны и вагонное хозяйство» Омского государственного университета путей сообщения.

AuthorID (РИНЦ): 380261

Адрес для переписки: kirovskaya@omgtu.ru

#### Для цитирования

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.

Статья поступила в редакцию 24.03.2020 г.

© И. А. Кировская, Е. Н. Копылова, Е. В. Миронова, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт, О. В. Кропотин, В. И. Крашенинин, Ю. И. Матяш