

И. А. КИРОВСКАЯ¹
Е. Н. КОПЫЛОВА¹
Е. В. МИРОНОВА¹
А. О. ЭККЕРТ¹
Р. В. ЭККЕРТ¹
О. В. КРОПОТИН¹
В. И. КРАШЕНИНИН²
Ю. И. МАТЯШ³

¹Омский государственный
технический университет,
г. Омск

²Кемеровский
государственный университет,
г. Кемерово

³Омский 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-

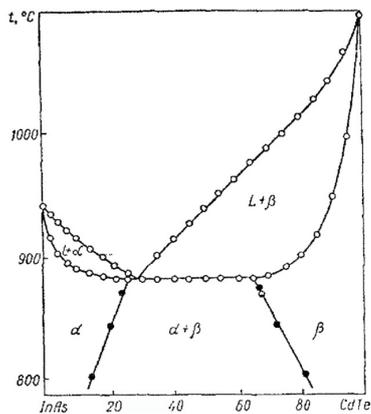


Рис. 1. Диаграмма состояния системы InAs-CdTe [2]

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

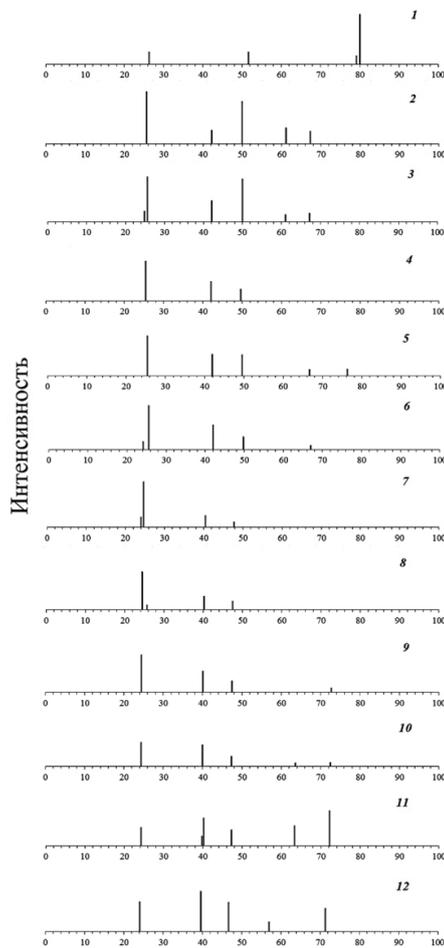


Рис. 2. Схемы рентгенограмм компонентов системы InAs-CdTe: 1 — InAs, 2 — $(\text{InAs})_{0,93}(\text{CdTe})_{0,07}$, 3 — $(\text{InAs})_{0,89}(\text{CdTe})_{0,11}$, 4 — $(\text{InAs})_{0,86}(\text{CdTe})_{0,14}$, 5 — $(\text{InAs})_{0,81}(\text{CdTe})_{0,19}$, 6 — $(\text{InAs})_{0,75}(\text{CdTe})_{0,25}$, 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 pH среды, в которой адсорбенты-амфолиты отщепляют равные (незначительные) количества ионов H^+ и 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-

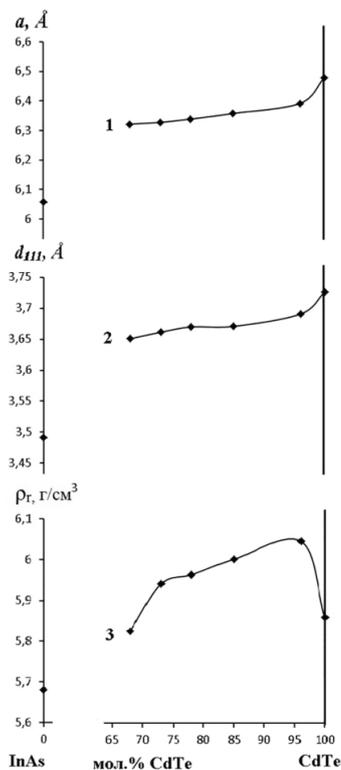


Рис. 3. Зависимости от состава значений параметра кристаллических решеток a (1), межплоскостного расстояния d_{111} (2) и рентгеновской плотности ρ_r (3) компонентов системы InAs-CdTe

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 (ρ_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

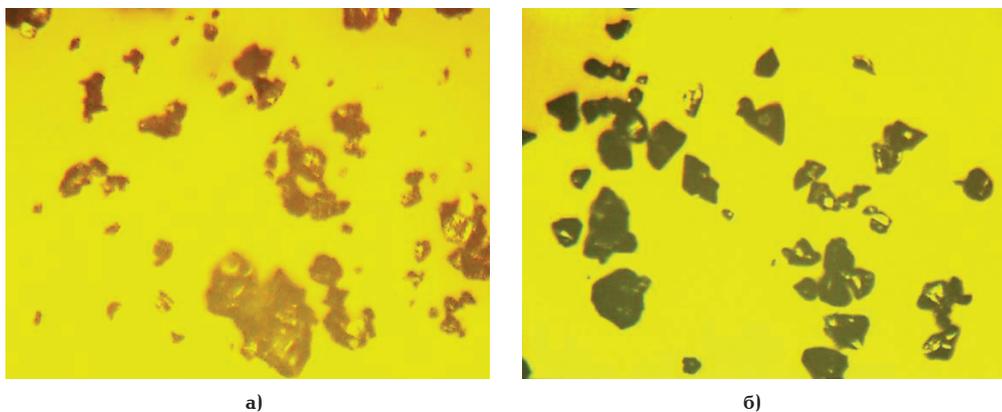


Рис. 4. Микроскопические изображения порошков InAs (а), $(\text{InAs})_{0.93}(\text{CdTe})_{0.07}$ (б)

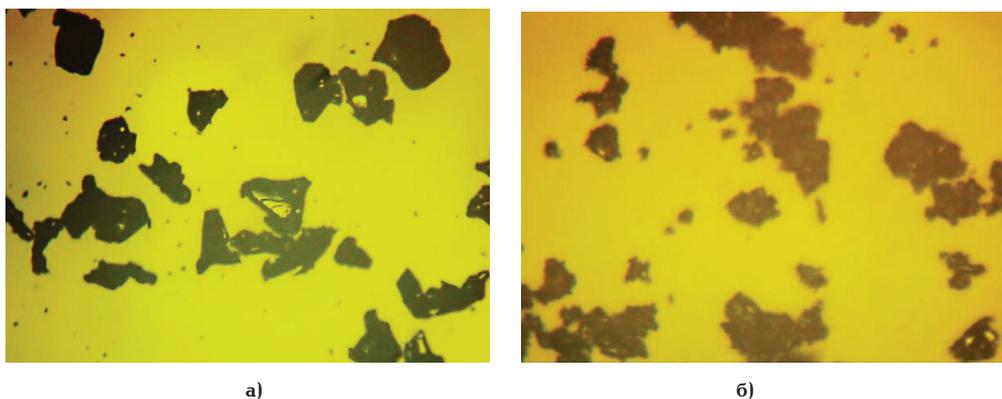
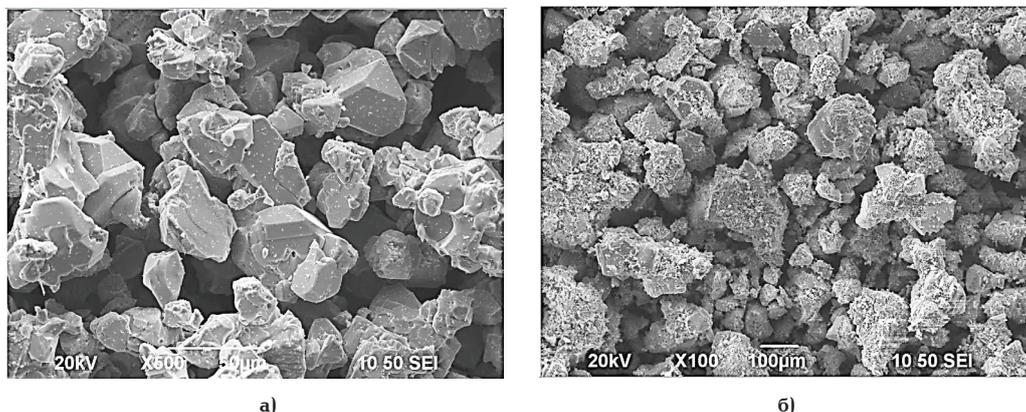
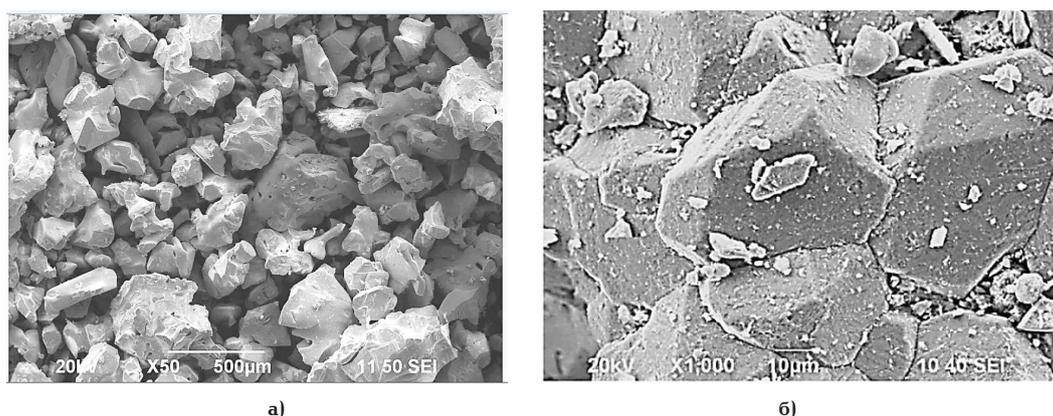


Рис. 5. Микроскопические изображения порошков $(\text{InAs})_{0.04}(\text{CdTe})_{0.96}$ (а), CdTe (б)

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

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

Обращает на себя тенденция роста рентгеновской плотности (ρ_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 ρ_r должна расти насыщенность связей атомов, соответственно — уменьшаться их координационная ненасыщенность, а отсюда — уменьшаться вклад центров Льюиса в кислотно-основное состояние поверхностей и рост $pH_{изо}$.

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

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

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

Этот прогноз также подтвердился: при воздействии основного газа (NH_3) $pH_{изо}$ растет (например, для InAs с 5,7 до 7,7, для CdTe с 6,3 до 8,2).

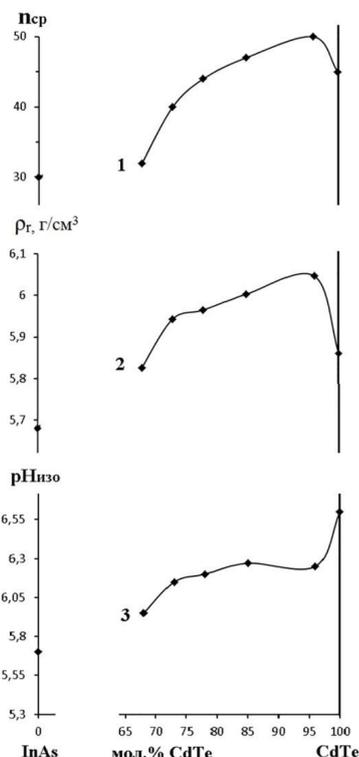


Рис. 8. Зависимости от состава значений среднего числа преобладающих в интервале 2–4 мкм частиц n_{cp} (1), рентгеновской плотности ρ_r (2), pH изоэлектрического состояния поверхностей $pH_{изо}$ (3) компонентов системы InAs-CdTe

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} , ρ_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 (ΔE) исходных бинарных соединений на характер концентрационных зависимостей свойств твердых растворов (плавный или экстремальный): чем больше разница в значениях ΔE , 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 ρ_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 слабосильный 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 ρ_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 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