



ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 621.315.592.9+541.183+541.123.2+504.064
DOI: 10.25206/1813-8225-2020-170-58-62

И. А. КИРОВСКАЯ¹
Т. А. КИРОВСКАЯ²
А. О. ЭККЕРТ¹

¹Омский государственный
технический университет,
г. Омск

²Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова,
г. Москва

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СЕНСОРЫ-ДАТЧИКИ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

С использованием комплекса современных методов изучены кислотно-основные и адсорбционные (по отношению к NH_3 , NO_2) свойства бинарных и многокомпонентных полупроводников обоснованно выбранных систем InSb-ZnTe , InSb-CdTe , GaSb-ZnTe , GaSb-CdTe .

Определены природа, сила активных центров (кислотных, адсорбционных). Обоснован донорно-акцепторный механизм адсорбционных процессов.

Установлены взаимосвязанные закономерности в изменениях с составом изученных поверхностных свойств, позволившие выявить наиболее активные полупроводники-компоненты систем по отношению к газам определенной электронной природы (основных и кислотных). Даны и частично реализованы практические рекомендации по их использованию для изготовления соответствующих сенсоров-датчиков и для проведения газового анализа окружающей среды.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, кислотно-основные и адсорбционные свойства, закономерности изменений изученных свойств, прогнозирование, сенсоры-датчики, полупроводниковый анализ.

Одним из направлений в решении проблемы защиты окружающей среды является использование оригинального полупроводникового анализа. Важнейшее достоинство полупроводникового анализа состоит в легкости миниатюризации его средств

на базе современной полупроводниковой технологии, в отличие от существующих оптических, хроматографических и других методов. К таким средствам, прежде всего, относятся полупроводниковые сенсоры-датчики. Их основное назначение — экс-

прессно обнаруживать и анализировать микропримеси вредных компонентов (CO , NO_2 , SO_2 , NH_3 и др.) в различных технологических средах, газовых выбросах автотранспортом, предприятиями химического, нефтехимического и других профилей, прилегающих к ним загрязненных зон [1].

Наиболее чувствительными к окислительно-восстановительным средам до недавнего времени считали датчики на основе тонких поликристаллических пленок оксидов металлов, например, ZnO , NiO , TiO_2 , SnO_2 . Однако необходимость повышения рабочей температуры до ≥ 400 °C и недостаточная ясность принципов работы, когда основные параметры датчиков подбираются чисто эмпирической вариацией состава полупроводникового материала, сдерживают их широкое распространение [1].

Датчики на основе типичных полупроводников (особенно бинарных типа A^3B^5 , A^2B^6 и многокомпонентных — их твердых растворов) способны обнаруживать большое число различных веществ при низких рабочих температурах, вплоть до комнатных, что делает их весьма перспективными [1–3]. Поскольку работа полупроводниковых сенсоров-датчиков базируется, как правило, на связи электропроводности приповерхностной области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника с зарядением его поверхности вследствие адсорбции среды, их аналитические характеристики в значительной мере определяются состоянием, избирательной чувствительностью поверхности по отношению к различным средам.

С учетом вышесказанного целью настоящей работы явилось:

— изучение поверхностных свойств (кислотно-основных, адсорбционных) бинарных и многокомпонентных полупроводников систем InSb-ZnTe , InSb-CdTe , GaSb-ZnTe , GaSb-CdTe , обоснованно выбранных в результате систематического анализа основных объемных физических и физико-химических свойств соединений A^3B^5 , A^2B^6 [2];

— прогнозирование возможностей использования новых изученных материалов в качестве первичных преобразователей соответствующих сенсоров-датчиков;

— описание их отдельных представителей, прошедших лабораторные испытания, как примеров реализации прогнозируемых возможностей.

Экспериментальная часть. Объекты исследования представляли собой тонкодисперсные порошки ($S_{\text{yg}} < 1,4$ м²/г) и тонкие поликристаллические пленки ($d = 20-100$ нм) бинарных и многокомпонентных полупроводников — твердых растворов замещения названных систем. Твердые растворы в форме порошков получали методом изотермической диффузии, по специальной программе температурного нагрева [3], пленки твердых растворов и бинарных полупроводников — методом дискретного термического напыления в вакууме ($T_{\text{конг}} = 298$ К, $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па; подложки — электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза) с последующим отжигом в парах сырьевого материала [2, 4].

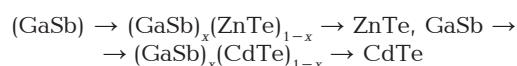
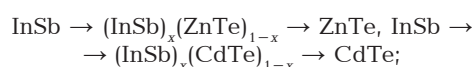
О структуре пленок и порошков, как и о завершении синтеза твердых растворов, судили по результатам рентгенографических исследований (дифрактометр D8 Advance К фирмы Bruker (Германия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 0,15406$ нм, $T = 298$ К) по методике большеугловых съемок [5]), которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов.

Кислотно-основные свойства поверхностей определяли методами оценки водородного показателя изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии МНПВО [2, 3, 5, 6].

Адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания (с чувствительностью до $1,23 \cdot 10^{-11}$ г/(см²Гц)), манометрическим в интервалах температур 253–450 К и давлений 1,1–20 Па, а также косвенно — методами измерения электропроводности (компенсационным зондовым), ИК-спектроскопии МНПВО (на Фурье-спектрометре инфракрасном Инфралюм ФТ-02) [2, 6].

Адсорбаты (NH_3 , NO_2) получали по известным методикам [7].

Результаты исследований и их обсуждение. Согласно результатам исследований кислотно-основных свойств поверхностей компонентов систем InSb-ZnTe , InSb-CdTe , GaSb-ZnTe , GaSb-CdTe , экспонированных на воздухе, значения $\text{pH}_{\text{изоэлектрического состояния}}$ ($\text{pH}_{\text{изо}}$) в рядах



(x — мольная доля)

укладываются соответственно в пределах 6,3–7,7; 6,3–7,34; 6,4–7,7; 6,4–7,34, свидетельствуя о слабокислом характере поверхностей InSb , GaSb и слабощелочном — поверхностей ZnTe , CdTe .

С изменением составов систем значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ изменяются экстремально при избытках InSb и GaSb : через min в системах InSb-ZnTe , GaSb-ZnTe и через max в системах InSb-CdTe , GaSb-CdTe .

Наличие на дифференциальных кривых неводного кондуктометрического титрования $\Delta\sigma/\Delta V-V$ (σ — электропроводность раствора при добавлении титранта, мСм; V — объем титранта (этилата калия, пошедшего на титрование, мл) компонентов систем, экспонированных на воздухе, трех и более пиков позволяет говорить о существовании на их поверхности различных типов кислотных центров, отличающихся по силе [2].

Как нами неоднократно отмечалось (см., например, в [2, 3]), ответственными за кислотные центры должны выступать координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), адсорбированные молекулы H_2O , CO_2 , группы OH^- (центры Бренстеда) [5]. На это, в частности, указывает присутствие в ИК-спектрах суспензии «диспергируемый полупроводник–вода» полос остатков кислоты H_2TeO_4 — продукта взаимодействия среды (воды) с координационно-ненасыщенными атомами полупроводников — компонентов систем при их диспергировании [2, 3].

Кстати, **механохимические исследования также показали:** при диспергировании полупроводников — компонентов систем в воде наблюдается и подкисление (уменьшение pH), и подщелачивание (увеличение pH), в зависимости от времени и состава. Подщелачивание, скорее всего, обусловлено гидролизом слабой кислоты H_2TeO_4 .

То есть в рассматриваемых случаях определяющими в кислотно-основных состояниях поверхностей могут быть те и другие центры: при $\text{pH}_{\text{изо}} < 7$ — центры Льюиса, при $\text{pH}_{\text{изо}} > 7$ — центры Бренстеда.

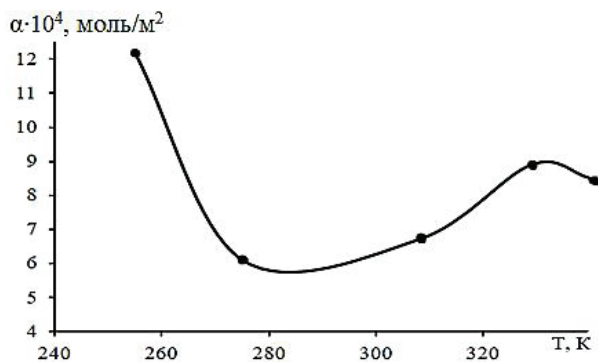


Рис. 1. Температурная зависимость адсорбции NO_2 на CdTe ($P_{\text{H}}=10,6$ Па)

Исходя из кислотно-основных состояний поверхностей, логично ожидать повышенную адсорбционную активность более кислых поверхностей по отношению к основным, а более основных поверхностей — к кислотным газам и, таким образом, уже на этой стадии исследований можно прогнозировать эффективные материалы для сенсоров-датчиков.

Для подтверждения таких соображений **целесообразно обратиться к результатам прямых адсорбционных, а также электрофизических и оптических исследований.**

Величины адсорбции газов — адсорбатов (NH_3 , NO_2) — токсичных примесей окружающей среды составляют 10^{-5} – 10^{-3} моль/м². Основные опытные зависимости ($\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(T)$), (см., например, рис. 1) подчиняются классическим законам [8]. Результаты их анализа, а также расчетов теплот ($q_a = 10,7$ – $45,6$ кДж/моль) и энергии активации ($E_a = 43$ – 92 кДж/моль) адсорбции дают основания утверждать о протекании химической активированной адсорбции уже при температурах 273–293 К. Химическую природу адсорбции подтверждают наблюдаемые изменения поверхностной электропроводности (σ_s) полупроводников — адсорбентов в процессе адсорбции при $T \geq 293$ К. Сам факт изменения электропроводности в процессе адсорбции указывает на изменение электронного состояния поверхности адсорбента, что возможно при наличии химического взаимодействия и соответственно при образовании единой квантово-химической системы «адсорбент–адсорбат» [9].

Одинаковый характер кинетических кривых адсорбции и поверхностной электропроводности (кинетических кривых заряжения поверхности) в одних и тех же условиях указывает на заметный вклад в адсорбционный процесс биографических поверхностных состояний, связанных с присутствием на поверхности ранее обозначенных адсорбционных активных центров, и на то, что при протекании адсорбции молекулы адсорбата блокируют активные центры, одновременно ответственные и за адсорбцию, и за поверхностную электропроводность. Тем самым проявляется тесная взаимосвязь атомно-молекулярных и электронных взаимодействий на реальной поверхности [2].

В пользу химической природы адсорбции в анализируемых случаях свидетельствуют и ИК-спектры, содержащие после адсорбции газов полосы донорно-акцепторных связей $\text{NH}_3^{+\sigma} - \text{A}^{-\sigma}$, $\text{NO}_2^{+\sigma} - \text{A}^{-\sigma}$, образующихся при участии в качестве акцепторов преимущественно атомов А (In, Ga) с более выраженными металлическими свойствами, а в качестве доноров — молекул адсорбатов (NH_3 , NO_2) [6, 10].

При сравнительном рассмотрении результатов исследований адсорбционных свойств полупроводников — компонентов изученных систем InSb-ZnTe, InSb-CdTe, GaSb-ZnTe, GaSb-CdTe отмечаем повышенную адсорбционную активность полупроводников A^3B^5 и твердых растворов с их избытком, обладающих наибольшей кислотностью поверхности, к основному газу (NH_3), а полупроводников A^2B^6 и твердых растворов с их избытком, обладающих наибольшей основностью поверхности — к кислотному газу (NO_2). То есть, кроме неоспоримой ценности результатов адсорбционных исследований в целом, они также подтверждают прогнозы о поверхностной активности полупроводников к газам различной электронной природы, высказанные на основе исследований кислотно-основных свойств.

Эти данные позволили сформулировать практические рекомендации по использованию названных бинарных и многокомпонентных полупроводников в качестве материалов для сенсоров-датчиков на указанные и родственные газы. Охарактеризуем некоторые из них, успешно прошедшие лабораторные испытания.

В частности, заслуживают внимания сенсоры-датчики на основе антимонида индия, теллурида кадмия, твердого раствора $(\text{GaSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$. Работа таких сенсоров — датчиков базируется на адсорб-

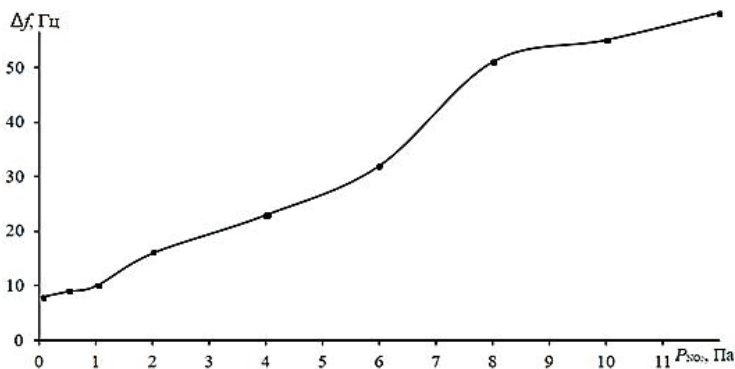


Рис. 2. Градуировочная кривая: зависимость изменения частоты колебания пьезокварцевого резонатора (Δf) от давления диоксида азота (P_{NO_2})

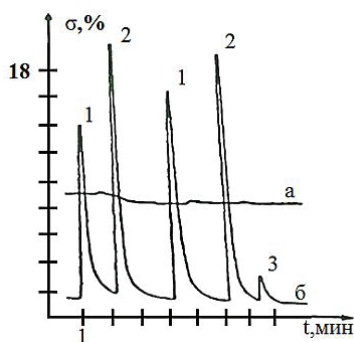


Рис. 3. Сенсорный отклик тонкой пленки GaSb-CdTe (а) и катарометра хроматографа (б) на импульс давления паров адсорбата: 1 — этанол; 2 — ацетон; 3 — аммиак

ционно-десорбционных процессах, протекающих на поверхности полупроводниковых пленок. При этом фиксируются вызванные ими изменения либо электропроводности, либо частоты (Δf) пьезокварцевых резонаторов с нанесенными полупроводниковыми пленками, либо изменения той и другой характеристики. Проводится также работа по обеспечению одновременного контроля формы импульса газа — адсорбата и сигнала сенсора-датчика.

Так, сенсор-датчик на основе антимионида индия представляет собой пьезокварцевый резонатор АТ-среза с нанесенной адсорбирующей пленкой InSb. По изменению частоты (Δf) с помощью хроматограммы производится обнаружение, идентификация и количественная оценка компонентов газовой смеси (NH_3 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и др.) [1].

Аналогично действуют датчики на микропримеси NO_2 и NH_3 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, газочувствительные элементы которых изготовлены соответственно из теллурида кадмия и твердого раствора $(\text{GaSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ (рис. 2, 3).

Как следует из анализа типичной градуировочной кривой (рис. 2), выражающей зависимость Δf от содержания диоксида азота (P_{NO_2}), датчик на основе теллурида кадмия при существенном упрощении технологии изготовления позволяет определять содержание токсичного газа (NO_2) с чувствительностью, в несколько раз превышающей чувствительность известных датчиков.

Сказанное относится и к многофункциональному датчику на основе твердого раствора $(\text{GaSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ (рис. 3).

Арсенал полупроводниковых сенсоров-датчиков в последние годы продолжает интенсивно пополняться. При этом определяющую роль сыграло получение и использование новых материалов на основе алмазоподобных полупроводников с регулируемыми поверхностными характеристиками [3].

В результате становится возможным создание нового метода оперативной диагностики и контроля, включающего в себя систему полупроводниковых сенсоров-датчиков. Как основные элементы метода, они характеризуются среди многих других преимуществ высокой избирательной чувствительностью (не хуже 10^{-6} См/Па), более широкими функциональными возможностями, высокой температурной и временной стабильностью (постоянная по времени $2,10^{-1}$ с), очень малой массой ($0,02 - 0,03$ г), компактностью, простотой конструкции и технологии изготовления [1, 3, 11].

Выводы. Комплексно изучены кислотно-основные и адсорбционные (по отношению к NH_3, NO_2) свойства поверхностей полученных твердых растворов и бинарных компонентов систем InSb-ZnTe, InSb-CdTe, GaSb-ZnTe, GaSb-CdTe.

Установлены природа, сила активных центров (кислотных, адсорбционных), химический характер, донорно-акцепторный механизм адсорбционных процессов.

Выявлены закономерности в изменениях изученных поверхностных свойств с составом, тесная взаимосвязь между ними.

В итоге даны и частично реализованы практические рекомендации по использованию компонентов систем определенных составов для изготовления сенсоров-датчиков на микропримеси NH_3 , NO_2 и проведения экспрессного полупроводникового анализа.

Библиографический список

1. Кировская И. А. Новые полупроводниковые материалы и катализаторы. Защита окружающей и технологических сред // Динамика систем, механизмов и машин. 2012. № 3. С. 139–143.
2. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 298 с. ISBN 5-7430-0438-2.
3. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников: моногр. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 365 с. ISBN 978-5-7692-1454-7.
4. Тонкие пленки антимионида индия. Получение, свойства, применение / под ред. В. А. Касьяна, П. И. Кетруша, Ю. А. Никольского [и др.]. Казань: ШТИИЦ, 1989. 161 с. ISBN 5-376-00071-0.
5. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. 2-е изд. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
6. Кировская И. А., Нор П. Е., Кривошея С. Н., Шалаева М. Е. Взаимосвязь поверхностных физико-химических свойств полупроводников системы CdS-CdTe // Динамика систем, механизмов и машин. 2014. № 3. С. 291–296.
7. Рапорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. 419 с.
8. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 644 с.
9. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с.
10. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
11. Кировская И. А. Поверхностные явления: моногр. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 176 с.

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), г. Омск.
SPIN-код: 6043-3790
ORCID: 0000-0001-5926-8376
AuthorID (SCOPUS): 7003871581
ResearcherID: G-5570-2013

КИРОВСКАЯ Татьяна Александровна, кандидат биологических наук, начальник отдела учебно-методической работы и дополнительного образования биологического факультета Московского государ-

ственного университета имени М. В. Ломоносова, г. Москва.

ЭККЕРТ Алиса Олеговна, аспирантка кафедры «Химия и химическая технология» ОмГТУ, г. Омск.

SPIN-код: 3112-8780

ORCID: 0000-0003-2452-1612

AuthorID (SCOPUS): 57190977704

ResearcherID: V-5680-2017

Адрес для переписки: kirovskaya@omgtu.ru

Для цитирования

Кировская И. А., Кировская Т. А., Эккерт А. О. Новые материалы и сенсоры-датчики для полупроводникового газового анализа // Омский научный вестник. 2020. № 2 (170). С. 58–62. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-170-58-62.

Статья поступила в редакцию 14.02.2020 г.

© И. А. Кировская, Т. А. Кировская, А. О. Эккерт