

И. А. КИРОВСКАЯ¹
Т. Л. БУКАШКИНА¹
Э. П. СУРОВОЙ²
А. В. ЮРЬЕВА¹
В. Э. СУРОВАЯ³
Л. В. КОЛЕСНИКОВ²
В. Б. ГОНЧАРОВ⁴
О. В. КРОПОТИН¹

¹Омский государственный
технический университет,
г. Омск

²Кемеровский
государственный университет,
г. Кемерово

³Кузбасский государственный
технический университет
им. Т. Ф. Горбачева,
г. Кемерово

⁴Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ CuBr-CuI

Получены твердые растворы системы CuBr-CuI различного состава, аттестованные на основе результатов рентгенографических и термографических исследований как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита.

Проведены также микроскопические, магнитные исследования полученных твердых растворов и бинарных компонентов системы. Определены удельная электропроводность, ширина запрещенной зоны, положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны, магнитная восприимчивость. Показано преобладание диамагнетизма в исследуемых компонентах.

Отмечено как линейное, так и экстремальное изменение изученных свойств с изменением состава.

Высказаны предварительные соображения о возможности использования твердых растворов экстремального состава в сенсорной технике.

Ключевые слова: твердые растворы, физические и физико-химические свойства, линейное и экстремальное изменение, возможности использования в сенсорной технике.

Система CuBr-CuI — предмет исследований в настоящей работе представляет несомненный интерес в плане поиска новых материалов для современной, в частности сенсорной техники. Речь пойдет, прежде всего, об образующихся в ней твердых растворах $(\text{CuBr})_x(\text{CuI})_{1-x}$.

При этом обращают на себя внимание следующие особенности исходных бинарных соединений CuBr, CuI: бромид меди является изоэлектронным аналогом типичного полупроводника — Ge, иодид меди — изоэлектронным аналогом типичного металла — Sn.

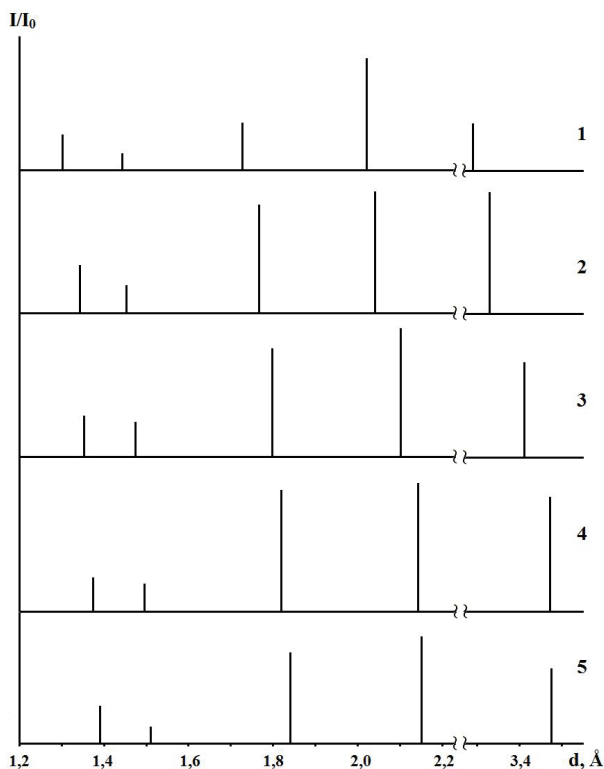


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы компонентов системы CuBr–CuI, содержащих 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4), 100 (5) мол. % CuI

Такие особенности CuBr, CuI, обуславливающие различие в их энергетических спектрах, при известной сложности внутренних процессов, сопровождающих образование твердых растворов [1], позволяют ожидать при изменении составов не только плавное, но и экстремальное изменение свойств. Экстремальные составы на диаграммах «свойство – состав» могут оказаться наиболее перспективными при обозначенном поиске новых материалов.

Твердые растворы $\text{CuBr}_x\text{I}_{1-x}$ ($x = 25; 50; 75$ мол. %) получали модифицированным (применительно к системе CuBr–CuI) методом изотермической диффузии исходных бинарных соединений (CuBr, CuI) при 573 К. Предварительно были обоснованы режимы и программа температурного нагрева [2]. Исходные бинарные соединения — моногалогениды меди (CuBr, CuI) получали усовершенствованным методом осаждения [3].

Аттестацию полученных твердых растворов осуществляли на основе результатов рентгенографических и термографических исследований.

Были выполнены также исследования микроскопические электрофизических и магнитных свойств.

Для проведения исследований образцы использовали в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{уг}} = 0,5–1,6 \text{ м}^2/\text{г}$) и пленок ($d = 20–100 \text{ нм}$). Пленки готовили дискретным термическим напылением в вакууме на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [4, 5].

Рентгенографические исследования проводили на приборах Advance D8 Powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER AXS (CuK_α -

излучение, $\lambda = 0,154056 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$), с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye и ДРОН-3 ($\text{CuK}_{\alpha,\beta}$ -излучение, $\lambda = 0,154178 \text{ нм}$ и $0,139217 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$), по методике большеугловых съемок [6, 7]; термографические — на дифференциально-термическом анализаторе DTG–60H «Shimadzu» (в динамическом режиме, в атмосферах аргона и воздуха, при температурах 298–1173 К. По линиям ДТА оценивали тепловые эффекты, по линиям TGA — изменение массы); микроскопические — на микроскопе Микромед ПОЛАР — 3.

Исследования электрофизических свойств (определение удельной электропроводности — σ) выполняли зондовым компенсационным методом [8]; — магнитных свойств (определение магнитной восприимчивости — χ) — методом Фарадея, на специально созданной установке [8].

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.

Согласно результатам рентгенографических исследований (рис. 1), в системе CuBr–CuI (при заданных составах) присутствует только одна фаза, отвечающая твердым растворам замещения: на рентгенограммах линии твердых растворов сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе. Положение и распределение по интенсивностям основных линий свидетельствуют о кубической структуре сфалерита у всех компонентов системы CuBr–CuI (бинарных и твердых растворах).

Образование твердых растворов замещения в изучаемой системе однозначно подтверждают линейные зависимости от состава, рассчитанные на основе рентгенограмм значений параметра (a) кристаллических решеток, межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и плотности (ρ) (рис. 2).

Следует заметить, что по направленности изменения плотности, являющейся интегральной структурной характеристикой, отражающей изменения координационного числа и межатомных расстояний [9], можно судить о структурных изменениях компонентов системы. Линейное изменение ρ с составом позволяет говорить о цельности частиц и отсутствии в них макродефектов, например пустот, не сообщающихся с окружающей средой [10, 11].

Как показали микроскопические исследования (табл. 1), в системе CuBr–CuI наблюдаются изотропность зерен, равномерная окраска с ее характерным изменением. В процессе вакуумного отжига наблюдается тенденция к укрупнению частиц за счет их спекания и взаимной диффузии компонентов, порошки становятся более однородными с правильной огранкой частиц (табл. 1).

По результатам термографических исследований можно выделить следующие моменты.

На кривых ДТА механических смесей бинарных компонентов CuBr, CuI, снятых при нагревании в вакууме, в интервале 20–500 °С отсутствуют экстремумы. Это исключает возможность их химического взаимодействия в данном температурном интервале.

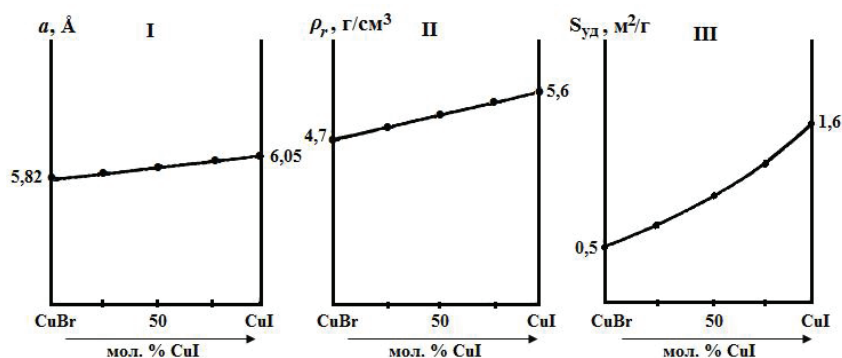


Рис. 2. Зависимости от состава значений параметра кристаллических решеток a (I), рентгеновской плотности ρ_r (II) и удельной поверхности $S_{уд}$ (III) компонентов системы CuBr–CuI

Таблица 1

Результаты микроскопических исследований компонентов системы CuBr–CuI

Образец	Окраска, внешняя форма	Форма частиц	Основной размер частиц, мм
CuBr	Белый, кристаллический, изотропный, однородный	Пластинчатые дендриты	0,002
CuBr _{0,75} I _{0,25}	Полупрозрачный, неоднородный	Неправильная остроугольная	0,0025
CuBr _{0,5} I _{0,5}	Полупрозрачный, однородный	Преимущественно неправильная остроугольная; среди зерен до 25 % наблюдаются прозрачные чистые пластинки со слабо выраженной морфологией и размером до 0,015 мм	0,0025
CuBr _{0,25} I _{0,75}	Непрозрачный, изотропный, однородный	Неправильная изометричная	0,001 – 0,002
CuI	Белый, изотропный, однородный	Остроугольная изометричная	0,001 – 0,003

Поскольку гомогенизация твердых растворов является результатом очень растянутой во времени диффузии порошкообразных компонентов, выделяемое при этом тепло рассеивается и трудно фиксируется. Поэтому снятые термограммы позволяют косвенно судить об образовании в изучаемых системах твердых растворов замещения: по смещению при добавлении второго компонента либо эндотермических эффектов полиморфных превращений, либо экзотермических эффектов, связанных с образованием оксидных фаз.

Конкретно в системе CuBr–CuI по мере добавления второго компонента до 50 мол. % эндотермические эффекты, отвечающие фазовым превращениям CuBr и CuI [12], смещаются в область более низких температур (рис. 3). Такие

особенности термограмм, как и результаты рентгенографических исследований, характерны для случая образования в системах твердых растворов замещения [13, 14].

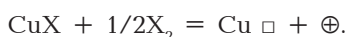
Обращает на себя внимание и плавное изменение удельной электропроводности (рост σ) по мере добавления второго компонента (CuI), при экстремальной зависимости от состава значений ширины запрещенной зоны (ΔE), найденные по спектрам люминесценции [1] (рис. 4). Отмеченные закономерности логично увязываются с механизмом проводимости компонентов системы CuBr–CuI. В данной системе каждый из бинарных компонентов обладает смешанной электропроводностью:

$$\sigma = \sigma_{\text{прим}} + \sigma_{\text{ион}}$$



Рис. 3. Термограммы компонентов системы CuBr-CuI: а — CuBr; б — CuBr_{0,75}I_{0,25}; в — CuBr_{0,5}I_{0,5}; г — CuBr_{0,25}I_{0,75}; А — CuI

С учетом собственной дефектной структуры механизм возникновения примесной электропроводности можно описать схемой



Другими словами, она обусловлена разупорядоченностью, связанной с нарушением стехиометрии при избытке галогена, и зависит от его парциального давления [9, 15–17]. Собственная электропроводность является катионной [9, 16, 17]. С этим согласуется и положительный знак коэффициента термо-ЭДС [2], в соответствии с которым подвижность положительных носителей тока больше подвижности отрицательных.

Поскольку в ряду CuCl, CuBr, CuI заметно уменьшаются термическая устойчивость, разность электроотрицательностей (табл. 2), изменяется концентрация дырок (она в CuI на 4 порядка больше, чем в CuBr), с увеличением содержания CuI в системе CuBr-CuI отмечается рост электропроводности во всем рассмотренном интервале температур: сначала примесной (дырочной), затем собственной (катионной).

В ряду CuBr → CuBr_xI_{1-x} → CuI заметно изменяются также характер функции распределения термо-ЭДС на поверхности (она становится более полой) и коэффициент термо-ЭДС (он уменьшается от 4,00·10⁻³ до 1,55·10⁻³ В/град [2]).

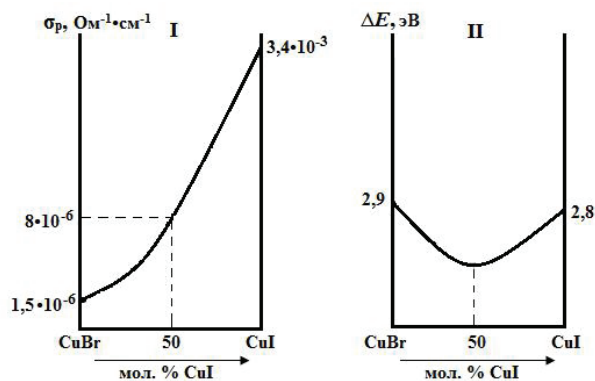


Рис. 4. Зависимости от состава значений удельной электропроводности σ_p (I) и ширины запрещенной зоны ΔE (II) компонентов системы CuBr-CuI

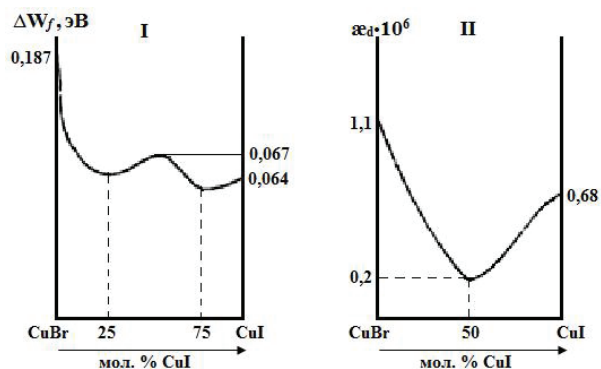


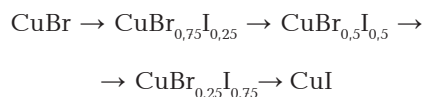
Рис. 5. Зависимости от состава положения уровня Ферми ΔW_f (I) и магнитной восприимчивости α_d (II) компонентов системы CuBr-CuI

На основе результатов измерений удельной электропроводности и ТЭДС были рассчитаны положения уровня Ферми (ΔW) относительно потолка валентной зоны по формуле [18]:

$$\alpha = Kq^{-1}(A + \Delta W/KT),$$

где α — коэффициент термо-ЭДС; K — постоянная Больцмана; q — заряд электрона; T — температура; A — константа.

Найденные при комнатной температуре величины энергетических зазоров в ряду



составляют соответственно 0,064; 0,060; 0,067; 0,064; 0,187 эВ. То есть уровень Ферми в исследованных компонентах системы CuBr-CuI в обычных условиях не достигает середины запрещенной зоны ($\Delta E_{\text{CuBr}} = 2,94$ эВ; $\Delta E_{\text{CuI}} = 2,8$ эВ) и располагается между акцепторным уровнем и потолком валентной зоны, что характерно для дырочных полупроводников.

Хотя с изменением состава компонента системы заметного смещения уровня Ферми не наблюдается, все же просматривается максимум при соотношении CuI : CuBr = 1 : 1 (рис. 5), от-

Сравнительные физико-химические характеристики бинарных полупроводников системы CuBr–CuI

Соединение	Температура плавления, °С	Микротвердость, кг/мм ²	Диэлектрическая постоянная, высокочастотная	Плотность, г/см ³	Ширина запрещенной зоны, эВ (298–300 К)	Разность электроотрицательностей
CuBr	504	21,2	8,0	4,72	2,94	1,0
CuI	605	192,0	10,0	5,63	2,8	0,8

вечающий характеру изменения интенсивности люминесцентного свечения [1].

При измерении магнитной восприимчивости (χ) было показано, что порошки бинарных соединений CuBr, CuI при диаметре зерен 0,1–0,2 мм диамагнитны. С увеличением степени дисперсности и в процессе вакуумной термической обработки диамагнетизм их значительно уменьшается, а при диаметре зерен порядка нескольких микрон сходит на нет, и далее может преобладать парамагнетизм (рис. 5).

Такое явление можно объяснить изменением дефектности и относительного вклада поверхностных уровней в физические свойства полупроводников при их различных размерах и обработках [8].

Действительно, с ростом степени дисперсности образца заметно возрастает плотность поверхностных состояний (на алмазоподобных полупроводниках они являются преимущественно акцепторными [8, 19]).

Вследствие этого возможно сближение (и даже перекрывание) их с зоной проводимости, что способствует захвату акцепторными уровнями свободных электронов соответственно накоплению парамагнитных центров (F -центров) и парамагнитной составляющей (χ_p). Повышению концентрации F -центров должна способствовать и термовакуумная обработка образцов, в процессе которой частично удаляются поверхностные атомы металлоидов и десорбируются атмосферные газы и пары, способные гасить ранее существовавшие на поверхности F -центры [20].

Таким образом, имеем дело с преимущественно диамагнитными веществами, в которых при развитой дефектной поверхности вклад поверхностного магнетизма становится соизмеримым с вкладом объемного, а в некоторых случаях может стать преобладающим.

С изменением температуры магнитная восприимчивость компонентов системы CuBr–CuI оставалась постоянной во всем исследованном температурном интервале. Причина такого факта заложена в природе магнетизма полупроводников [21–25], к классу которых относятся исследуемые объекты.

Обращает на себя внимание как линейный (относительно параметра кристаллических решеток, рентгеновской плотности, удельной электропроводности), так и экстремальный (относительно ширины запрещенной зоны, положения уровня Ферми, магнитной восприимчивости) характер изменения свойств с составом (рис. 2, 4, 5).

Для выяснения ожидаемых возможностей использования твердых растворов экстремальных составов в сенсорной технике необходима оценка их поверхностной активности по отношению к газам определенной электронной природы, а отсюда — предусмотренное изучение их кислотно-основных и адсорбционных свойств.

Заключение. Модифицированным методом изотермической диффузии исходных бинарных соединений получены твердые растворы системы CuBr–CuI. Они аттестованы на основе результатов рентгенографических и термографических исследований как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита.

Выполнены микроскопические, электрофизические, магнитные исследования.

В результате микроскопических исследований установлены окраска, внешняя форма образцов, форма и основные размеры частиц.

Определены удельная электропроводность, положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны, магнитная восприимчивость компонентов системы. Последние при заданной дисперсности ($S_{yg} = 0,5–1,6 \text{ м}^2/\text{г}$) диамагнитны. С увеличением степени дисперсности и, соответственно, при более развитой дефектной поверхности возрастает вклад парамагнетизма.

Обращает на себя внимание как линейный (относительно параметра кристаллических решеток, плотности, удельной электропроводности), так и экстремальный (относительно ширины запрещенной зоны, положения уровня Ферми, магнитной восприимчивости) характер изменения свойств с составом.

Для установления ожидаемых возможностей использования полученных твердых растворов экстремальных составов в сенсорной технике предусмотрено изучение их поверхностных свойств (кислотно-основных и адсорбционных).

Библиографический список

1. Кировская И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем: моногр. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 398 с. ISBN 978-5-8149-0823-0.
2. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников: моногр. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 368 с. ISBN 978-5-7692-1454-7.
3. Кировская И. А. Адсорбционные, каталитические и электрофизические свойства полупроводников со структурой цинковой обманки: дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1964. 181 с.
4. Касьян В. А., Кетруш П. И., Никольский Ю. А. Тонкие пленки антимонида индия (получение, свойства, применение): моногр. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
5. Кировская И. А. Адсорбенты на основе систем типа $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$ — материалы для полупроводникового газового анализа: моногр. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 267 с. ISBN 978-5-7692-1588-9.
6. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
7. Смыслов Е. Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 5. С. 33–35.
8. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
9. Kaman S. Electrical Conductivity of CuBr in the temperature range 30–490 °C // Phys. Chem. 2011. Vol. 9 (4). P. 1577–1586.
10. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Знание, 1970. 655 с.
11. Грег С, Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. М.: Мир, 1970. 407 с.
12. Акоюн И. Х., Голубков В. В., Дятлова О. А. [и др.]. Структура галоидомедных нанокристаллов в фотохромных стеклах // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, вып. 7. С. 1300–1303.
13. Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 395 с.
14. Пилюн Г. О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 232 с.
15. Кировская И. А., Зимина К. А. Об изменении электропроводности полупроводников изоэлектронного ряда германия в газовых средах // Труды ТГУ. Томск. 1975. Т. 249, вып. 10. С. 29–33.
16. Кировская И. А., Майдановская Л. Г., Жукова В. Д. О характере проводимости селенида цинка и бромида меди // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3, № 2. С. 291–295.
17. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов / пер. с англ. Б. Н. Мационашвили; под ред. В. А. Чуенкова. М.: Изд-во иностр. лит., 222 с.
18. Аблясова Э. А., Тазенков Б. А. Влияние температуры и давления кислорода на электропроводность записи меди // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 5. С. 858–863.
19. Кировская И. А. Некоторые современные проблемы физико-химии поверхности адсорбентов и катализаторов // Физико-химия поверхности. Черкассы: ОНИИТЭ-ХИМ, 1979. С. 2–18.
20. Дитина З. З., Казенков Б. А., Страхов Л. П. Параманнитные центры на поверхности сульфида кадмия // ФТП. 1967. Т. 1, № 1. С. 1730–1731.

21. Сирота Н. Н., Шелег А. У. Распределение электронной плотности в сером олове и диамагнитная восприимчивость // Доклады АН СССР. 1962. Т. 147, № 6. С. 1344–1347.
22. Сирота Н. Н., Олехнович Н. М. Рентгеновское определение диамагнитной восприимчивости некоторых ионных полупроводниковых соединений // Доклады АН СССР. 1963. Т. 148, № 1. С. 71–73.
23. Гельмонт Б. Д., Иванов-Омский В. П., Коломиец Б. Т. [и др.]. Магнитная восприимчивость дырок в HgTe, InSb, Ge // ФТП. 1970. Т. 4, № 2. С. 299–304.
24. Байли Ф., Сюше Ж. П. Физика твердого тела. М.: Металлургия, 1972. 144 с.
25. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука, 1967. 372 с.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химическая технология», руководитель научно-образовательного центра «Химические исследования» Омского государственного технического университета (ОмГТУ), г. Омск.

SPIN-код: 6043-3790

AuthorID (РИНЦ): 553623

ORCID: 0000-0001-5926-8376

AuthorID (SCOPUS): 7003871581

ResearcherID: G-5570-2013

БУКАШКИНА Татьяна Леонидовна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Химия» ОмГТУ, г. Омск.

SPIN-код: 7819-8706

AuthorID (РИНЦ): 684036

AuthorID (SCOPUS): 56503991200

СУРОВОЙ Эдуард Павлович, доктор химических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Неорганическая химия» Кемеровского государственного университета (КемГУ), г. Кемерово.

SPIN-код: 6639-1959

AuthorID (РИНЦ): 45885

AuthorID (SCOPUS): 55935282800

ЮРЬЕВА Алла Владимировна, кандидат химических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Химическая технология» ОмГТУ, г. Омск.

SPIN-код: 8329-7125

AuthorID (РИНЦ): 684036

AuthorID (SCOPUS): 57190976629

ResearcherID: B-3815-2019

СУРОВАЯ Виктория Эдуардовна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия, технология неорганических веществ и наноматериалов» Кузбасского государственного технического университета им. Т. Ф. Горбачева, г. Кемерово.

SPIN-код: 7638-2786

AuthorID (РИНЦ): 678749

AuthorID (SCOPUS): 55250042300

КОЛЕСНИКОВ Лев Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Экспериментальная физика» КемГУ, г. Кемерово.

SPIN-код: 4074-2171

AuthorID (РИНЦ): 20823

AuthorID (SCOPUS): 7004700570

ГОНЧАРОВ Владимир Борисович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.

SPIN-код: 3812-7030

AuthorID (РИНЦ): 46387

ORCID: 0000-0003-4575-1310

AuthorID (SCOPUS): 56251100600

ResearcherID: C-1389-2015

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

SPIN-код: 4218-4900

AuthorID (РИНЦ): 118225

ORCID: 0000-0002-6620-9945

AuthorID (SCOPUS): 6505835545

ResearcherID: H-4616-2013

Адрес для переписки: kirovskaya@omgtu.ru

Для цитирования

Кировская И. А., Букашкина Т. Л., Суевой Э. П., Юрьева А. В., Суевая В. Э., Колесников Л. В., Гончаров В. Б., Кропотин О. В. Физические и физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных полупроводников системы CuBr-CuI // Омский научный вестник. 2019. № 3 (165). С. 54–60. DOI: 10.25206/1813-8225-2019-165-54-60.

Статья поступила в редакцию 22.04.2019 г.

© И. А. Кировская, Т. Л. Букашкина, Э. П. Суевой,

А. В. Юрьева, В. Э. Суевая, Л. В. Колесников,

В. Б. Гончаров, О. В. Кропотин