

И. А. КИРОВСКАЯ¹
Л. В. НОВГОРОДЦЕВА¹
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

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Изучена адсорбция водорода, ацетона, изопропилового спирта на твердых растворах и бинарных компонентах системы CuBr-CuI в широких интервалах температур и давлений с использованием метода пьезокварцевого микровзвешивания.

Установлены ион-радикальный (применительно к водороду) и донорно-акцепторный (применительно к ацетону, изопропиловому спирту) механизмы адсорбции с участием в роли активных центров координационно-ненасыщенных атомов (преимущественно атомов меди) и структурных дефектов.

С изменением состава компонентов системы CuBr-CuI отмечается как плавное, так и экстремальное (применительно к ацетону, изопропиловому спирту) изменения величин адсорбции. Показано влияние механизма возникновения дырочной электропроводности компонентов системы CuBr-CuI на характер концентрационной зависимости адсорбции.

Даны рекомендации по использованию наиболее активного по отношению к водороду компонента системы CuBr-CuI в качестве материала для изготовления соответствующих датчиков.

Ключевые слова: твердые растворы, адсорбционные свойства, ион-радикальный и донорно-акцепторный механизмы, закономерности адсорбции и электропроводности, полупроводниковый газовый анализ.

Работа посвящена поиску новых материалов для полупроводникового газового анализа на основе системы CuBr-CuI. При гомогенном замещении в ней бинарных компонентов (CuBr, CuI) логично ожидать возможного регулирования

и оптимизации свойств за счет изменения состава, а отсюда — прогнозируемого выбора оптимальных материалов. Вместе с тем, вследствие известной сложности внутренних процессов, сопровождающих образование твердых растворов

[1], не исключены и неожиданные, экстремальные эффекты, представляющие особый интерес.

Учитывая роль (зачастую определяющую) поверхностных свойств в формировании и работе полупроводниковых приборов, были изучены адсорбционные свойства бинарных компонентов и твердых растворов системы CuBr-CuI по отношению к водороду, ацетону и изопропиловому спирту.

Обозначенные адсорбаты обращают на себя внимание и как токсичные вещества (ацетон, изопропиловый спирт), и как участники реакции каталитического разложения изопропилового спирта, поведение которых на поверхности катализатора не может не влиять на протекание процесса в целом.

Исследуемые объекты представляли собой тонкодисперсные порошки ($S_{yg} = 0,5 - 1,6 \text{ м}^2/\text{г}$) и тонкие пленки (20–100 нм) бинарных соединений CuBr, CuI и их твердых растворов $(\text{CuBr})_x(\text{CuI})_{1-x}$ ($x = 25; 50, 75 \text{ мол. \%}$). Порошки твердых растворов получали по разработанной методике (применительно к системе CuBr-CuI), основанной на изотермической диффузии бинарных соединений, по специальной программе температурного нагрева [1], пленки CuBr, CuI и $(\text{CuBr})_x(\text{CuI})_{1-x}$ — дискретным термическим напылением в вакууме на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [2, 3]. Об образовании и структуре твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований и косвенно — по результатам определения удельной электропроводности (σ_p).

Рентгенографические исследования проводили на приборах Advance D8 Powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER AXS (CuK_α -излучение, $\lambda = 0,15406 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$) с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе и ДРОН-3 ($\text{CuK}_{\alpha\beta}$ -излучения, $\lambda = 0,154178$ и $0,139217 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$) по методике большеугловых съемок [4, 5]; удельную электропроводность определяли компенсационным зондовым методом [6].

Адсорбционные исследования выполняли методами пьезокварцевого микровзвешивания и ИКС МНПВО [6].

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.

На рис. 1–3 представлены температурные зависимости адсорбции водорода, ацетона, изопропилового спирта на бинарных компонентах и твердых растворах системы CuBr-CuI.

При сопоставлении этих зависимостей и термодинамических характеристик адсорбции (q_a , ΔS^0) [1] отмечаем сходство в характере адсорбции каждого адсорбата на всех компонентах системы.

Так, на всех компонентах системы протекает, наряду с физической, необратимая химическая адсорбция водорода, скорость которой растет с температурой (рис. 1). Теплота химической адсорбции водорода, как и на других алмазоподобных полупроводниках [1, 2], невелика (8,4–12,6 кДж/моль), что указывает на возможную

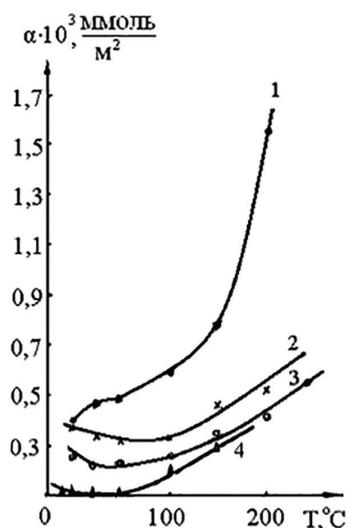


Рис. 1. Изобары адсорбции водорода ($P_H = 120 - 137 \text{ Па}$) на компонентах системы CuBr-CuI: 1 — CuBr; 2 — $\text{CuBr}_{0,75}\text{CuI}_{0,25}$; 3 — $(\text{CuBr})_{0,50}(\text{CuI})_{0,50}$; 4 — CuI

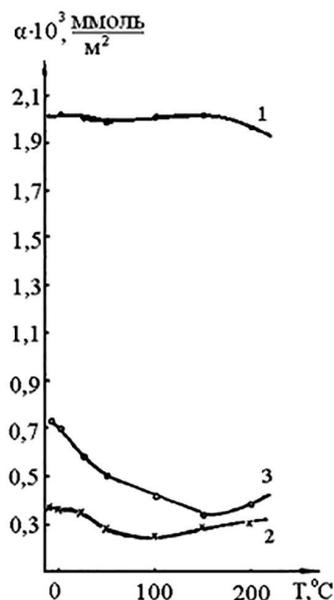


Рис. 2. Изобары адсорбции ацетона ($P_H = 94 - 95 \text{ Па}$) на компонентах системы CuBr-CuI: 1 — CuBr; 2 — $(\text{CuBr})_{0,50}(\text{CuI})_{0,50}$; 3 — CuI

диссоциацию и ионизацию молекул в адсорбированном слое. По удельной величине адсорбции водорода компоненты системы CuBr-CuI располагаются в ряд (рис. 4):

$$\alpha_{\text{H}_2/\text{CuBr}} > \alpha_{\text{H}_2/(\text{CuBr})_{0,25}(\text{CuI})_{0,75}} > \alpha_{\text{H}_2/(\text{CuBr})_{0,50}(\text{CuI})_{0,50}} > \alpha_{\text{H}_2/\text{CuI}}$$

причем $\alpha_{\text{H}_2/\text{CuBr}} > \alpha_{\text{H}_2/\text{CuI}}$ в 3–5 раз (при различных температурах).

Следует заметить, что изменение величин адсорбции водорода в указанном ряду обратно изменению дырочной электропроводности σ_p :

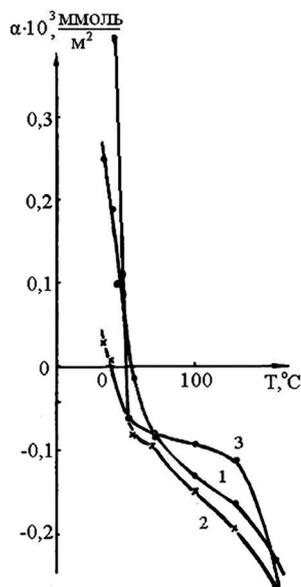


Рис. 3. Изобары адсорбции изо- C_3H_7OH ($P_H = 5-6$ Па) на компонентах системы $CuBr-CuI$: 1 — $CuBr$; 2 — $(CuBr)_{0,50}(CuI)_{0,50}$; 3 — CuI

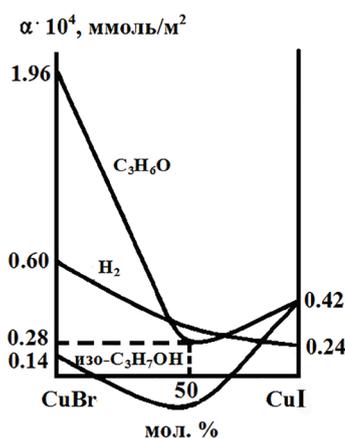


Рис. 4. Зависимость от состава компонентов системы $CuBr-CuI$ величины адсорбции ацетона (1), водорода (2), изопропилового спирта (3)

уменьшение α_{H_2} и рост σ_p (рис. 4, 5). Причина заложена в механизме возникновения дырочной электропроводности: она связана с нарушением стехиометрии решетки при избытке галогена и зависит от его парциального давления. При уменьшении ширины запрещенной зоны (с 2,94 до 2,8 эВ), разности электроотрицательностей (с 1,0 до 0,8) и, соответственно, уменьшении доли ионной связи в ряду: $CuBr \rightarrow (CuBr)_{0,75}(CuI)_{0,25} \rightarrow (CuBr)_{0,50}(CuI)_{0,50} \rightarrow (CuBr)_{0,25}(CuI)_{0,75} \rightarrow CuI$ рост σ_p обусловлен увеличением подвижности ионов и концентрации дырок. Но, поскольку величина адсорбции водорода изменяется в обратной последовательности с изменением концентрации дырок и σ_p , можно считать, что она не связана с избыточными атомами галогена. Молекулы водорода, скорее всего, взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами меди, как сильными комплексообразователями [7, 8], и близлежащими вакансионными дефектами, ко-

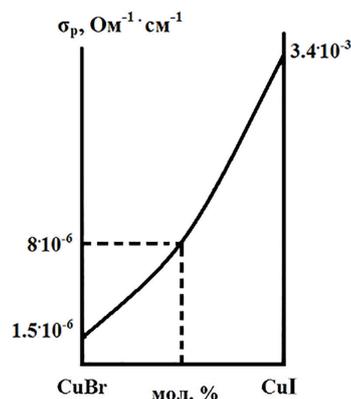


Рис. 5. Зависимость от состава компонентов системы $CuBr-CuI$ удельной электропроводности (σ_p)

торые в конечном итоге могут играть определяющую роль в образовании заряженных частиц H_2^+ , H^+ . Тем более дефектность сложных систем (твердых растворов), образованных бинарными соединениями с заметно различающимися параметрами решетки ($a_{CuBr} = 5,821$, $a_{CuI} = 6,053$) может быть значительной.

В рассматриваемом интервале температур **ацетон адсорбируется**, по крайней мере, в двух химических формах, отличающихся прочностью связи, в зависимости от состава компонента системы и температурных условий протекания на нем процесса. Об этом свидетельствуют внешний вид изобар (рис. 2) и термодинамические характеристики (q_a , ΔS^0) [1].

Что касается механизма адсорбции ацетона, то, как и при адсорбции молекул типа H_2O , NH_3 , спиртов [1, 2], скорее всего, определяющую роль играет донорно-акцепторный механизм. Донорно-акцепторные связи образуются за счет затягивания электронной пары кислорода молекулы ацетона (лиганда) на незаполненные орбитали координационно-ненасыщенных поверхностных атомов адсорбента и, прежде всего, атомов меди, обладающих наибольшей комплексообразующей способностью [7, 8].

При исследовании адсорбции изопропилового спирта были определены кажущиеся величины его адсорбции. С ростом температуры они уменьшаются, переходя в область отрицательных значений (рис. 4). Соответственно, кривые $\alpha_p = f(T)$ имеют нисходящий характер с уменьшающимся с повышением температуры угловым коэффициентом.

Основная причина: адсорбция продуктов разложения изо- C_3H_7OH .

Как и ацетон, изопропиловый спирт адсорбируется по донорно-акцепторному механизму с участием координационно-ненасыщенных атомов (также преимущественно атомов меди) и неподеленной пары электронов молекулы спирта. Ее реакционная способность должна в значительной степени зависеть от участия свободных носителей (в данном случае дырок), так как образующиеся донорно-акцепторные комплексы являются ловушками таковых. При их захвате первоначальное донорно-акцепторное взаимодействие может завершиться полной делокализацией

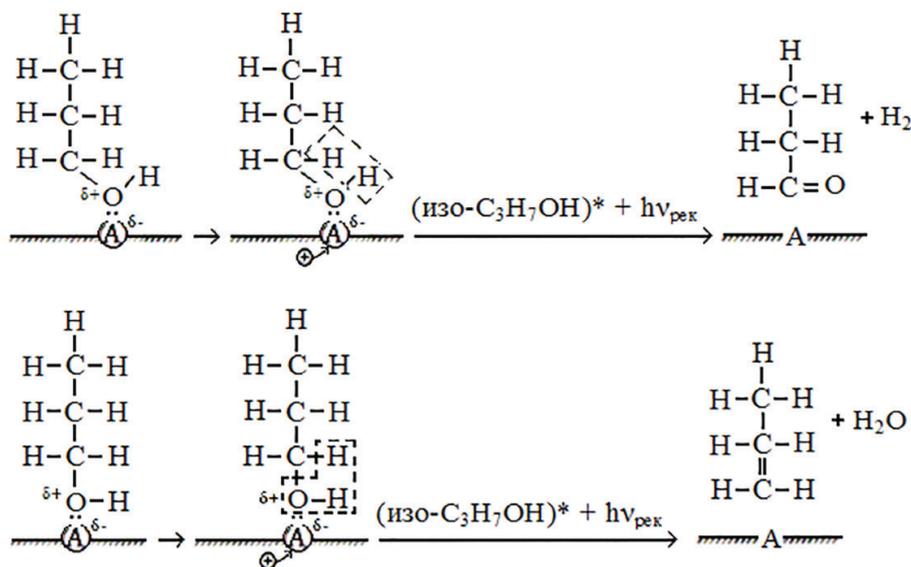


Рис. 6. Схема механизма разложения молекул изопропилового спирта

цией свободных носителей и разложением молекул спирта по схемам [9] (рис. 6).

С изменением состава компонентов системы кажущаяся величина адсорбции изопропилового спирта, как и ацетона, изменяется через минимум при соотношении $\text{CuBr} : \text{CuI} = 1 : 1$ (рис. 4).

Ознакомившись с адсорбционными свойствами твердых растворов системы $\text{CuBr}-\text{CuI}$, целесообразно в дальнейшем сопоставить их с адсорбционными свойствами твердых растворов других систем как гомогенного замещения типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}} - \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, так и гетерогенного замещения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}} - \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, например, систем $\text{GaAs}-\text{ZnSe}$, $\text{GaSb}-\text{ZnTe}$ [1, 10].

Заключение. На твердых растворах и бинарных компонентах системы $\text{CuBr}-\text{CuI}$ методом пьезокварцевого микровзвешивания, в интервалах температур 273–523 К и давлении 1–137 Па изучена адсорбция водорода, ацетона, изопропилового спирта. Установлены химическая природа и механизмы адсорбции: преимущественно ион-радикальный применительно к водороду и донорно-акцепторный применительно к ацетону, изопропиловому спирту с участием в роли активных центров координационно-ненасыщенных атомов (в основном атомов Cu) и структурных дефектов.

Зависимости величины адсорбции от состава носят как плавный ($\alpha_{\text{H}_2} = f(x_{\text{CuI}})$), так и экстремальный ($\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = f(x_{\text{CuI}})$); ($\alpha_{\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}} = f(x_{\text{CuI}})$) характер. Зависимость ($\alpha_{\text{H}_2} = f(x_{\text{CuI}})$) обратна зависимости $\sigma_p = f(x_{\text{CuI}})$, что объясняется механизмом возникновения σ_p .

Относительно высокая адсорбционная активность бромида меди по отношению к водороду позволяет рекомендовать его в качестве материала для соответствующих датчиков.

Библиографический список

1. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупро-

водников: моногр. Новосибирск: СО РАН, 2015. 365 с. ISBN 978-5-7692-1454-7.

2. Кировская И. А. [и др.]. Адсорбенты на основе систем типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}} - \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ — материалы для полупроводникового газового анализа: моногр. Новосибирск: СО РАН, 2018. 267 с. ISBN 978-5-7692-1588-9.

3. Касьян В. А., Кетруш П. И., Никольский Ю. А. [и др.]. Тонкие пленки антимида индия: получение, свойства, применение / под ред. Н. Н. Сырбу. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с. ISBN 5-376-00071-0.

4. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. 2-е изд. М.: Металлургия, 1970. 366 с.

5. Смыслов Е. Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 5. С. 33–34.

6. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 298 с. ISBN 5-7430-0438-2.

7. Ершов Н. И., Зуева Т. В., Эйдус Я. Т. Влияние адсорбционных отношений реагентов на характер участия окиси углерода в инициируемой ею каталитической реакции гидрополимеризации олефинов в присутствии водорода // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12, № 5. С. 1192.

8. Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. М.: Химия, 1971. 311 с.

9. Кировская И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы: моногр. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. 271 с.

10. Кировская И. А., Новгородцева Л. В., Васина М. В. Адсорбция газов на поверхности твердых растворов и бинарных соединений системы $\text{GaSb}-\text{ZnTe}$ // Журнал физической химии. 2007. Т. 81, № 9. С. 1719–1723.

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

НОВГОРОДЦЕВА Любовь Владимировна, кандидат химических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Химия» Омского государственного технического университета (ОмГТУ), г. Омск.

SPIN-код: 9698-4836

AuthorID (РИНЦ): 396890

AuthorID (SCOPUS): 21233814100

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., Новгородцева Л. В., Суевой Э. П., Юрьева А. В., Суевая В. Э., Колесников Л. В., Гончаров В. Б., Кропотин О. В. Полупроводниковые материалы на основе галогенидов меди. Адсорбционные свойства // Омский научный вестник. 2019. № 3 (165). С. 61–65. DOI: 10.25206/1813-8225-2019-165-61-65.

Статья поступила в редакцию 22.04.2019 г.

© И. А. Кировская, Л. В. Новгородцева, Э. П. Суевой,
 А. В. Юрьева, В. Э. Суевая, Л. В. Колесников,
 В. Б. Гончаров, О. В. Кропотин