



ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 621.315.592.9+504.064+541.183
DOI: 10.25206/1813-8225-2019-164-56-61

И. А. КИРОВСКАЯ¹
Р. В. ЭККЕРТ¹
А. О. ЭККЕРТ¹
Е. В. МИРОНОВА¹
И. Ю. УМАНСКИЙ¹
А. И. БЛЕСМАН¹
Д. А. ПОЛОНЯНКИН¹
Л. В. КОЛЕСНИКОВ²
Е. Н. КОПЫЛОВА¹
В. Б. ГОНЧАРОВ³

¹Омский государственный
технический университет,
г. Омск

²Кемеровский государственный университет,
г. Кемерово

³Федеральный исследовательский центр
Института катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InP-ZnS ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

По разработанной методике, базирующейся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (InP, ZnS), их физических и физико-химических свойствах, получены твердые растворы различного состава $(\text{InP})_x(\text{ZnS})_{1-x}$. Выполнены рентгенографические исследования, позволяющие аттестовать их как твердые растворы замещения со структурой сфалерита, а также исследования кислотно-основных свойств поверхностей (рН изоэлектрического состояния — $\text{pH}_{\text{изо}}$). Установлены закономерности изменений с составом изученных (объемных и поверхностных) свойств,

которые носят преимущественно плавный характер. Обнаружена корреляция между рентгеновской плотностью и силой кислотных центров ($pH_{\text{изо}}$), что послужило основанием рекомендовать менее трудоемкий путь поиска новых материалов для полупроводниковых газоанализаторов.

Ключевые слова: твердые растворы, новые материалы, свойства новых материалов, закономерности и корреляции, полупроводниковые газоанализаторы.

Система InP-ZnS, явившаяся объектом исследований в настоящей работе, относится к системам типа $A^{\text{III}}V^{\text{V}}-A^{\text{II}}V^{\text{VI}}$ — системам гетеровалентного замещения, в которых и катионо-, и анионообразователи, обладающие неодинаковой валентностью, находятся в разных группах Периодической системы Д. И. Менделеева.

В твердых растворах таких систем, в отличие от изовалентных твердых растворов замещения, атомы — заместители в решетке основного вещества ведут себя как электрически активные примеси. Это сопровождается легированием основного вещества, а с увеличением содержания атомов-заместителей — изменениями кристаллической решетки и в итоге — изменениями физических и физико-химических свойств образующихся твердых растворов.

Характер таких изменений представляет как научный, так и практический интерес в плане поиска новых эффективных материалов для современной, в частности, сенсорной техники.

Для получения твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ ($x = 3, 6, 10, 18, 85, 93, 96, 98$ мол. %) использовали разработанную (применительно к данной системе) методику, базирующуюся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (InP, ZnS), с учетом их физических и физико-химических свойств. Соответственно, были обоснованы режимы и программа температурного нагрева [1, 2]. Аттестацию полученных твердых растворов осуществляли на основе рентгенографических исследований. Исследуемые образцы готовили в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{уд}} = 0,34 - 1,35 \text{ м}^2/\text{г}$).

Рентгенографические исследования проводили на приборе Advance D8 Powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER AXS (CuK_α — излучение, $\lambda = 0,154056 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$), по методике большеугловых съемок [3–5], с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе.

Кислотно-основные свойства поверхностей (pH изоэлектрического состояния — $pH_{\text{изо}}$) определяли методом гидролитической адсорбции [6]. Сущность метода заключалась в нахождении pH среды, в которой адсорбенты-амфолиты отщепляют равные (незначительные) количества ионов H^+ и OH^- . В роли адсорбентов-амфолитов в данном случае выступали бинарные компоненты (InP, ZnS) и твердые растворы $(\text{InP})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости.

По значениям $pH_{\text{изо}}$ судили о средней силе кислотных центров и соотношении кислотных и основных центров.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки

результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel и Origin.

На рис. 1, 2 и в табл. 1 приведены результаты рентгенографических исследований. Они свидетельствуют об образовании в системе InP-ZnS твердых растворов замещения. А именно соответствующие им линии сдвинуты относительно линий исходных бинарных соединений при постоянном их числе (рис. 1); зависимости от состава значений параметра (α), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), плотности (ρ_c) кристаллической решетки имеют преимущественно плавный характер, особенно в областях неограниченной взаимной растворимости исходных бинарных соединений (при избытке того или другого) (табл. 1, рис. 2).

На образование твердых растворов, как и на полное завершение процесса синтеза, указывают также отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным соединениям, а также размытости основных линий.

В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, твердые растворы и бинарные компоненты системы InP-ZnS имеют кубическую структуру сфалерита.

Результаты исследований кислотно-основных свойств (определения $pH_{\text{изо}}$) исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей компонентов системы InP-ZnS представлены в табл. 2 и на рис. 3: согласно таковым в ряду $\text{InP} - (\text{InP})_x(\text{ZnS})_{1-x} - \text{ZnS}$ значения $pH_{\text{изо}}$ изменяются в пределе 5,28–6,4, свидетельствуя о принадлежности к слабокислой области и некотором превалировании кислотных центров. Такие поверхности должны обладать повышенной адсорбционной активностью по отношению к основным газам: при контакте с ними ожидаемый рост значений $pH_{\text{изо}}$ и, наоборот, падение при контакте с кислотными газами.

Подтверждением сказанного могут служить результаты исследования воздействия кислотного газа (NO_2) на значения $pH_{\text{изо}}$ (табл. 2): согласно табл. 2 наблюдается заметное падение $pH_{\text{изо}}$, т.е. рост кислотности поверхностей. Это может быть обусловлено взаимодействием молекул NO_2 , наряду с координационно-ненасыщенными атомами с образованием связей $\text{NO}_2^{+\delta} - \text{A}^{-\delta}_{(\text{Адс})}$, с группами OH^- с образованием связей — $\text{OH} \dots \text{NO}_{2(\text{Адс})}$ и, соответственно, уменьшением относительного содержания на поверхностях центров Бренстеда.

Особо обращает на себя внимание корреляция между pH изоэлектрического состояния по-

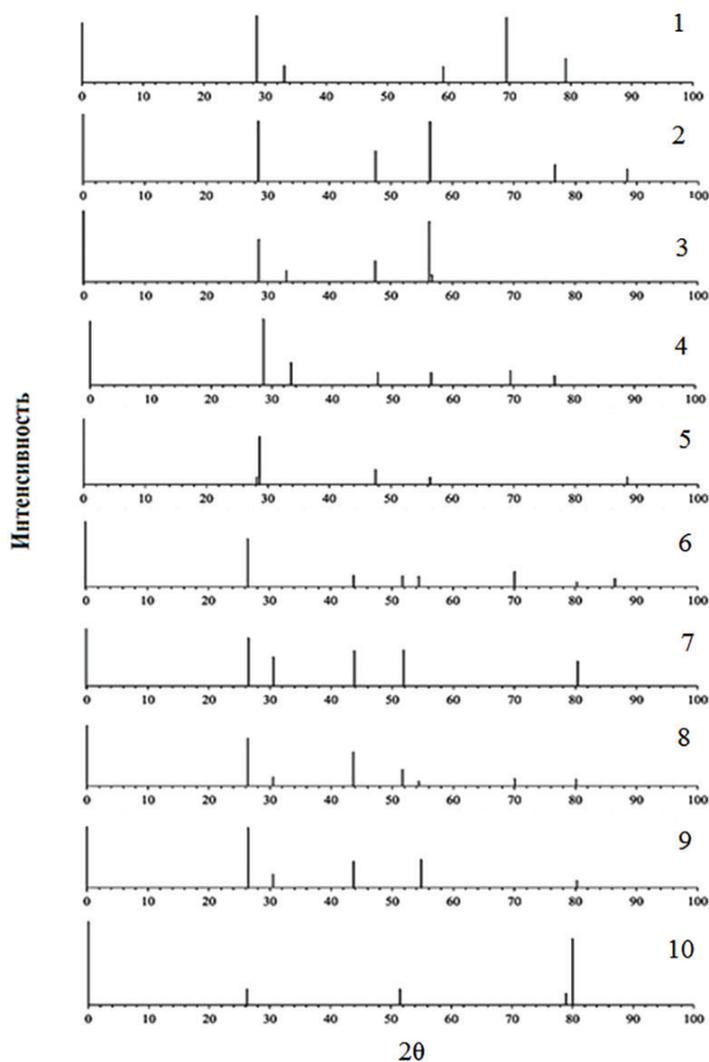


Рис. 1 Штрих-рентгенограммы компонентов системы InP-ZnS:
 1 — InP; 2 — $(\text{InP})_{0,98}(\text{ZnS})_{0,02}$; 3 — $(\text{InP})_{0,96}(\text{ZnS})_{0,04}$;
 4 — $(\text{InP})_{0,93}(\text{ZnS})_{0,07}$; 5 — $(\text{InP})_{0,85}(\text{ZnS})_{0,15}$; 6 — $(\text{InP})_{0,18}(\text{ZnS})_{0,82}$;
 7 — $(\text{InP})_{0,10}(\text{ZnS})_{0,90}$; 8 — $(\text{InP})_{0,06}(\text{ZnS})_{0,94}$;
 9 — $(\text{InP})_{0,03}(\text{ZnS})_{0,97}$; 10 — ZnS

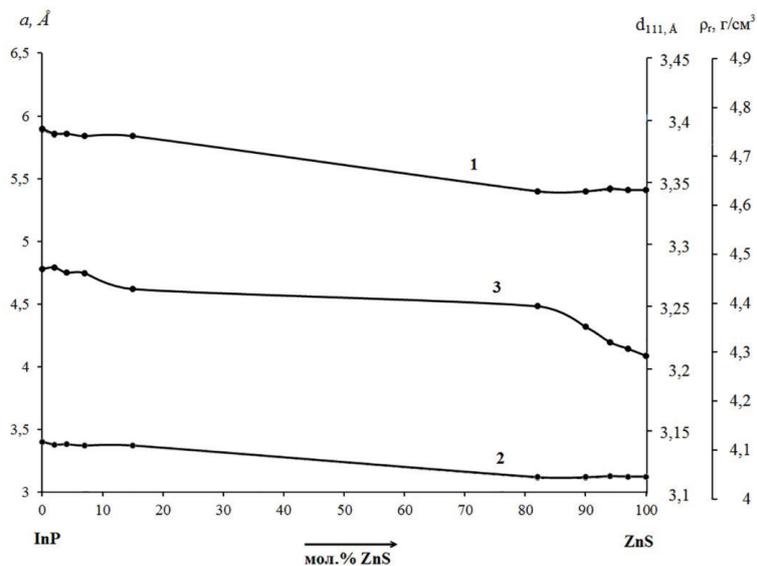


Рис. 2 Зависимости от состава значений параметра (а) — 1, межплоскостного расстояния (d_{111}) — 2 и рентгеновской плотности (ρ_r) — 3 компонентов системы InP-ZnS

Значения параметра (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности кристаллической решетки компонентов системы InP-ZnS

X_i (молярная доля InP)	Тип кристаллической решетки	a , Å	d_{hkl} , Е			ρ_r , г/см ³
			111	220	311	
0	куб.	5,410 ±0,001	3,12385	—	1,63138	4,08817
0,03	куб.	5,412±0,001	3,12467		1,63174	4,14429
0,06	куб.	5,415±0,001	3,12662		1,63203	4,19717
0,10	куб.	5,399±0,001	3,1171		1,63174	4,31735
0,18	куб.	5,398±0,001	3,1176		1,63177	4,48258
0,85	куб.	5,8398±0,001	3,37160	1,76520		4,62008
0,93	куб.	5,840±0,001	3,37182	1,76435		4,74808
0,96	куб.	5,859±0,001	3,38248	1,76724		4,75119
0,98	куб.	5,855±0,001	3,38032	1,76719		4,79228
1	куб.	5,893±0,001	3,40252	1,77590		4,7800

Таблица 2

Значения рН изоэлектрического состояния ($pH_{изо}$) поверхностей компонентов системы InP-ZnS, экспонированных на воздухе (I) и в диоксиде азота (II)

Компонент системы InP-ZnS	Значения $pH_{изо}$	
	I	II
InP	5,9	4,6
InP(0,98)ZnS(0,02)	5,7	4,0
InP(0,96)ZnS(0,04)	5,7	4,15
InP(0,93)ZnS(0,07)	5,6	4,2
InP(0,85)ZnS(0,15)	5,55	3,7
InP(0,18)ZnS(0,82)	5,5	3,9
InP(0,10)ZnS(0,90)	5,51	3,8
InP(0,06)ZnS(0,94)	5,4	4,13
InP(0,03)ZnS(0,97)	5,23	4,3
ZnS	6,4	4,4

верхностей ($pH_{изо}$) и рентгеновской плотностью (ρ_r) компонентов системы InP-ZnS: с увеличением содержания в системе сульфида цинка эти характеристики убывают параллельно. При названной корреляции между $pH_{изо}$ и ρ_r можно говорить об определяющей роли центров Льюиса, за которые ответственны поверхностные атомы. Их координационная ненасыщенность и, тем самым, активность должны расти с уменьшением плотности [2].

Другими словами, речь идет о тесной связи между объемными и поверхностными свойствами, о влиянии объемных свойств на поверхностные, что представляет не только научный, но и практический интерес. Именно на этой основе открывается возможность, используя сведения о более доступных для изучения объемных свойствах, прогнозировать и более облегченно искать новые материалы — первичные преобразователи соответствующих сенсоров-датчиков [7].

Подтверждением высказанных соображений о тесной связи между объемными и поверхностными свойствами, о возможности прогнозирования на этой основе более облегченного пути поиска новых материалов могут служить результаты исследований объемных и поверхностных свойств полупроводников другой системы такого же типа ($A^{III}B^V-A^IVB^VI$) — системы InP-CdTe.

Здесь, в обозначенном аспекте, заслуживают внимания следующие факты. Так, обращают на себя внимание, с одной стороны, корреляция между значениями плотности (ρ_r), найденными на основе рентгенографических исследований (по рентгенограммам) и среднего числа частиц (n_{cp}), найденными на основе электронно-микроскопических исследований (по SEM-изображениям) [8], с другой стороны — корреляция между значениями плотности (ρ_r) и водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей ($pH_{изо}$). А именно максимуму среднего числа представленных в компонентах частиц (n_{cp}) отвечает максимум рентгеновской плотности (ρ_r), уменьшению n_{cp} — уменьшению ρ_r (рис. 4), минимуму $pH_{изо}$ отвечает резкое уменьшение рентгеновской плотности при данном составе (рис. 5).

Экстремальное изменение $pH_{изо}$ с изменением состава системы (InP-CdTe) свидетельствует о конкуренции в проявлениях центров Льюиса и Бренстеда, тем более возможной с учетом не-

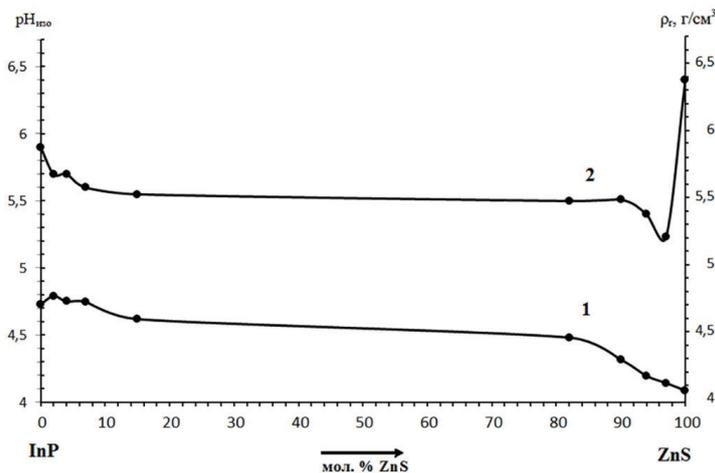


Рис. 3 Зависимости от состава значений рентгеновской плотности (1) и $pH_{\text{изо}}$ поверхностей (2) компонентов системы InP-ZnS

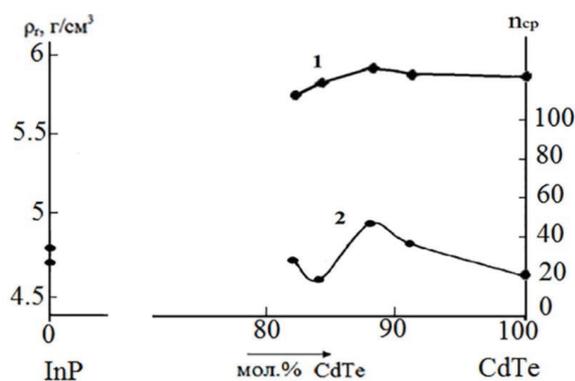


Рис. 4. Зависимости от состава компонентов системы InP-CdTe значений рентгеновской плотности — ρ_r (1) и среднего числа наиболее представленных частиц — n_{cp} (2) в интервале их размеров 4–6 мкм

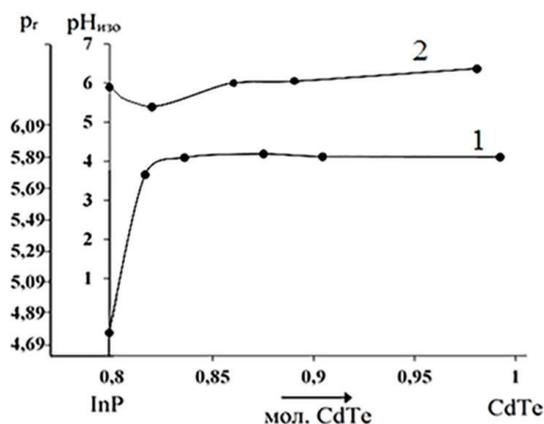


Рис. 5 Зависимости от состава значений рентгеновской плотности (ρ_r) — 1 и $pH_{\text{изо}}$ поверхностей (2) компонентов системы InP-CdTe

однократно упомянутых сложных внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [9–11].

При отмеченной корреляции между $pH_{\text{изо}}$ и ρ_r явно прослеживается определяющая роль центров Льюиса, за которые ответственны преимущественно поверхностные атомы, координационная ненасыщенность и, соответственно, активность которых растет с уменьшением плотности (ρ_r). А поскольку, в свою очередь, прослеживается прямая связь между плотностью (ρ_r) и средним числом частиц (n_{cp}), логично напрашивается вывод о возможной предварительной оценке поверхностной активности по n_{cp} .

Корреляция между объемными и поверхностными свойствами, влияние объемных свойств на поверхностные обнаружены не только в пределах отдельных названных систем, но и при их сопоставлении.

Показано: поверхности твердых растворов системы InP-ZnS оказались относительно более кислыми (значения $pH_{\text{изо}}$ составляют 5,28–5,7), по сравнению с поверхностями твердых растворов InP-CdTe (значения $pH_{\text{изо}}$ составляют 5,38–6,0).

Здесь сказывается неодинаковое влияние на свойства твердых растворов систем вторых бинарных компонентов (ZnS и CdTe), обуславливающее, в частности, понижение или повышение значений $pH_{\text{изо}}$ поверхностей твердых растворов (в данном случае $(\text{InP})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$).

Нельзя не отметить и общность между системами, проявившуюся в корреляциях между зависимостями $pH_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnS}})$, $\rho_r = f(x_{\text{ZnS}})$ и $pH_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdTe}})$, $\rho_r = f(x_{\text{CdTe}})$. Ее в определенной мере можно связать с влиянием общего бинарного компонента системы — InP.

Заключение. С использованием разработанной методики, базирующейся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (InP, ZnS) и их физических и физико-химических свойствах, получены твердые растворы различного состава $(\text{InP})_x(\text{ZnS})_{1-x}$. Согласно результатам выполненных рентгенографических исследований, они представляют собой твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита.

Изучены кислотно-основные свойства поверхностей компонентов системы InP-ZnS. По средней силе кислотных центров (значениям

$pH_{\text{изо}}$) поверхности имеют слабокислый характер с тенденцией повышенной активности к основным газам, подтвержденной экспериментально.

Установлены преимущественно плавные зависимости изученных объемных и поверхностных свойств от состава, а также корреляции между ними. В частности, корреляция между зависимостями $pH_{\text{изо}} = f(x_{\text{ZnS}})$ и $\rho_r = f(x_{\text{ZnS}})$ послужила основанием рекомендовать менее трудоемкий, менее затратный путь поиска новых материалов — первичных преобразователей соответствующих сенсоров — датчиков.

Данная рекомендация подкреплена результатами исследований объемных и поверхностных свойств полупроводников аналогичной системы (типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}-A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$) — системы InP-CdTe.

Библиографический список

1. Кировская И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с. ISBN 978-5-7692-1454-7.
2. Кировская И. А., Нор П. Е., Миронова Е. В., Кировская Т. А. Адсорбенты на основе систем типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}-A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ — материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 267 с. ISBN 978-5-7692-1588-9.
3. Миркин С. Е. Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 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. Майдановская Л. Г. О водородном показателе изоэлектрического состояния амфотерных катализаторов // Каталитические реакции в жидкой среде: тр. Всесоюз. конф. Алма-ата: Изд-во АН КазССР, 1963. С. 212–217.
7. Кировская И. А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
8. Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P. [et al.]. Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis. 3 ed. NY: Plenum Press, 1981. 303 p.
9. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 160 с.
10. Бродовой В. А., Вялый Н. Г., Кнорозок Л. М. Особенности изменения постоянной решетки твердых растворов $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$ // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 3. С. 303.
11. Кировская И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем: моногр. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 400 с. ISBN 978-5-8149-0823-0.

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

ЭККЕРТ Роберт Владимирович, аспирант кафедры «Химическая технология» ОмГТУ.

SPIN-код: 6673-0334

ORCID: 0000-0003-4358-3421

AuthorID (SCOPUS): 57195562459

ResearcherID: V-4735-2017

ЭККЕРТ Алиса Олеговна, аспирантка кафедры «Химическая технология» ОмГТУ.

SPIN-код: 3112-8780

ORCID: 0000-0003-2452-1612

AuthorID (SCOPUS): 57190977704

ResearcherID: V-5680-2017

МИРОНОВА Елена Валерьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» ОмГТУ.

SPIN-код: 9238-0119

AuthorID: 741314

AuthorID (SCOPUS): 56384511200

УМАНСКИЙ Илья Юрьевич, аспирант кафедры «Химическая технология» ОмГТУ.

БЛЕСМАН Александр Иосифович, кандидат технических наук, доцент (Россия), заведующий кафедрой «Физика»; директор научно-образовательного ресурсного центра «Нанотехнологии» ОмГТУ.

SPIN-код: 6809-3460

AuthorID (РИНЦ): 144661

ORCID: 0000-0003-2837-3469

AuthorID (SCOPUS): 11539204200

ResearcherID: B-3079-2014

ПОЛОНЯНКИН Денис Андреевич, кандидат педагогических наук, доцент кафедры «Физика» ОмГТУ.

SPIN-код: 8251-9838

ORCID: 0000-0001-6799-3105

AuthorID (SCOPUS): 57201867901

ResearcherID: B-3236-2014

КОЛЕСНИКОВ Лев Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Экспериментальная физика» Кемеровского государственного университета.

SPIN-код: 4074-2171

AuthorID: 20823

КОПЫЛОВА Екатерина Николаевна, аспирантка кафедры «Химическая технология» ОмГТУ.

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

ResearcherID: C-1389-2015

ORCID: 0000-0003-4575-1310

AuthorID (SCOPUS): 56251100600, 15735693100, 7101776114, 6507013427

Адрес для переписки: kirovskaya@omgtu.ru

Для цитирования

Кировская И. А., Эккерт Р. В., Эккерт А. О., Миронова Е. В., Уманский И. Ю., Блесман А. И., Полонянкин Д. А., Колесников Л. В., Копылова Е. Н., Гончаров В. Б. Новые материалы на основе системы InP-ZnS для полупроводниковых газоанализаторов // Омский научный вестник. 2019. № 2 (164). С. 56–61. DOI: 10.25206/1813-8225-2019-164-56-61.

Статья поступила в редакцию 01.03.2019 г.

© И. А. Кировская, Р. В. Эккерт, А. О. Эккерт,

Е. В. Миронова, И. Ю. Уманский, А. И. Блесман,

Д. А. Полонянкин, Л. В. Колесников, Е. Н. Копылова,

В. Б. Гончаров