

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.183+541.123.2

**И. А. КИРОВСКАЯ
П. Е. НОР
А. А. РАТУШНЫЙ
Е. Н. ЕРЕМИН
Ю. И. МАТЯШ
С. А. КОРНЕЕВ**

Омский государственный
технический университет
Омский государственный
университет путей сообщения

МЕХАНИЗМЫ АТОМНО- МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$

С использованием методов гидролитической адсорбции (измерения рН изоэлектрического состояния — $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии изучены кислотно-основные свойства поверхности бинарных (CdS, CdTe) и тройных $([\text{CdS}]_x[\text{CdTe}]_{1-x})$ полупроводников системы CdS–CdTe, эвакуированных в атмосферных условиях, а также подвергнутых воздействиям газов (NH_3 , CO). Определены природа, сила, концентрация кислотных центров. Оценено изменение их силы ($\text{pH}_{\text{изо}}$) и концентрации под влиянием указанных факторов и при изменении состава. Показана возможность прогнозирования адсорбционной активности по кислотно-основным характеристикам поверхности. Выявлен наиболее активный по отношению к CO адсорбент — твердый раствор состава $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$, предложенный в качестве первичного преобразователя сенсора-датчика на микропримеси соответствующего газа.

Ключевые слова: алмазоподобные полупроводники, твердые растворы, кислотно-основные свойства поверхности, адсорбционная активность, закономерности, первичный преобразователь, сенсор-датчик.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ 4.2543.2014/К.

Все возрастающий интерес к новым материалам современной техники, в том числе нано-, сенсорной техники, а также к адсорбентам и катализаторам диктует целесообразность их получения на основе многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. В пользу перспективности такого подхода свидетельствуют уникальные свойства исходных бинарных

соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и возможности регулирования и улучшения этих свойств путем изменения состава, что подтверждается уже полученными конкретными результатами [1, 2].

Представителями такого рода многокомпонентных полупроводников являются полупроводники системы CdS–CdTe.

Таблица 1
Значения pH изоэлектрического состояния
поверхности компонентов системы CdS–CdTe,
экспонированных на воздухе (а), в NH₃(б) и CO (в)

Мол. доля CdS (X_{CdS})	а	б	в
0	5,9	6,6	6,3
0,16	6,1	6,9	6,7
0,24	6,2	7,1	6,8
0,5	6,3	7,1	5,8
0,61	6,4	7,2	5,9
1	6,5	7,3	6,0

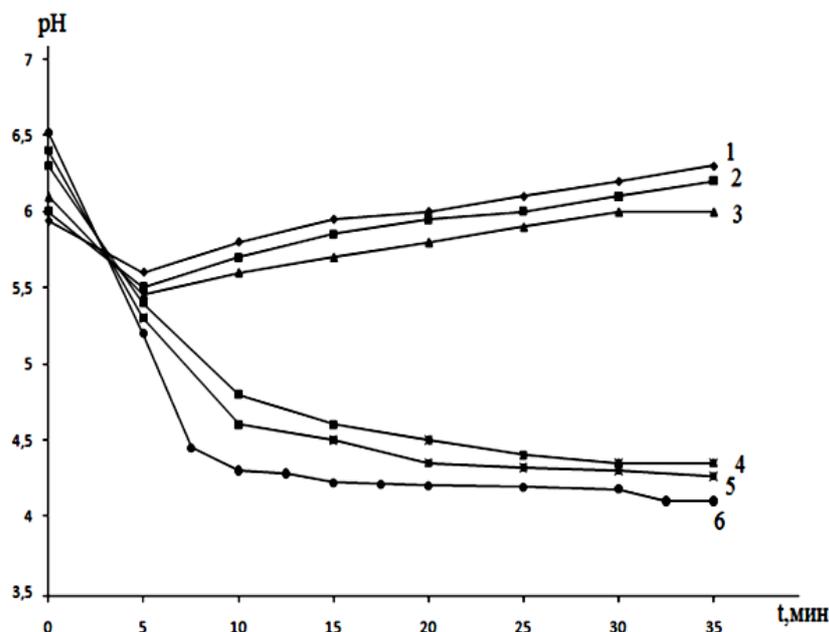


Рис. 1. Кинетические изотермы диспергирования в воде крупнодисперсных порошков компонентов системы CdS–CdTe, содержащих 0(1); 16(2); 24(3); 50(4); 61(5); 100(6) мол. % CdS

Эффективность их применения в современной технике существенно зависит от наличия надежных методик получения и необходимых сведений об объемных и, тем более, поверхностных (кислотно-основных, адсорбционных и др.) физико-химических свойствах.

В данной работе основное внимание было уделено получению и исследованию кислотно-основных свойств поверхности полупроводников системы CdS–CdTe.

Методика эксперимента. Кислотно-основные свойства поверхности изучали методами гидролитической адсорбции (определения pH изоэлектрического состояния — $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии [2, 3].

Объекты исследований представляли собой порошки CdS, CdTe и твердых растворов $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x=0,16; 0,24; 0,5; 0,61$), полученных методом изотермической диффузии бинарных соединений в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, близких к температуре плавления более легкоплавкого компонента (CdTe) [1]. О завершении синтеза твердых растворов судили по результатам рентгенографического анализа, которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов. Их образование подтверждали также (косвенно) результатами других исследований: кислотно-основных свойств и ИК-спектроскопических.

Рентгенографический анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu K}_{\alpha,\beta}$ -излучении, с длинами волн 0,154178 и 0,139217 нм. Инфракрасные спектры (ИК-спектры) регистрировали на Фурье-спектрометре инфракрасном ИнфраЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО (материал кристалла — германий; The PIKE Technologies HATR) в спектральном диапазоне $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных численных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel и Origin.

Обсуждение результатов. Использование совокупности методов (определения $\text{pH}_{\text{изо}}$, механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии) позволило оценить природу, силу, концентрацию кислотных центров поверхности компонентов системы CdS–CdTe, экспонированных на воздухе, в аммиаке, оксиде углерода (II).

Значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ исходной поверхности (экспонирование на воздухе) отвечают слабокислой области, нарастая с составом в последовательности $\text{CdTe} \rightarrow (\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84} \rightarrow (\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76} \rightarrow$

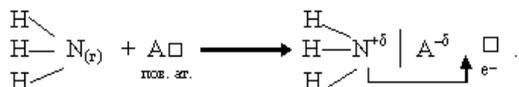


Схема 1. Механизм воздействия аммиака с поверхностью алмазоподобных полупроводников

$\rightarrow(\text{CdS})_{0,5}(\text{CdTe})_{0,5} \rightarrow (\text{CdS})_{0,61}(\text{CdTe})_{0,39} \rightarrow \text{CdS}$ от 5,9 (для CdTe) до 6,5 (для CdS) (табл. 1, рис. 1).

Плавное изменение $\text{pH}_{\text{изо}}$ с составом (рис. 1) дополнительно подтверждает образование в системе CdS—CdTe твердых растворов замещения. Такая закономерность свидетельствует также о влиянии физико-химических свойств бинарных и элементных составляющих не только на объемные, но и на поверхностные свойства твердых растворов.

При воздействии аммиака характер зависимости $\text{pH}_{\text{изо}}$ от состава сохраняется, но при этом происходит подщелачивание поверхности.

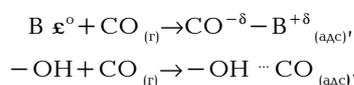
Такое поведение водородного показателя можно объяснить, опираясь на известные положения о механизмах взаимодействия различных газов с поверхностью алмазоподобных полупроводников [1, 2, 4].

В частности, молекулы NH_3 ведут себя как основания, образуя донорно-акцепторные комплексы $\text{NH}_3^{+\delta}-\text{A}^{-\delta}$ за счет смещения электронных пар атомов азота на свободные орбитали поверхностных кислотных центров, в роли которых выступают преимущественно координационно-ненасыщенные атомы А (Cd) с определенным участием вакансий атомов В (Te,S) (см. схему 1).

Воздействия оксида углерода(II) на водородный показатель оказались неоднозначными: значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ смещаются как в слабощелочную (при избытке

в системе CdS—CdTe теллурида кадмия), так и в слабокислую (при $x_{\text{CdS}} \geq 0,5$) области [5]. Отмеченное поведение $\text{pH}_{\text{изо}}$ логично связать с электронной структурой и двойственной функцией молекул CO [1, 2, 4].

Обладая избыточной электронной плотностью за счет неподеленных электронных пар атомов углерода, а также за счет образования двойной связи между ними, CO может представлять собой льюисовское основание (донор электронных пар), вступающее в реакцию по донорно-акцепторному механизму. В то же время поверхность компонентов системы CdS—CdTe содержит координационно-ненасыщенные атомы (в частности, Cd), которые, испытывая недостаток электронов, проявляют свойства льюисовских кислот (акцепторов электронных пар). В результате взаимодействия неподеленных электронных пар CO и свободных орбиталей координационно-ненасыщенных атомов образованием связей $\text{CO}^{+\delta}-\text{A}^{-\delta}$ льюисовские кислотные центры на поверхности частично гасятся. Это, скорее всего, и приводит к смещению $\text{pH}_{\text{изо}}$ в щелочную область. Смещение $\text{pH}_{\text{изо}}$ в кислотную область под воздействием CO логично объяснить образованием дативных и водородных связей:



Действительно, в силу особенностей электронной структуры молекул CO, не исключено их взаимодействие, наряду с координационно-ненасыщенными атомами металлов А (кислотными центрами Льюиса), с атомами В с образованием связей $\text{CO}^{-\delta}-\text{B}^{+\delta}$ и с поверхностными гидроксильными группами (кис-

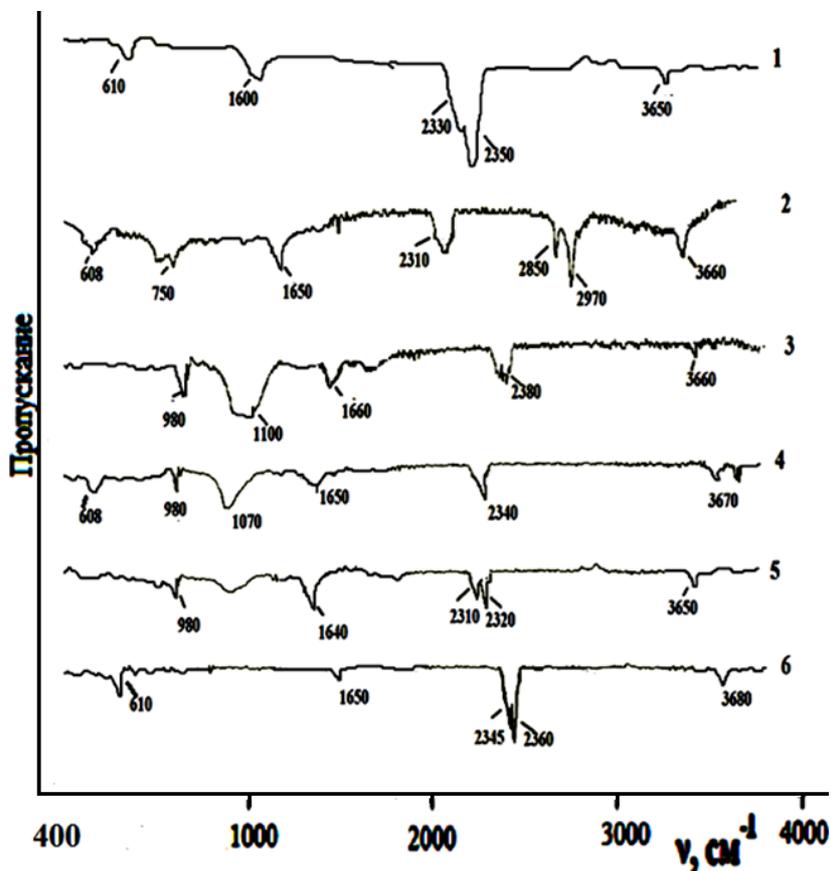


Рис. 2. ИК-спектры поверхности CdS (1); $(\text{CdS})_{0,5}(\text{CdTe})_{0,5}$ (2); $(\text{CdS})_{0,6}(\text{CdTe})_{0,4}$ (3); $(\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76}$ (4); $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$ (5); CdTe (6), экспонированных на воздухе

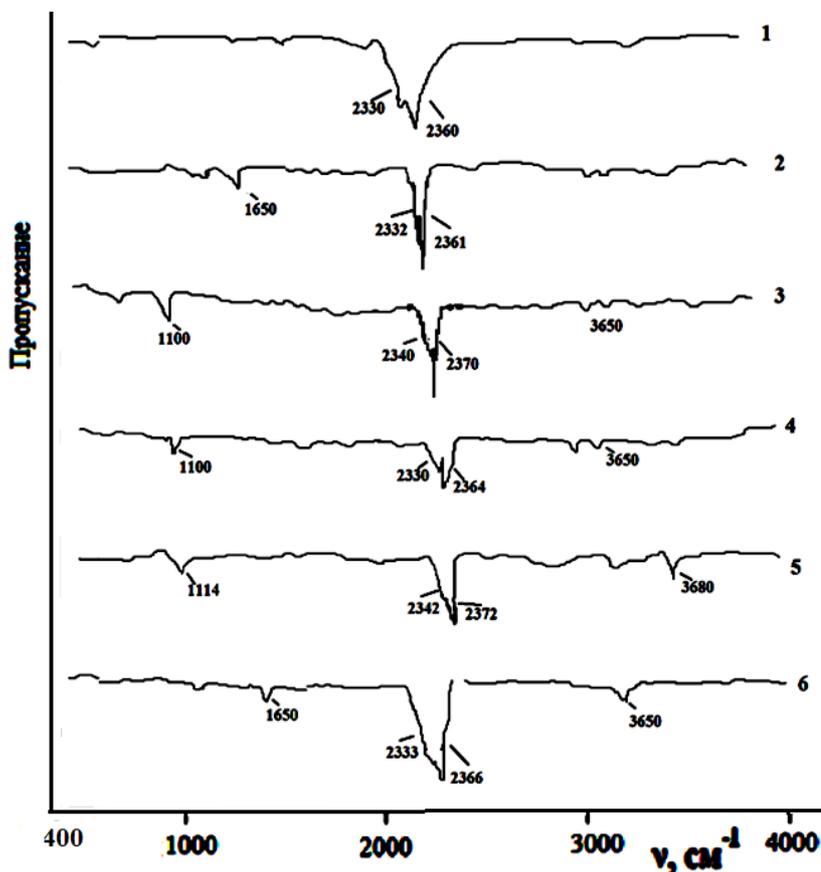


Рис. 3. ИК-спектры поверхности CdS (1); $(\text{CdS})_{0,5}(\text{CdTe})_{0,5}$ (2); $(\text{CdS})_{0,6}(\text{CdTe})_{0,4}$ (3); $(\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76}$ (4); $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$ (5); CdTe (6), экспонированных в CO

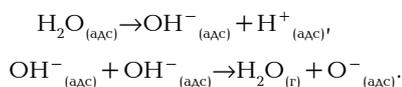
лотными центрами Бренстеда) с образованием водородных связей (при относительно больших степенях заполнения поверхности).

Высказанные соображения о природе кислотных центров, о механизме кислотно-основных взаимодействий подтверждают результаты механохимических исследований (рис. 1).

Они демонстрируют изменение pH среды в зависимости от времени диспергирования в воде крупнодисперсных порошков CdS, CdTe и твердых растворов $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, экспонированных на воздухе. Для разных составов диспергируемых полупроводников отмечается и подкисление (при $x_{\text{CdS}} \geq 0,5$), и подщелачивание (при $x_{\text{CdS}} \leq 0,5$) сред.

Такие явления можно объяснить, опираясь на соображения, высказанные в [3, 5], и ИК-спектры (рис. 2).

В данном случае при диспергировании CdS, $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, CdTe в воде возможно образование ионов SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , TeO_4^{2-} , имеющих, согласно [3, 5], поверхностное происхождение: они являются продуктами взаимодействия воды с поверхностными атомами полупроводника по описанному в [3, 5] механизму. А именно, адсорбированные молекулы воды (на их присутствие указывают ИК-спектры) десорбируются по схеме:



Частицы H^+ и O^- взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами S и Te, находящимися на вновь образованной поверхности, с образованием кислот H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2TeO_4 , которые

в процессе механохимического воздействия переходят в раствор.

Подщелачивание среды (увеличение pH) при диспергировании CdTe и твердых растворов с его избытком — $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$, $(\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76}$ можно связать с гидролизом ионов TeO_4^{2-} и SO_3^{2-} , являющихся остатками слабых кислот.

Согласно ИК-спектрам (рис. 2), поверхность бинарных соединений и твердых растворов $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, экспонированных на воздухе, содержит преимущественно адсорбированные молекулы воды и гидроксильные группы (полосы 1650, 3650–3680, 730–750 cm^{-1}), углеродсодержащие соединения (полосы 1100 cm^{-1} (C-O), 2340–2350 (CO_2), 2950 и 980 cm^{-1} (C-H)), собственные оксиды (полоса 610 cm^{-1} (B-O)) [1–7].

После термической вакуумной обработки до минимального газовыделения поверхность практически полностью освобождается от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидов [1–3].

Экспонирование в атмосфере CO сопровождается увеличением интенсивности полосы валентных колебаний адсорбированных молекул CO_2 (2340–2350 cm^{-1}) (рис. 3).

Обращает на себя внимание и относительное положение основных полос в ИК-спектрах компонентов системы CdS–CdTe различного состава (рис. 3). Оно косвенно подтверждает образование в ней твердых растворов замещения и влияние состава на кислотно-основные свойства поверхности.

Существенным дополнением к описанным результатам явились результаты неводного кондуктометрического титрования (табл. 2), позволившие

Таблица 2
Значения концентрации кислотных центров
компонентов системы CdS–CdTe в пиках 1, 2, 3,
рассчитанные по результатам кондуктометрического титрования
после экспонирования на воздухе (а) и в атмосфере CO (б)

Мол. доля CdS X_{CdS}	Концентрация кислотных центров ($\text{C} \cdot 10^3$, г-экв/г)					
	Пик 1		Пик 2		Пик 3	
	а	б	а	б	а	б
0	0,21	0,18	0,33	0,27	1,42	0,3
0,16	1,2	0,25	1,6	0,8	1,8	1,0
0,24	1,25	0,24	1,36	0,77	1,44	1,0
0,50	0,1	0,3	0,25	0,21	1,4	0,39
0,61	0,084	0,2	0,1	0,18	1,38	0,31
1	0,075	0,12	0,2	0,12	1,33	0,35

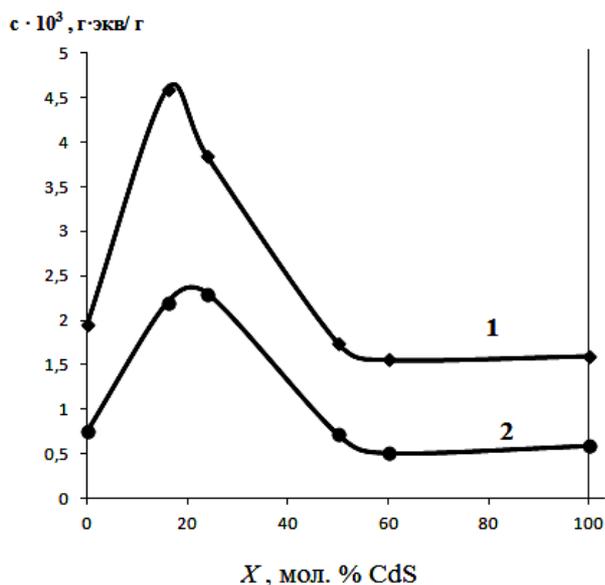


Рис. 4. Зависимости общей концентрации кислотных центров компонентов системы CdS–CdTe, экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере CO (2), от состава

подтвердить природу, определить концентрацию кислотных центров на поверхности компонентов системы CdS–CdTe и оценить ее изменение под воздействием оксида углерода (II). Наличие на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования всех изученных компонентов системы CdS–CdTe, экспонированных на воздухе, трех пиков [8], свидетельствует о существовании на поверхности различных типов кислотных центров и подтверждает образование в твердых растворах катион-анионных комплексов, распределенных неравномерно [9]. Последнее означает: определенному составу системы соответствуют свои, отличающиеся по силе кислотные центры. Как уже было отмечено выше, ответственными за кислотные центры выступают координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), адсорбированные молекулы воды и группы OH^- (центры Бренстеда) [3–5].

Логично предположить, что за первый пик ответственны льюисовские кислотные центры, а за второй и третий — бренстедовские. Подтверждение являются результаты измерения pH изоэлектрического состояния поверхности (табл. 1): наблюдается смещение точки $\text{pH}_{\text{изо}}$ в щелочную область с ростом X_{CdS} .

Зависимость общей концентрации кислотных центров (рассчитанной по первому, второму и третьему пикам) от состава системы CdS–CdTe имеет экстремальный характер, с максимумом при $X_{\text{CdS}} = 0,16$ (рис. 4), то есть твердый раствор указанного состава обладает наибольшей концентрацией кислотных центров ($4,6 \cdot 10^{-3}$ г-экв/г).

Экспонирование компонентов в атмосфере сопровождается снижением общей концентрации кислотных центров, особенно заметным при $X_{\text{CdS}} = 0,16$ и 0,24.

Отмеченные явления, свидетельствующие также о наибольшей адсорбционной активности твердого раствора $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$, объяснимы при учете предложенного ранее механизма адсорбции оксида углерода (II) на алмазоподобных полупроводниках [4].

В согласии с ним, при контакте с поверхностью CO будет взаимодействовать предпочтительно с льюисовскими кислотными центрами и лишь частично с бренстедовскими. А отсюда, в свою очередь, следует: преобладающий слабокислый характер исходной поверхности компонентов системы CdS–CdTe обусловлен преимущественно присутствием на ней льюисовских кислотных центров (координационно-ненасыщенных атомов).

Таким образом, изложенные на основе выполненных исследований факты, их трактовки о природе, силе, концентрации кислотных центров, кислотно-основных взаимодействиях на поверхности полупроводников системы CdS–CdTe, о влиянии на кислотно-основные характеристики состава системы, газов (NH_3 , CO) важны не только для подтверждения ранее предложенных механизмов адсорбционного (и каталитического) взаимодействия, но и для поиска новых перспективных адсорбентов и материалов — первичных преобразователей сенсоров-датчиков на микропримеси соответствующих газов (NH_3 , CO) без проведения прямых, трудоемких адсорбционных исследований. Претендентами на выполнение таких функций явились твердые растворы составов $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$ и $(\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76}$, оказавшиеся наиболее чувствительными к оксиду углерода (II) и аммиаку соответственно.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2010. — 400 с.

2. Кировская, И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2011. — 416 с.

3. Кировская, И. А. Получение по созданной технологии и физико-химические исследования новых адсорбентов / И. А. Кировская, О. Т. Тимошенко, А. В. Юрьева [и др.] // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. — 2012. — № 2 (110). — С. 61–64.

4. Кировская, И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов / И. А. Кировская. — Иркутск : ИГУ, 1984. — 186 с.

5. Кировская, И. А. Поверхностные явления / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2001. — 176 с.

6. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. — М. : Мир, 1991. — 536 с.

7. Литтл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. — М. : Мир, 1969. — 514 с.

8. Kirovskaya, I. A. Crystal-chemical, spectroscopic and electrical properties of solid solutions and binary components CdS—CdTe system / I. A. Kirovskaya, P. E. Nor and A. A. Ratushnyi // Conf. on Dyn. of Sys., Mech. and Mach. Dynam. 2014. Proc. Omsk: Omsk State Tech. Univ. Russia, Omsk, November 11–13, 2014. — pp. 1–4. — DOI:10.1109/Dynamics.2014.7005666.

9. Кировская, И. А. Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности компонентов системы CdS—CdTe / И. А. Кировская, П. Е. Нор [и др.] // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. — 2013. — № 2 (120). — С. 31–36.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химическая технология и биотехнология» Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

НОР Полина Евгеньевна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Промышленная экология и безопасность» ОмГТУ.

РАТУШНЫЙ Анатолий Анатольевич, аспирант кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», декан машиностроительного института ОмГТУ.

МАТЯШ Юрий Иванович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Вагоны и вагонное хозяйство» Омского государственного университета путей сообщения.

КОРНЕЕВ Сергей Александрович, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Сопrotивление материалов» ОмГТУ.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru, nor-polina@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 16.03.2015 г.

© И. А. Кировская, П. Е. Нор, А. А. Ратушный, Е. Н. Еремин, Ю. И. Матяш, С. А. Корнеев

Книжная полка

Котова, Л. Н. Полиароматические, гетероциклические соединения. Углеводы и аминокислоты [Электронный ресурс] : учеб. электрон. изд. локального распространения : лаб. практикум / Л. Н. Котова. — Омск : ОмГТУ, 2014. — 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Представлены основные сведения о химических свойствах, реакционной способности и рассмотрены вопросы ориентации в реакциях электрофильного замещения полиароматических, гетероциклических соединений, а также гетероциклов и углеводов. Приведены задания для самостоятельного решения по изучаемым темам. В частности, разработаны три контрольные работы, каждая из которых содержит по 10 вариантов с 8–10 вопросами: «Многоядерные ароматические соединения», «Гетероциклические соединения», «Углеводы. Аминокислоты, пептиды, белки». Лабораторный практикум предназначен для самостоятельной работы студентов всех специальностей, изучающих органическую химию с основами биохимии.

Кировская, И. А. Поверхность адсорбентов. Полупроводниковые и оксидные адсорбенты : учеб. пособие для химических, биотехнологических направлений подготовки / И. А. Кировская, Е. В. Миронова. — Омск : ОмГТУ, 2015. — 155 с. — ISBN 978–5–8149–1949–6.

Изложены теоретические основы по важнейшему разделу физической и коллоидной химии «Поверхностные явления», в том числе рассмотрены особенности межфазных слоев; реальной поверхности, структуры адсорбентов; поверхностных явлений и, в частности, адсорбции, как неизбежной их начальной стадии; особенности и преимущества типичных полупроводниковых адсорбентов перед оксидными при практическом использовании. Приведены тестовые задания, контрольные вопросы для проверки знаний. Предназначено для студентов вузов химических и экологических специальностей и направлений, а также может быть рекомендовано для магистрантов, аспирантов, преподавателей, инженеров, исследователей и специалистов различного профиля.

Юрьева, А. В. Физико-химические методы анализа [Электронный ресурс] : учеб. электрон. изд. локального распространения : конспект лекций / А. В. Юрьева. — Электрон. текстовые дан. (960 Кб). — Омск : ОмГТУ, 2014. — 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Изложены основные представления о физико-химических методах анализа. Дано теоретическое обоснование наиболее широко применяемых методов, приведены особенности их осуществления, отмечены достоинства и недостатки. Конспект лекций предназначен для студентов всех форм обучения, изучающих аналитическую химию.

И. А. КИРОВСКАЯ
П. Е. НОР
А. А. РАТУШНЫЙ
Е. Н. ЕРЕМИН
Ю. И. МАТЯШ
С. А. КОРНЕЕВ

Омский государственный
технический университет
Омский государственный
университет путей сообщения

ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CdS—CdTe

Впервые изучены оптические и электрофизические свойства бинарных и многокомпонентных полупроводников системы CdS—CdTe: на основе ультрафиолетовых (УФ) и комбинационно рассеянных (КР) спектроскопических исследований определены значения частот примесной (характеризующих гексагональную модификацию) и межзонной люминесценций, значения ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, нанопленки, оптические свойства, ширина запрещенной зоны, люминесценция.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ 4.2543.2014/К.

В работе анализируются результаты исследований объемных физико-химических свойств твердых растворов и бинарных компонентов системы CdS—CdTe. Подобно другим сложным системам на основе алмазоподобных полупроводников [1–3], данная система интересна как перспективная для получения новых адсорбентов, катализаторов, материалов современной опто-, микроэлектроники, нано-, сенсорной техники, включая сенсоры — датчики экологического назначения [2]. Создание таких материалов основывается на необходимых сведениях об объемных и поверхностных физико-химических свойствах поверхности полупроводников. Целью данной работы явилось получение новых сведений об объемных свойствах полупроводников системы CdS—CdTe.

Методика эксперимента. Объектами исследования служили тонкодисперсные CdS, CdTe, а также их твердые растворы $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x=0,16; 0,24; 0,5; 0,61$). Твердые растворы получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (CdS, CdTe) в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, близких к температуре плавления более легкоплавкого компонента (CdTe) [3]. Об образовании твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований (дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}_{\alpha\beta}$ -излучение).

Оптические и электрофизические свойства изучали методами УФ- и КР-спектроскопии.

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре UV-2501PC фирмы Shimadzu с приставкой

диффузного отражения ISR-240A в диапазоне 190–900 нм с разрешением 1 нм; спектры комбинационного рассеяния (КРС) — на рамановском фурье-спектрометре BRUKER RFS—100/s (длина волны возбуждающего лазера $\lambda=785$ нм, мощность — до 100 мВт, спектральное разрешение — 3 см^{-1}).

Обсуждение результатов. УФ-спектры твердых растворов с избытком теллурида кадмия (рис. 1) имеют форму, сходную со спектром сульфида кадмия, а также ярко выраженное плечо в интервале длин волн 550–725 нм, обусловленное возникновением экситонного эффекта [1–4].

Расчитанные по полученным УФ-спектрам значения ширины запрещенной зоны (ΔE) представлены в табл. 1 и на рис. 2. Анализ этих результатов показывает: значения ширины запрещенной зоны бинарных компонентов практически совпадают с литературными данными. Для сульфида кадмия ΔE равна 2,44 эВ (табличное значение — 2,4–2,53 эВ), а для теллурида кадмия — 1,51 эВ (табличное значение — 1,49–1,5 эВ).

Зависимость ширины запрещенной зоны компонентов системы CdS—CdTe от состава имеет нелинейный характер, с максимумом при $X_{\text{CdS}}=0,16$ и минимумом при $X_{\text{CdS}}=0,61$ (табл. 1, рис. 2), что характерно для твердых растворов, образованных полупроводниковыми соединениями [1–4].

В настоящее время не существует строгой теории, способной объяснить отклонение $\Delta E(x)$ от линейной зависимости. Используют два приближения: диэлектрическую модель Ван-Вехтена и Бергштрес-

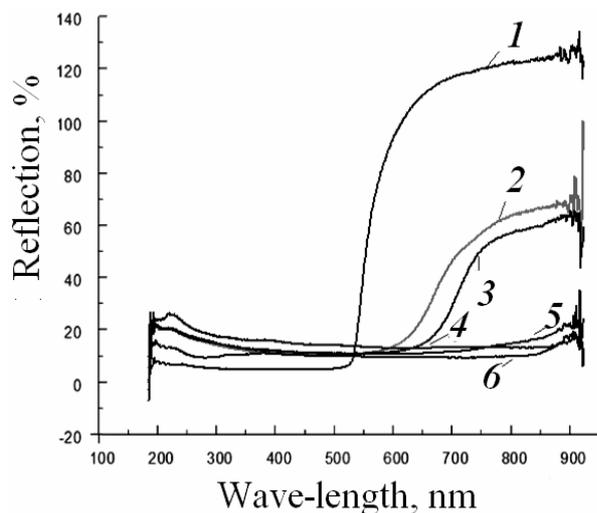


Рис. 1. УФ-спектры компонентов системы CdS–CdTe: 1 — CdS; 2 — $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$; 3 — $(\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76}$; 4 — $(\text{CdS})_{0,5}(\text{CdTe})_{0,5}$; 5 — $(\text{CdS})_{0,6}(\text{CdTe})_{0,4}$; 6 — CdTe

сера [3–8] и модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона. Авторы первой модели считают, что определяющую роль в отклонении $\Delta E(x)$ от линейной зависимости для твердых растворов играют флуктуации кристаллического потенциала, вызванные хаотическим расположением замещающих атомов. По мнению авторов второй модели, это отклонение является следствием нелинейных свойств кристаллического поля. Обе модели, хотя и исходят из различных физических предположений, удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов как на основе бинарных, так и на основе тройных соединений.

Конкретный характер зависимости $\Delta E(x)$ во многом определяется типом зонной структуры соединений-партнеров, то есть положением их энергетических долин в пространстве квазиимпульсов (к-пространстве). В частности, излом зависимости $\Delta E(x)$ наблюдается в тех твердых растворах, в которых исходные бинарные соединения имеют зонные структуры различных типов, то есть различное расположение главных энергетических минимумов зоны проводимости в к-пространстве.

В соответствии с этим, минимум и максимум на полученной зависимости ΔE от состава системы CdS–CdTe $\Delta E(x)$ можно объяснить различием в типах зонных структур и накоплением дефектов при взаимодействии исходных бинарных соединений.

На основе УФ-спектроскопических исследований было также показано УФ-свет, поглощаемый компонентами системы CdS–CdTe преобразуется, в зависимости от состава, в зеленое, голубое, желтое и красное излучение. Такой факт позволяет говорить о возможности их практического применения в качестве материалов для УФ-преобразователей и УФ-детекторов.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) компонентов изучаемой системы CdS–CdTe, экспериментально полученные в областях антистоксовского ($0-500 \text{ см}^{-1}$) и стоксовского ($0-4000 \text{ см}^{-1}$) излучений.

При анализе спектров комбинационного рассеяния выявлено изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с увеличением содержания CdS, что является след-

Таблица 1
Значения ширины запрещенной зоны компонентов системы CdS–CdTe

Мол. доля CdS (X_{CdS})	Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ
0	1,51
0,16	2,25
0,24	2,13
0,5	1,63
0,6	1,64
1	2,44

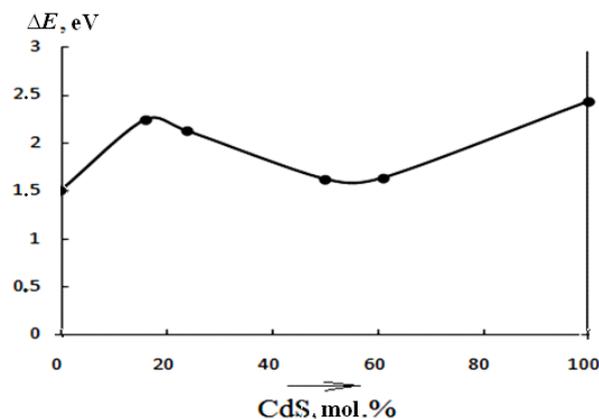


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны компонентов системы CdS–CdTe от состава

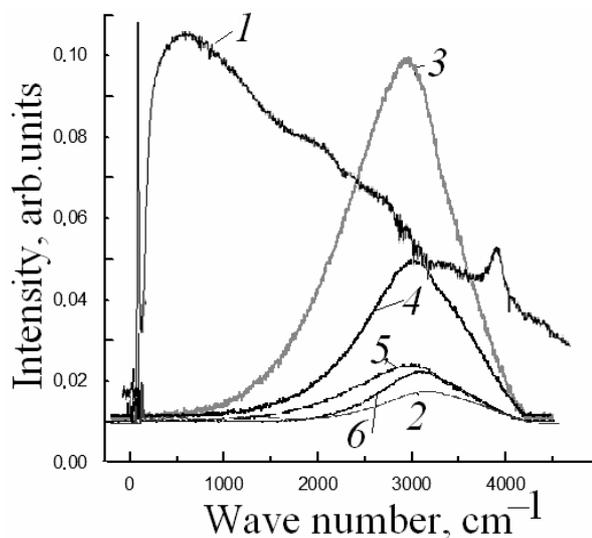


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы CdS–CdTe: 1 — CdS; 2 — CdTe; 3 — $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$; 4 — $(\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76}$; 5 — $(\text{CdS})_{0,5}(\text{CdTe})_{0,5}$; 6 — $(\text{CdS})_{0,6}(\text{CdTe})_{0,4}$

ствием изменения координационного окружения атомов исходных бинарных компонентов, ширины запрещенной зоны и, в согласии с вышесказанным, свидетельствует об образовании твердых растворов замещения [6].

В КР-спектрах твердых растворов и бинарного компонента сульфида кадмия в антистоксовской области присутствуют узкие пики (характеризующие примесную люминесценцию), соответствующие частотам колебаний кристаллической решетки гексагональной модификации. Это также является косвен-

Значения частот примесной (ν_p),
межзонной люминесценции (ν_m) и максимума интенсивности
излучения (I) компонентов системы CdS–CdTe

Мол. доля CdS (X_{CdS})	$\nu_m, \text{см}^{-1} / \text{нм}$	$I, \text{отн. ед.}$	$\nu_p, \text{см}^{-1} / \text{нм}$	$I, \text{отн. ед.}$
0	3789/658	0,007	106/800	0,008
0,16	3543/618	0,10	6/808	0,015
0,24	3757/610	0,035	8/810	0,01
0,5	3691/690	0,012	9/809	0,018
0,6	3715/694	0,006	5/808	0,004
1	4000/580	0,4	6,9/812	0,01

ным подтверждением образования твердых растворов [7].

При возбуждении излучением лазера на одной длине волны $\lambda = 745$ нм люминесценция (межзонная) бинарных компонентов и твердых растворов системы CdS–CdTe отличается интенсивностью. С увеличением содержания CdS и ростом ширины пиков люминесценции (рис. 3), а их интенсивность изменяется через максимум, приходящийся на твердый раствор состава $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$.

Изменение частот люминесценции компонентов системы CdS–CdTe (табл. 2), характеризует изменение частот оптических переходов (межзонной люминесценции), говорит об изменении ширины запрещенной зоны при образовании твердых растворов [5–8]. Рассчитанные на основе КР-спектров значения ширины запрещенной зоны для CdTe, $(\text{CdS})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$; $(\text{CdS})_{0,24}(\text{CdTe})_{0,76}$, CdS составляют 1,5; 2,18; 2,01; 2,49 эВ соответственно и находятся в хорошем согласии с результатами определения ширины запрещенной зоны на основе УФ-спектроскопических исследований.

При изучении КР-спектров исследуемой системы (табл. 2, рис. 3) обнаружено: твердые растворы $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ и бинарные компоненты (CdS, CdTe) испускают спектры люминесценции красного, оранжевого и желтого свечения (580–722 нм). Материалы, обладающие такими свойствами, целесообразно использовать для изготовления приборов в оптоэлектронике и нанотехнике (излучательных лазеров, солнечных батарей и светодиодов).

Таким образом, на основе результатов УФ- и КР-спектроскопических исследований удалось

— подтвердить образование в системе CdS–CdTe твердых растворов замещения гексагональной модификации;

— определить значения ширины запрещенной зоны и интервалы спектров свечения компонентов системы CdS – CdTe;

— установить: за интенсивность люминесценции и центры свечения, в свою очередь, ответственны дефекты (вакансионные и структурные), а также избыточные атомы полупроводниковых материалов.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2010. — 400 с.
2. Кировская, И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. — Омск : ОмГТУ, 2012. — 416 с.

3. Kirovskaya, I. A. Adsorption properties of CdS–CdTe system semiconductors. / I. A. Kirovskaya and P. E. Nor // J. of Phys. Chem. — 2013. — Vol. 87 (12). — pp. 2077–2081. — DOI: 10.1134/S003602441312011X.

4. Левшин, Л. В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия / Л. В. Левшин, А. М. Салецкий. — М. : МГУ, 1994. — 320 с.

5. Кировская, И. А. Получение, структурные исследования и аттестация новых адсорбентов $(\text{CdS})_x - (\text{CdTe})_{1-x}$ / И. А. Кировская, П. Е. Нор [и др.] // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. — 2012. — № 1 (107). — С. 39–42.

6. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ / Л. А. Косяченко [и др.] // Физика и техника полупроводников. — 2011. — Т. 45, № 10. — С. 1323–1331.

7. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. — М. : Мир, 1991. — 536 с.

8. Кировская, И. А. Рентгенографические, электронно-микроскопические и спектроскопические исследования полупроводников системы ZnTe–CdSe / И. А. Кировская, М. В. Васина [и др.] // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. — 2014. — № 1 (127). — С. 38–43.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Химическая технология и биотехнология» Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

НОР Полина Евгеньевна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Промышленная экология и безопасность» ОмГТУ.

РАТУШНЫЙ Анатолий Анатольевич, аспирант кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», декан машиностроительного института ОмГТУ.

МАТЯШ Юрий Иванович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Вагоны и вагонное хозяйство» Омского государственного университета путей сообщения.

КОРНЕЕВ Сергей Александрович, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Сопrotивление материалов» ОмГТУ.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru, norpolina@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 16.03.2015 г.

© И. А. Кировская, П. Е. Нор, А. А. Ратушный, Е. Н. Еремин, Ю. И. Матяш, С. А. Корнеев