

И. А. Кировская, П. Е. Нор
Е. В. Миронова, Т. А. Кировская

**АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ
ТИПА $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$ —
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО
ГАЗОВОГО АНАЛИЗА**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**И. А. Кировская, П. Е. Нор,
Е. В. Миронова, Т. А. Кировская**

**АДСОРБЕНТЫ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМ
ТИПА $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$ – МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО
ГАЗОВОГО АНАЛИЗА**

Монография



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2018

УДК 544:621.315.592
ББК 22.379:24.5
К43

Кировская, И.А.

Адсорбенты на основе систем типа $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$ – материалы для полупроводникового газового анализа / И. А. Кировская, П. Е. Нор, Е. В. Миронова, Т. А. Кировская; М-во науки и высш. образования РФ, ФГБОУ ВО «ОмГТУ». – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. – 267 с.

Изложены результаты комплексного исследования объемных (кристаллохимических, структурных, электрофизических, оптических) и поверхностных (химического состава поверхности, кислотно-основных адсорбционных, каталитических) свойств полупроводников – компонентов систем типа $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$. Установлены закономерности в изменениях изученных свойств в рядах аналогов ZnB^{VI} , CdB^{VI} и твердых растворов замещения $(A^{IV}B^{VI})_x(A^{IV}B^{VI})_{1-x}$; установлена и обоснована взаимосвязь между поверхностными и объемными свойствами, что позволило расширить возможности предварительной оценки чувствительности и селективности поверхностей полупроводников изученных систем (прежде всего, твердых растворов) по отношению к газам определенной электронной природы и соответственно целесообразности их использования в качестве оптимальных материалов для полупроводникового газового анализа. Показана практическая реализация таких возможностей.

Для научных, инженерно-технических работников, преподавателей, аспирантов, магистрантов, студентов.

Рецензенты:

Э. П. Суровой, д-р хим. наук, профессор,
зав. кафедрой «Неорганическая химия»,
ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»;
А. С. Белый, д-р хим. наук, профессор,
зав. лабораторией синтеза моторных топлив,
ФГБУН ИППУ СО РАН

*Печатается по решению научно-технического совета
Омского государственного технического университета
Протокол № 4 от 27.03.2018*

ISBN 978-5-7692-1588-9

© ОмГТУ, 2018
© Оформление. Издательство
СО РАН, 2018

ВВЕДЕНИЕ

При постоянно возрастающих темпах развития современной полупроводниковой, нано-, сенсорной техники, полупроводникового газового анализа, полупроводникового катализа все более актуальным становится получение и изучение новых материалов.

В настоящее время в этом плане не вызывает сомнений перспективность использования многокомпонентных алмазоподобных полупроводников – твердых растворов на основе сравнительно изученных соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$ [1], уже давно нашедших применение в технике: создание на их основе гетеропереходов, лазерных измеряющих элементов, люминесцентных и электролюминесцентных экранов, разнообразных фото- и пьезопреобразователей, детекторов ионизирующих излучений и т. д.

Описанному состоянию в решении намеченной проблемы предшествовали десятки лет поисков и исследований.

В 1960-е годы в полупроводниковой технике, базирующейся до того времени в основном на элементарных полупроводниках – германии и кремнии, проявился интерес к бинарным алмазоподобным полупроводникам, еще очень мало известным химикам [2–4]. При наличии определенных сведений об объемных физических, физико-химических свойствах фактически отсутствовали сведения об их поверхностных свойствах, играющих определяющую роль в целом ряде процессов на полупроводниках и, соответственно, в целом ряде областей их практического применения. К заполнению этой ниши подключился творческий коллектив, возглавляемый первым автором настоящей книги. Перспективность использования таких материалов и назревшая необходимость в изучении их свойств придали особую актуальность исследованиям в последующие годы [3–5]. При этом, в соответствии с решаемыми задачами, формировалась и методология исследований.

Первым объектом исследований был выбран арсенид галлия, сохранивший и по сей день свое лидерство среди материалов полупроводниковой техники. Затем в арсенал объектов исследований были включены его изоэлектронные аналоги (ZnSe , CuBr) и другие бинарные полупроводники типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (GaB^{V} , InB^{V}), $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (ZnB^{VI} , CdB^{VI}), $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ (CuB^{VII}), а начиная с 1970-х годов, – твердые растворы замещения на основе изучаемых бинарных соединений – $(\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}})_x(\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}})_{1-x}$, $(\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}})_x(\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}})_{1-x}$, $(\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}})_x(\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VIII}})_{1-x}$.

Интерес к таким многокомпонентным полупроводникам базируется на уникальных объемных свойствах (электрофизических, фото- и пьезоэлектрических, оптических) указанных бинарных соединений и открывающихся возможностях прогнозирования, регулирования и, тем самым, улучшения объемных и поверхностных, макро- и микроскопических свойств создаваемых материалов, а также возможностях обнаружения неожиданных, экстремальных эффектов.

Последние связаны с особенностями внутренних процессов, сопровождающих образование твердых растворов: упорядоченность, упрочнение структуры, комбинированное действие составляющих компонентов в роли макро-, микродефектов и возможное получение высоких концентраций примесных центров [6].

С точки зрения выявления обозначенных эффектов необходимо как расширение круга подобных систем, так и исследование последних с более тонким диапазоном составов, с привлечением комплекса современных методов. Кроме того, нельзя не считать при приготовлении образцов для исследований с их габитусом (монокристалл, порошок, пленка), размерным фактором [1, 7].

При этом возможности использования новых материалов в современной технике в значительной мере определяются знаниями их объемных и особенно поверхностных физико-химических свойств. Определяющая роль последних нарастает при тенденции к миниатюризации полупроводниковых приборов и устройств и, прежде всего, к миниатюризации их основных полупроводниковых элементов.

Важно также подчеркнуть: для выявления новых, эффективных материалов, возможностей их практического применения необходимы не только знания объемных и поверхностных свойств полученных материалов, но и детальные сравнения изученных свойств – объемных с объемными, поверхностных с поверхност-

ными, поверхностных с объемными, их концентрационных зависимостей свойство—состав и вскрытие причин установленных связей между различными свойствами.

Здесь логично напрашиваются вопросы: нельзя ли, установив связи между различными свойствами, в том числе между поверхностными и объемными, прогнозировать поверхностные свойства (и, прежде всего, активность поверхности по отношению к газам различной электронной природы) по объемным (например, по структурным, электрофизическим), определение которых не является столь трудоемким? А отсюда – предложить более короткий, менее сложный и менее затратный путь поиска новых эффективных материалов для сенсорной техники, полупроводникового газового анализа, полупроводникового катализа?

Ответами на эти вопросы явились результаты многолетних исследований (первого автора и его учеников), нашедшие отражение в пяти главах данной монографии.

Отдельные фрагменты представленных результатов освещены в книгах [1, 6–13].

В первой главе систематизированы и проанализированы основные, принципиально важные объемные и поверхностные (физико-химические, физические) свойства бинарных полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, образующих ряды аналогов ZnB^{VI} , CdB^{VI} и явившихся исходными объектами для получения новых материалов – твердых растворов $(A^{II}B^{VI})_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$.

Представлены результаты получения наноразмерных пленок этих соединений, исследований микроструктуры, химического состава, кислотно-основных, адсорбционных и электрофизических свойств, а также оценки активности и селективности их поверхности по отношению к токсичным газам (CO , NO_2 , NH_3).

Продемонстрированы установленные взаимосвязанные закономерности в изменении объемных и поверхностных свойств в рядах аналогов, расширяющие возможности прогнозирования эффективных первичных преобразователей газоанализаторов, соответствующие практические рекомендации по их использованию.

Во второй–пятой главах представлены результаты синтеза, аттестации, совокупного рассмотрения объемных (структурных, кристаллохимических, электрохимических, оптических) и поверхностных (кислотно-основных, адсорбционных, каталитических) свойств твердых растворов на основе систем $ZnS-A^{II}B^{VI}$ (глава II),

CdS–ZnB^{VI} (глава III), CdTe–ZnB^{VI} (глава IV), CdTe–CdB^{VI} (глава V), отличающихся либо только катионным или анионным замещением, либо тем и другим.

Проанализированы и объяснены установленные закономерности изменений с составом объемных и поверхностных свойств, параллели, взаимосвязь между ними как в пределах каждой конкретной системы, так и при их сопоставлении в различных системах.

По всем представленным результатам исследований подведены итоги, свидетельствующие о научном и практическом их значении. А именно, существенно расширены возможности прогнозирования, предварительной оценки чувствительности поверхности изученных и подобных систем (прежде всего, твердых растворов) по отношению к газам определенной электронной природы, целесообразности их использования в качестве материалов соответствующих сенсоров-датчиков, катализаторов и, таким образом, предложить более ускоренный, более дешевый путь поиска новых эффективных материалов.

Подтверждением реализации обоснованных возможностей могут служить конкретные практические рекомендации и разработки, защищенные патентами (см., например, за последние пять лет № 2528118, 2526226, 2526225, 2530455, 2548049, 2565361, 153906, 2561019, 2589455, 2594885, 2603337, 2613482, 2607733, 2610349, 2631010, 2631009).

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЯХ – СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Одна из возможных схем классификации полупроводников приведена на рис. 1.1. Уже из ее анализа следует: полупроводники представляют собой весьма многочисленный класс, в который входят сотни самых разнообразных веществ – как элементарных, так и химических соединений. Полупроводниковыми свойствами могут обладать неорганические и органические вещества, кристаллические и аморфные, твердые и жидкие, немагнитные и магнитные. При существенном различии в строении и химическом составе вещества этого класса роднит замечательная особенность – способность сильно изменять свои электрические свойства под влиянием небольших внешних воздействий и других факторов [1–14].

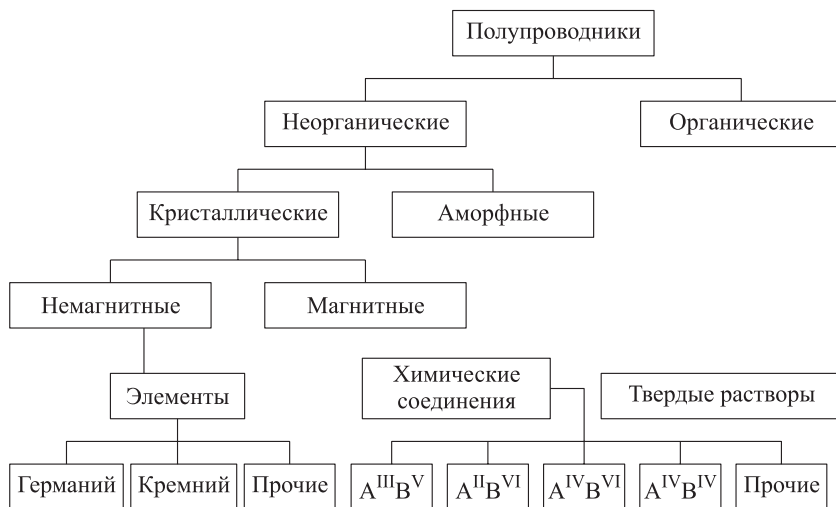


Рис. 1.1. Классификация полупроводников по составу и свойствам.

1.2. ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{IV}B^{VI}$

1.2.1. Основные объемные свойства соединений типа $A^{IV}B^{VI}$

Соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ – это в основном широкозонные полупроводники с наличием прямых переходов и поэтому обладающие интересными электрофизическими и оптическими свойствами [10, 15–19].

Они имеют, как правило, несколько модификаций, из которых основными для всех соединений являются сфалерит и вюрцит [20]. Эти структуры очень близки между собой и характеризуются одинаковыми координационными числами как в первой (где оно 4), так и во второй координационной сферах. Для всей группы соединений $A^{IV}B^{VI}$ сфалеритная структура является низкотемпературной модификацией, а вюрцитная – высокотемпературной.

Как и у соединений $A^{III}B^V$, электронные облака в $A^{IV}B^{VI}$ стянуты в сторону анионообразователя B^{VI} . Однако, в силу большей электроотрицательности B^{VI} по сравнению с B^V соединения $A^{IV}B^{VI}$ более ионны по сравнению с соединениями $A^{III}B^V$. Об этом свидетельствуют эффективные заряды атомов и весь комплекс электрофизических и оптических свойств $A^{IV}B^{VI}$ [10, 15–18, 20–24]. Кроме того, в отличие от соединений $A^{III}B^V$, во многих соединениях $A^{IV}B^{VI}$ со структурой сфалерита наблюдается дополнительная спайность по плоскостям куба $\langle 100 \rangle$, характерная для веществ с большей долей ионности химической связи.

Большее нарушение стехиометрического состава соединений $A^{IV}B^{VI}$ (по сравнению с соединениями $A^{III}B^V$) накладывает отпечаток на их физико-химические, физические и особенно электрофизические свойства. Так, в отличие от соединений $A^{III}B^V$, в которых тип проводимости, как правило, обуславливается посторонними примесями, в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ различный тип проводимости связан с отклонениями от стехиометрического состава [10, 17, 20], которые сопряжены с присутствием вакансий или внедренных атомов. Последние могут играть роль ионизированных примесей. С этим обстоятельством связана интерпретация соединений $A^{IV}B^{VI}$ как фаз переменного состава, для которых термодинамические условия равновесия в системе кристалл–газ имеют первостепенное значение.

Основные физико-химические и физические свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$ нашли отражение в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Физико-химические и физические свойства соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Соединение	Постоянная решетки, нм	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Микротвердость, МПа	Энтальпия образования, кДж/моль	Энергия атомизации, кДж/моль	Разность электро- отрицательностей ($\Delta\chi$)	Ширина запрещенной зоны (300 К), эВ	Подвижность носителей тока (298 К), см ² /(В · с)	
									электронов	дырок
ZnS	0,541	4,08	1830	1780	–	611	0,9	3,67	140	5
ZnSe	0,5668	5,26	1515	1350	–142,4	477	0,8	2,7	700	28
ZnTe	0,6108	5,7	1295	1000	–	456	0,5	2,12	1450	300
CdTe (сфалерит) CdTe (вюрцит)	0,6474 0,457 (a) 0,747 (c)	5,86	1092	600	–100,4	102	0,4	1,51	1800	600
CdSe	0,43 (a) 0,701 (c)	5,81	1258	900	–136,9	423	0,8	1,74	600	50
CdS	0,413 (a) 0,671 (c)	4,82	1750	–	–144,4	532	0,8	2,42	350	–

Как и арсенид галлия, соединения ZnSe, CdSe, ZnTe являются единственными в системах $A^{II}B^{VI}$ [17, 25–28]. Возгоны этих соединений, сублимированных при различных температурах в вакууме порядка 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст., свидетельствуют о практическом отсутствии изменений состава в конденсате [15, 27, 29–31]. Растворимость компонентов в халькогенидах подгруппы цинка составляет менее 0,01–0,02 ат.% [32]. В ряду CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, CdTe, ZnTe устойчивость структуры типа цинковой обманки нарастает [33].

На свойства соединений $A^{II}B^{VI}$, как уже отмечалось, заметно влияет отклонение состава от стехиометрического [15, 34–44]. Оно связано с присутствием вакансий или внедренных атомов [15, 43]. Последние могут играть роль ионизированных примесей [44]. Поэтому если у соединений $A^{III}B^V$ различный тип проводимости, как правило, обуславливается посторонними примесями, то у многих соединений $A^{II}B^{VI}$ различный тип проводимости возникает в связи с отклонениями от стехиометрии. С этим обстоятельством связана интерпретация соединений $A^{II}B^{VI}$ как фаз переменного состава, для которых термодинамические условия равновесия в системе кристалл–газ имеют первостепенное значение [25, 45]. Так, для системы Zn–Te Кребгером [46] из зависимости концентрации вакансий цинка от парциального давления цинка высказано предположение о наличии одностороннего отклонения области гомогенности соединений ZnTe от стехиометрического состава в сторону избытка Te.

На то же указывают и другие авторы [например, 25, 29, 47–57], подчеркивая при этом очень узкую ширину области гомогенности ZnTe, которая полностью находится на стороне избыточного Te к стехиометрическому составу ZnTe. Так, в работе [51] установлено, что она не превышает 1 ат.%. По расчетам, выполненным в [46], величина одностороннего отклонения составляет $\sim 10^{18}$ ат.% Te/см³, по [29] максимум отклонения при $T = 600$ – 800 °C не превышает 10^{-3} ат.%, при $T = 1200$ °C он составляет $4,6 \cdot 10^{-3}$ ат.% Te.

Изменение состава от ZnS до ZnTe не приводит к изменению периодов идентичности. Известно [15, 25, 43, 51], что, в зависимости от термодинамических условий синтеза материала (температуры и парциального давления паров цинка и теллура), а значит,

степени отклонения от стехиометрического состава, электропроводность теллурида цинка изменяется в пределах 2–3 порядков. При этом она обычно имеет дырочный характер [15, 47, 49, 52, 58], который при малой растворимости Zn в ZnTe обусловлен вакансиями Zn и, соответственно, избыточным содержанием Te. Этому способствуют обычные способы синтеза ZnTe сплавлением исходных компонентов. Избыточный теллур создает примесные уровни *p*-типа, расположенные выше края заполненной зоны на $0,2 \pm 0,03$ эВ [47]. Энергия ионизации неконтролируемых (природных) акцепторных уровней, обусловленных вакансиями цинка, для наиболее чистого *p*-ZnTe ($p = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) составляет 0,058 эВ [25]. Наряду с этим обнаружены также акцепторные уровни с $E = 0,05$ [59], 0,013 эВ [60] и более глубокие, энергия ионизации которых составляет 0,12 эВ [25]. Предполагается, что эти уровни обусловлены двукратно заряженными вакансиями цинка. По данным [61], энергия образования двукратно заряженных вакансий цинка составляет 3,96 эВ. Энергия же размещения атомов цинка в ZnTe, согласно работе [32], составляет 185 ± 5 эВ. Для получения сплава ZnTe с избытком цинка, обладающего *n*-типом проводимости, следует осуществлять синтез при более низких температурах, когда миграция цинка из узлов решетки еще незначительна [51]. Собственными дефектами в CdSe, согласно [33–35, 37, 38, 40–42, 58, 61–63], являются дефекты по Шоттки (V_{Se} и V_{CA}). При этом, поскольку CdSe имеет обычно *n*-тип проводимости [26–28, 64], есть основания считать преобладающими электрически активными собственными дефектами во всей области гомогенности CdSe двукратно заряженные вакансии селена. Дефекты по Шоттки проявляются и в ZnSe. Однако есть также мнение [29], что преобладающими дефектами в ZnSe и CdSe могут быть дефекты Френкеля.

При исследовании фотолюминесцентных свойств пленок селенида цинка ($T = 300$ и 77 К) обнаружены две широкие полосы свечения с пиками при 6240 и 9400 Å, которые связываются с вакансиями селена (или атомами цинка в междоузлиях) и вакансиями цинка соответственно. С точки зрения электропроводности ZnSe нет принципиального различия между избыточными атомами цинка (Zn_i) и вакансиями селена (V_{Se}), который может быть *n*- и *p*-типа [26–28].

1.2.2. Основные поверхностные свойства соединений типа $A^{IV}B^{VI}$

Химический состав поверхности

Согласно обзорным масс-спектрам и масс-спектрам вторичных ионов (МСВИ) (при использовании также электронной лазерной масс-спектрологии, рентгенофотоэлектронной и термодесорбционной спектроскопии) [7, 10, 65–67], на «нетренированных» (экспонированных в атмосферных условиях) поверхностях соединений $A^{IV}B^{VI}$ присутствуют адсорбированные водород, вода, OH^- -группы, $CO + N_2$, CO_2 , водородные соединения углерода и связанный (в оксиды) кислород (см., например, рис. 1.2).

Результаты этих исследований подтверждаются и дополняются ИК-спектрами поглощения и МНПВО ([7, 10, 68], рис. 1.3), содержащими для указанных поверхностей полосы валентных ($3570\text{--}3450\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1650\text{--}1620\text{ см}^{-1}$) колебаний адсорбированной воды, валентных и деформационных колебаний связей $C\text{--}H$ ($2900\text{--}2860$; 1000 см^{-1}), $C\text{--}O$ ($1460\text{--}1380$; 1100 см^{-1}), валентных колебаний молекулярно-адсорбированного CO_2 ($2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний связи $B\text{--}O$ ($B\text{--}S$, Se, Te)

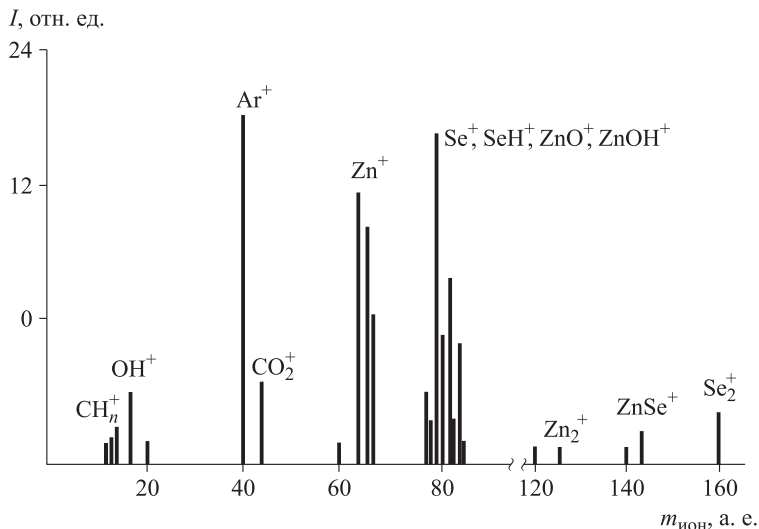


Рис. 1.2. Масс-спектры вторичных ионов с граней (110) ZnSe после очистки бомбардировкой ($i = 4 \text{ мкА/см}^2$, $E = 2 \text{ кэВ}$).

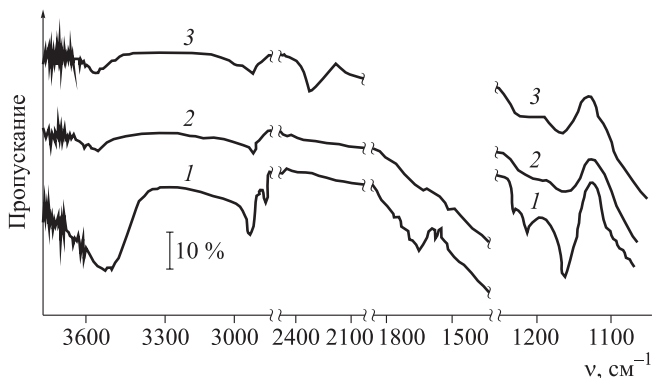


Рис. 1.3. ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения поверхности CdSe (1 – исходной, 2 – термически обработанной в потоке гелия при 420 К, 3 – после адсорбции водорода (0,9 %) при 300 К).

и полосы поглощения около 1150 и 1205 см^{-1} , ответственными за которые могут быть гидратированные оксиды металлов.

После термической обработки образцов соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в потоке гелия ($T \geq 573 \text{ K}$) интенсивность всех «примесных» ИК-полос уменьшается, а при последующем вакуумировании ($T \geq 573 \text{ K}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$) поверхность фактически полностью освобождается от адсорбированных примесей и в значительной мере от оксидных фаз. Остаточный связанный кислород удаляется при обработках в атмосфере очищенного аргона при $T = 973 \text{ K}$ и водорода при $T = 673 \text{ K}$ с последующим термовакуумированием. Более однозначно сказать о составе оксидных фаз, их поведении при различных обработках и о стехиометрии поверхности позволили РФЭ-спектры в сочетании со спектрами ЭПР [69, 70].

На ранней стадии формирования поверхности наибольшее участие принимает вода, адсорбирующаяся по донорно-акцепторному механизму и являющаяся основным источником примесей и фаз на поверхности. Она же играет определяющую роль и в зарядении поверхности [10].

По относительному количеству воды, десорбированной при различных температурах, наиболее гидратированным оказался теллурид цинка, о чем свидетельствуют также ИК-спектры десорбированной фазы. Это можно объяснить известной легкостью его окисления уже при комнатной температуре [8, 10].

Кисотно-основные свойства поверхности

Кисотно-основные свойства поверхности соединений типа $A^{II}B^{VI}$ подробно описаны в более ранних наших работах (см., например, [6, 12]). Они были изучены с использованием комплекса методов: гидролитической адсорбции (определение водородного показателя изoeлектрического состояния поверхности – $pH_{изо}$), механохимии, кондуктометрического неводного титрования, а также косвенных – адсорбционных (с привлечением масс-спектрометрии), оптических (УФ-, ИК-, КР-спектроскопических).

В порядке резюме можно выделить следующие основные моменты. Выполненные исследования позволили определить природу, силу, концентрацию кислотных центров, закономерности изменения кислотно-основных свойств в рядах аналогов ZnB^{VI} , CdB^{VI} в сравнении с закономерностями изменения основных объемных физико-химических свойств (таких как температура плавления, плотность, ширина запрещенной зоны, разность электроотрицательностей), характер воздействия на них газов различной электронной природы (NH_3 , CO , NO_2 и др.) и соответственно возможности использования изученных соединений в качестве материалов для сенсоров-датчиков.

Ответственными за кислотные центры выступают координационно-ненасыщенные атомы (преимущественно А), адсорбированные молекулы воды, ОН-группы.

Согласно значениям $pH_{изо}$, исходные поверхности соединений, за исключением $ZnSe$, $ZnTe$, имеют слабокислый характер. Так, в рядах изокатионных аналогов ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$; CdS , $CdSe$, $CdTe$ они составляют соответственно 6,68, 8,2, 7,8; 6,52, 6,84, 7,34.

При этом поверхности $ZnSe$, $ZnTe$, $CdTe$ следует отнести к слабощелочным.

Относительно повышенной кислотностью поверхности обладают теллурид кадмия и сульфид цинка, что можно объяснить влиянием электронной структуры металлоидных составляющих данных соединений (S, Se, Te) и различной степенью подвижности ионов водорода в координационно-связанных с их поверхностными атомами молекулах воды и ОН⁻-группах, присутствие которых подтверждают ИК-спектры [71].

Таблица 1.2

Влияние металлоидной составляющей (В) на рН изоэлектрического состояния поверхности ($\text{pH}_{\text{изо}}$) в рядах аналогов

Ряды аналогов		Ширина запрещенной зоны (ΔE), эВ		$\text{pH}_{\text{изо}}$	
ZnB	CdB	ZnB	CdB	ZnB	CdB
ZnO	CdO	3,25	2,3–2,7	7,0	6,2
ZnS	CdS	3,67	2,42	6,65–6,68	6,52
ZnSe	CdSe	2,7–2,9	1,74–1,88	8,2	6,81–6,84
ZnTe	CdTe	2,2	1,51	7,8	7,34

Действительно, при сравнении ширины запрещенной зоны (ΔE) и $\text{pH}_{\text{изо}}$ в рядах ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe; CdO, CdS, CdSe, CdTe отмечается нарастание $\text{pH}_{\text{изо}}$ с уменьшением ширины запрещенной зоны (соответственно и с уменьшением разности электроотрицательностей) (табл. 1.2, рис. 1.4).

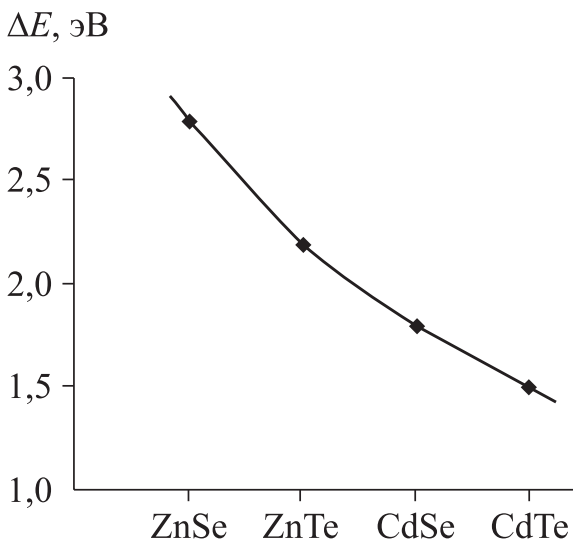


Рис. 1.4. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава бинарных полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

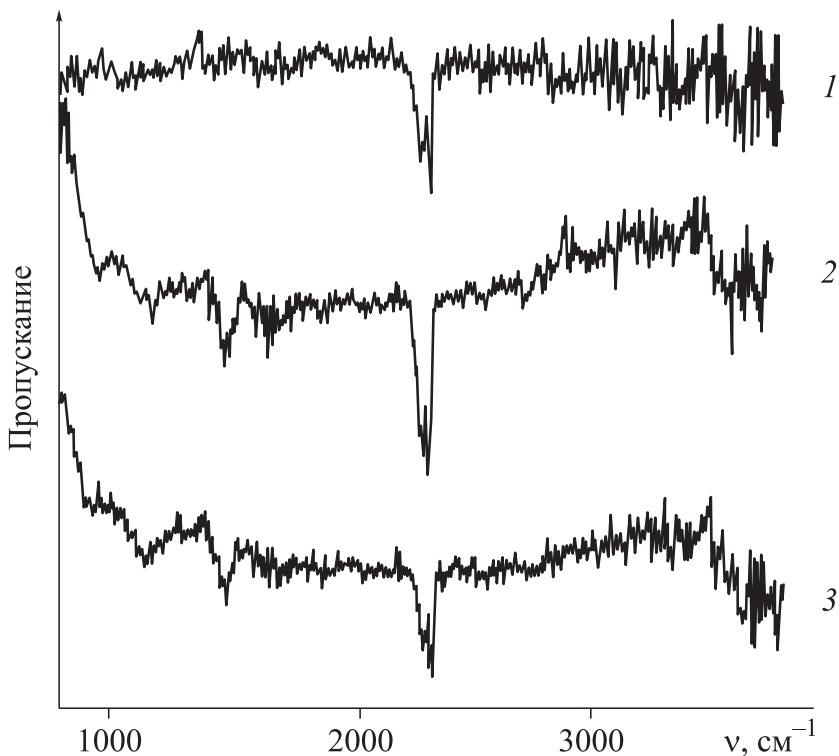


Рис. 1.5. ИК-спектры поверхностей ZnTe (1), ZnSe (2), ZnS (3).

Определенные закономерности прослеживаются и в изменении интенсивности основных полос ИК-спектров (адсорбированных CO_2 , H_2O , групп OH^-) поверхностей аналогов ZnB^{VI} , CdB^{VI} , экспонированных на воздухе (см., например, рис. 1.5).

Так, интенсивность полосы адсорбированного CO_2 – I_{CO_2} (2350 см^{-1}) нарастает в соответствии с уменьшением ширины запрещенной зоны полупроводников-аналогов:

$$\Delta E_{\text{ZnTe}} < \Delta E_{\text{ZnSe}} < \Delta E_{\text{ZnS}},$$

$$I_{\text{CO}_2(\text{ZnTe})} > I_{\text{CO}_2(\text{ZnSe})} > I_{\text{CO}_2(\text{ZnS})}.$$

Таблица 1.3

Значения рН изоэлектрического состояния поверхностей бинарных компонентов $A^{IV}B^{VI}$ после экспонирования на воздухе (I), в СО (II), NH_3 (III) и при γ -облучении (0,54 Мрад) (IV)

Исследуемый объект	I	II	III	IV
ZnS	6,65–6,68	–	7,95	–
CdS	6,52	5,53	–	6,08
ZnTe	7,8	8,48	8,5	–
CdTe	7,34	6,03	7,55	6,22
CdSe	6,81–6,84	7,78	–	–

Кислотно-основные свойства поверхностей зависят не только от природы соединений, но и от условий их получения, хранения (т. е. от биографии), воздействующих факторов, а в итоге – от состояния поверхностей, что обуславливает и некоторые расхождения в их абсолютных значениях [67]. Например, под воздействием γ -облучения $pH_{\text{изо}}$ уменьшается (табл. 1.3), указывая на уменьшение содержания OH^- -групп и увеличение содержания ионов водорода. То есть подтверждаются сделанные в [6, 7, 8, 9, 71–74] выводы о дегидратации поверхностей полупроводников при γ -облучении и образовании связи Cd–H.

Согласно [6–9, 71–74], на поверхностях полупроводников создаются дополнительные, достаточно стабильные структурные дефекты, которые выступают либо непосредственными центрами адсорбции, либо донорами и акцепторами электронов, участвующих в адсорбционной связи. В результате происходит разряжение ионизированных примесей, находящихся на реальной поверхности, облегчаются диссоциация адсорбированной воды, дегидратация поверхности и исчезают центры Бренстеда, за которые ответственны OH^- -группы и координационно-связанная вода. Облученный образец должен содержать преимущественно центры Льюиса.

Выдержка в СО сопровождается уменьшением $pH_{\text{изо}}$ полупроводников с более кислой и увеличением $pH_{\text{изо}}$ – с более щелочной исходной поверхностью (см. табл. 1.3), что означает увеличение концентрации соответственно льюисовских и бренстедовских центров.

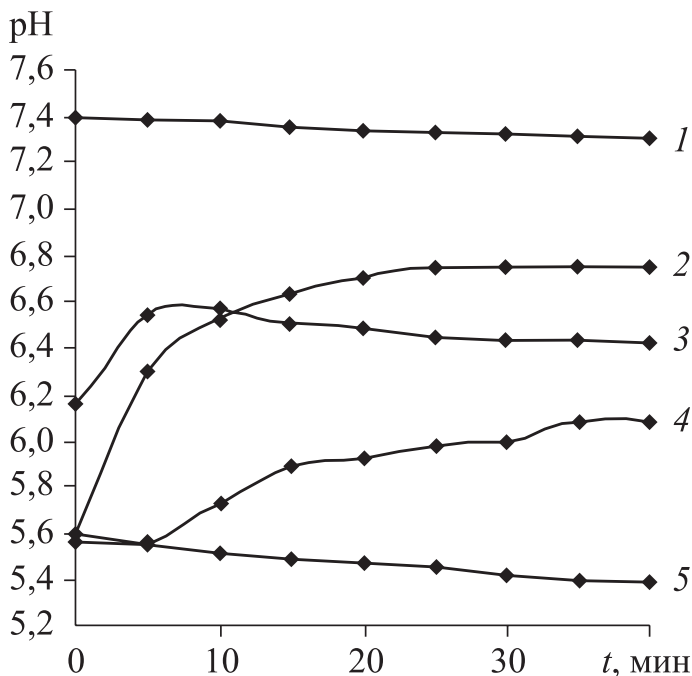


Рис. 1.6. Кинетические изотермы диспергирования в воде CdSe (1), ZnTe (2), ZnS (3), CdTe (4), CdS (5).

Под влиянием аммиака $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхностей изученных халькогенидов возрастает (см. табл. 1.3).

При диспергировании поликристаллических образцов указанных полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ «поведение» pH сред со временем неодинаково: при диспергировании CdS – уменьшение, ZnS, ZnTe, CdTe – увеличение, CdSe – практическая неизменяемость (рис. 1.6, 1.7).

При диспергировании образца CdTe, подвергнутого γ -облучению, в отличие от образца, хранившегося на воздухе, наблюдается подкисление среды (см. рис. 1.7), что находится в согласии с исследованием pH изоэлектрического состояния. Отмеченное поведение pH, свидетельствующее о подкислении или подщелачивании сред, обусловлено переходом с реальной поверхности диспергируемых полупроводников определенных функциональных

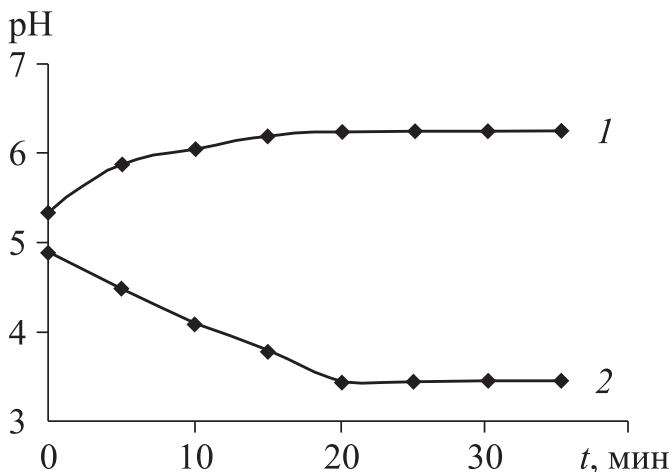


Рис. 1.7. Кинетические изотермы диспергирования в воде CdTe после хранения на воздухе (1) и γ -облучения дозой 0,54 Мрад (2).

групп. Об их природе и механизмах перехода сказано выше и подробно в [6, 7, 12].

Обнаружена связь между степенью кислотности поверхности и ее активностью по отношению к газам различной электронной природы. Так, при слабокислом характере поверхности отмечается ее повышенная активность к основным газам (типа NH_3), а при слабощелочном характере – к кислотным (типа NO_2 , CO).

Установлены определенные корреляции между кислотно-основными и адсорбционными, кислотно-основными, адсорбционными и объемными физико-химическими (прежде всего, $T_{\text{пл}}$, ρ , ΔE , Δx) свойствами соединений (см. табл. 1.2, [1, 71, 73]). Такие корреляции, как и обнаруженная связь между степенью кислотности и ожидаемой активностью поверхности по отношению к газам определенной электронной природы, позволяют предварительно прогнозировать новые перспективные материалы для высокочувствительных, селективных сенсоров-датчиков экологического и медицинского назначения без проведения исследований не только адсорбционных, но и кислотно-основных свойств, открывая тем самым более легкий путь поиска [1, 4, 75, 76].

Адсорбционные свойства

По результатам анализа адсорбционных свойств соединений типа A^{IV} можно выделить как *общие характерные особенности*, так и определенные закономерности.

Относительно общих особенностей [1, 7, 9, 11, 12]. Величины адсорбции различных газов (H_2 , O_2 , CO , CO_2 , NO_2 , NH_3 , H_2O) имеют одинаковый порядок, составляющий на адсорбентах-порошках 10^{-3} – 10^{-4} ммоль/ m^2 .

Во всех системах адсорбент–адсорбат, наряду с физической, протекает химическая адсорбция, которая в большинстве случаев начинается при температурах выше 0–20 °C и, за исключением CO_2 , H_2O , в значительной степени необратима. Характерная для нее энергия активации для различных газов-адсорбатов и заполнений поверхности укладывается в общий предел 3–23 ккал/моль (или 13,04–88,46 кДж/моль).

Кинетические изотермы адсорбции и десорбции газов описываются уравнением Рогинского–Зельдовича–Еловича, равновесные изотермы адсорбции газов – уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, паров воды – Фрейндлиха и Фрумкина–Шлыгина–Темкина. Просматривается также близость термодинамических характеристик адсорбции (ΔS , ΔH), которые изменяются в пределах: $\Delta S = -6 \dots -12$ кал/(град · моль) (для обратимой химической адсорбции), $\Delta H = 2$ –11 ккал/моль (для необратимой химической адсорбции).

Процессы химической адсорбции развиваются на поверхностных координационно-ненасыщенных атомах и структурных дефектах типа вакансий анионов, F-центров. Координационная ненасыщенность поверхностных атомов связана с неупорядоченностью поверхности: геометрической (нарушение кристаллической структуры, которая может достигать конечных размеров) и химической, обусловленной деформацией элементарных ячеек, вариацией длин и углов валентных связей и, таким образом, отличительными, по сравнению с объемом, особенностями фононного спектра поверхности. Следствием неупорядоченности поверхности являются неуравновешенность, флуктуации заряда поверхностных атомов, который поэтому является эффективным и отличается от такового в объеме стехиометрического кристалла. Наличие структурных дефектов типа вакансий и F-центров является неизбежной стадией процессов перестройки, диссоциации и испарения бинарных со-

единений в их поверхностных слоях, особенно в условиях высокотемпературной вакуумной обработки.

Взаимодействие газов с этими центрами в общем случае сопровождается образованием донорно-акцепторных связей типа $M^{+\delta}-A^{-\delta}$, $M^{-\delta}-A^{+\delta}$ (M – молекула адсорбата, A – активный центр, $\delta < q_{\text{эф}}$) с различной степенью прочности. Кроме того, возможно образование ион-радикалов типа O_2^- , O^- , H_2^+ , CO_2^- и других вследствие непосредственного взаимодействия молекул (таких как кислород, водород) с дефектами поверхности, а также полной ионизации образующихся донорно-акцепторных комплексов, являющихся центрами захвата, при дополнительном захвате свободного электрона или дырки решетки, чему благоприятствует участие близлежащих дефектов.

Наблюдаемые в условиях химической адсорбции газов изменения электропроводности, работы выхода электрона, эффекта Холла свидетельствуют о зарядении поверхности данных полупроводников: положительном – в случае водорода и воды, отрицательном – в случае кислорода, положительном и отрицательном, в зависимости от P , T и кристаллографической ориентации поверхности, – в случае оксида углерода и углекислого газа. При этом полный заряд поверхности складывается из заряда, локализованного на биографических медленных и адсорбционных состояниях: $Q_S = qN_A + qN_S^*$ (q – заряд электрона) [13].

О существенном влиянии биографических медленных состояний на адсорбционные и электрофизические параметры поверхностей рассматриваемых полупроводников и, для сравнения, арсенида галлия, кинетические зависимости последних свидетельствуют данные по кинетике изменения поверхностной электропроводности и КРП (рис. 1.8, 1.9). Из них следует: регулируя условия предварительной термообработки образцов, можно изменять концентрацию биографических медленных состояний, а значит, соотношение между скоростями заряжения и разрядки поверхности. Так, термическая обработка образцов в вакууме ($T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$, $p \sim 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) значительно снимает биографические поверхностные состояния. Число вновь возникающих при адсорбции медленных состояний становится существенно преобладающим ($N_A \gg N_B$), и они начинают играть определяющую роль в заряжении поверхности. Реализуется случай, когда кинетика образования заряженной формы химадсорбции определяет кинетику заряже-

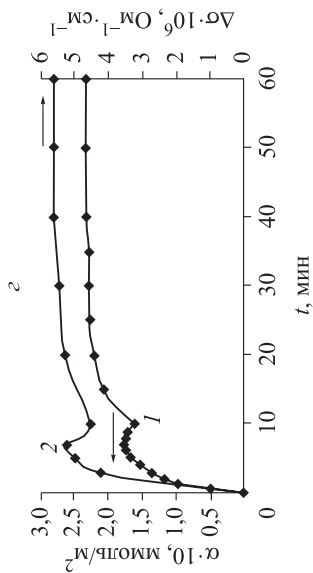
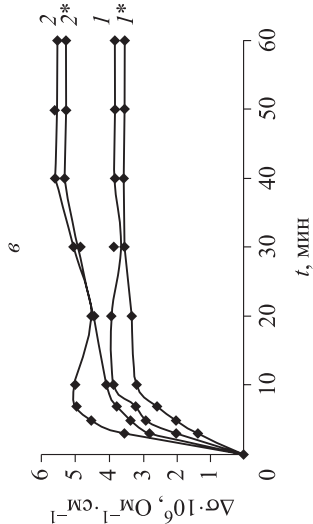
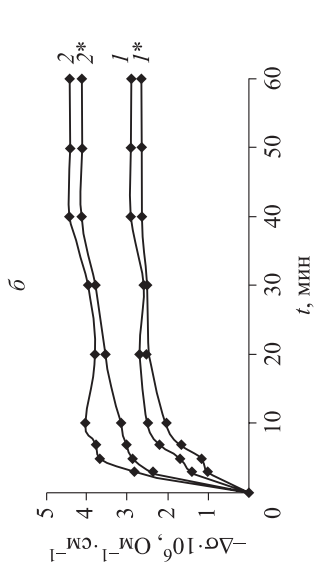
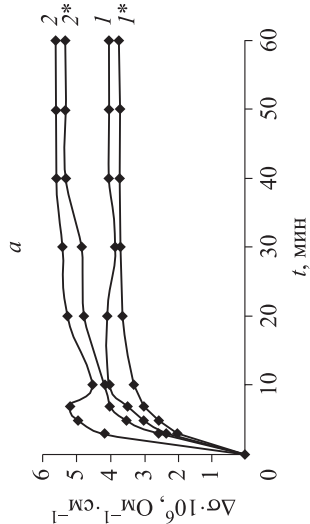


Рис. 1.8. Кинетические кривые адсорбции CO (z , (1)) на нанопленке $(\text{ZnSe})_{0.95}(\text{CdTe})_{0.05}$ и изменения ее электропроводности ($a-z$, (2)) под влиянием CO (a , z), O_2 (b) и смеси CO + 2O_2 (b) ($P_{\text{н}} = 15$ Па, $T = 298$ К (1 , 1^*), 323 (2 , 2^*)) при относительно высокой (1 , 2) и низкой (1^* , 2^*) концентрации биографических медленных состояний.

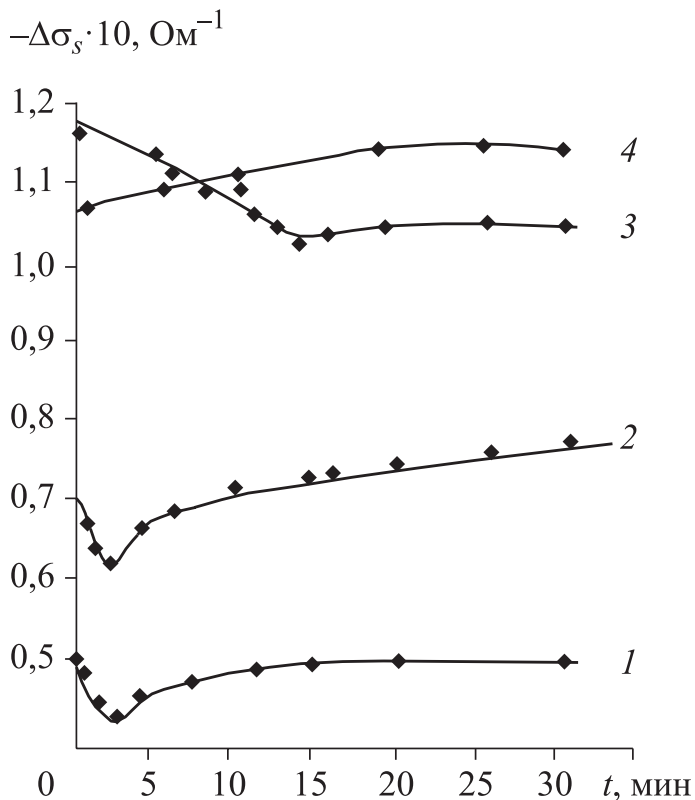


Рис. 1.9. Кинетические кривые изменения поверхностной электропроводности n -(100) GaAs в условиях адсорбции кислорода ($P = 13,3$ Па) при относительно высокой (1 – 750 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 1250 °C) и низкой (4 – 1500 °C) концентрации «биографических» медленных состояний.

ния поверхности, и поэтому совпадает внешне монотонный вид кинетических кривых адсорбции $\alpha = f(t)$ и заряжения $\Delta\sigma_s = f(t)$ (см. рис. 1.8, 1.9). На всех остальных образцах, отожженных при более низких температурах, когда концентрация биографических медленных состояний на поверхности еще достаточно велика, ход кривых заряжения определяется соотношением скоростей заряжения за счет адсорбции и разрядки в медленных биографических состояниях, что обуславливает появление экстремумов на кривых заряжения.

Ответственными за биографические состояния, в том числе – медленные как наиболее важные с точки зрения адсорбции, в рассматриваемых системах могут быть структурные дефекты, которые, в свою очередь, ответственны за спектры ЭПР. При этом зависимости интенсивности сигнала ЭПР и σ от степени дисперсности дополнительно указывают на это. Расчеты концентрации парамагнитных центров на единицу поверхности данных полупроводников свидетельствуют о достаточно большой плотности поверхностных состояний. Она составляет $(10^{-11}–10^{-12})/\text{см}^2$. В таком случае среднее расстояние между ними значительно меньше дебаевского радиуса экранирования, что обуславливает перекрывание их кулоновских полей, соответственно – кооперативный характер последних и непрерывность или квазинепрерывность энергетического спектра поверхностей. Вследствие кооперативного характера «случайных» полей на реальной поверхности адсорбция как акцепторных, так и донорных молекул должна плавно сдвигать весь существующий спектр биографического происхождения и сопровождаться зарядением поверхности. Сохранение монотонного характера спектра биографических ловушек при заметном изменении их плотности в условиях адсорбции наиболее непринужденно может быть интерпретировано с позиции электронной теории неупорядоченных систем. Нужно заметить, что обнаруженное для ряда систем проявление непрерывного энергетического спектра не означает, что в нем не могут возникать отдельные дискретные уровни: адсорбированные молекулы могут приводить к возникновению достаточно глубоких потенциальных ям. Соответствующие им локальные уровни будут накладываться на существующий квазинепрерывный спектр биографических поверхностных состояний, уширяться и размазываться. Можно говорить лишь о суммарном заряде на поверхности, который является разностным в системах донорных и акцепторных состояний.

Сам факт изменения электрофизических параметров (σ , ϕ , R_x , ВАХ) в процессе адсорбции означает, что имеющие место локальные адсорбционные взаимодействия с определенными активными центрами (о чем свидетельствуют, в частности, спектры ЭПР, ИКС) сопровождаются изменением коллективных свойств поверхности. При этом на реальной поверхности с присущей ей неупорядоченностью и высокой плотностью поверхностных состояний коллективные свойства должны связываться не только с уровнем

Ферми, но и с кооперативными свойствами всего энергетического спектра такой поверхности.

Рассмотрение результатов электрофизических исследований в сочетании с магнитными (ЭПР, статическая магнитная восприимчивость) и оптическими (ИКС) позволяет заключить, что за зарядение поверхностей данных полупроводников ответственны не только ионные и ион-радикальные формы (например, в случае адсорбции кислорода, водорода), но и в большинстве случаев донорно-акцепторные комплексы типа $M^{+\delta}A^{-\delta}$. Образование таких комплексов, характеризующихся эффективным дипольным моментом, сопровождается изменением величин $q_{эф}$ активного центра поверхности и амплитуд «случайных» полей. Они являются центрами захвата свободных электронов и дырок, обуславливая зарядение поверхности.

Наличие по соседству кулоновского поля изменит прочность адсорбционной связи внутри комплекса, а также приведет к перераспределению плотности заряда внутри молекул адсорбата. В конечном итоге возможна полная делокализация электрона с образованием ионов и ион-радикалов. В нашем случае это отчетливо удалось показать, используя одновременно электрофизические, оптические и магнитные методы исследования, на примере адсорбции углекислого газа.

Соответствие между изменениями концентрации парамагнитных центров в условиях адсорбции и величинами адсорбции молекул, которое удалось выявить в ряде случаев (табл. 1.4), позволяет также заключить, что донорно-акцепторные комплексы адсорбата с поверхностными координационно-ненасыщенными атомами являются, в свою очередь, источниками медленных состояний. Это дополнительный аргумент за описанный механизм адсорбции и показывает, что в разгадке природы медленных состояний лежит путь к пониманию природы активных центров и элементарных актов.

Величины изменения электрофизических параметров и соответствующего им изменения концентрации свободных носителей в условиях адсорбции газов свидетельствуют о высокой чувствительности к ним поверхности данных полупроводников и возможности использования последних, по крайней мере, как датчиков в газовом анализе [77–91].

Таблица 1.4

**Сравнительные количественные характеристики адсорбции
и сигналов ЭПР на компонентах системы ZnSe–ZnTe**

Условия	Компонент системы ZnSe–ZnTe														
	ZnSe			ZnSe _{0,75} Te _{0,25}			ZnSe _{0,5} Te _{0,5}			ZnSe _{0,25} Te _{0,75}			ZnTe		
	а	б	в	а	б	в	а	б	в	а	б	в	а	б	в
Вакуум	8			10			13			13			14		
H ₂	1,6	10	2	3,5	13	3	3,7	15	2	2,5	17	4	2,1	19	5
CO ₂	4,5	5	3	4,6	17	7	4,5	20	7	3,0	30	17	2,2	85	71
H ₂ + CO ₂ (1:1)	8	15	5	8,2	18	8	8,6	22	9	4,0	30	17	3,4	85	71

Примечание. а – величина адсорбции $\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м² ($P_{\text{H}_2} = 113,3\text{--}124$ Па), б – интенсивность сигнала ЭПР (I), в – ΔI .

Относительно закономерностей в изменениях адсорбционных свойств. Особенно наглядно эти закономерности проявляются в рядах аналогов (табл. 1.5, 1.6). В научном и практическом планах важно, что они коррелируют с целым рядом физико-химических параметров полупроводниковых кристаллов, как основных, так и косвенных (см. табл. 1.5–1.7), закономерно изменяющихся с положением образующих элементов в таблице Д. И. Менделеева. Физическая основа отмеченной связи между поверхностными (адсорбционными), с одной стороны, и объемными физико-химическими параметрами, с другой стороны, заложена в природе активных центров на реальной поверхности рассматриваемых полупроводников, в роли которых, наряду с координационно-ненасыщенными поверхностными атомами, выступают структурные дефекты. Концентрация последних связана с целым рядом параметров и, прежде всего, такими, которые определяют способность адсорбента к нарушению стехиометрии. В результате наряду с изменением свойств всего кристалла мы отмечаем и закономерное изменение его поверхностных свойств с положением образующих элементов в таблице Д. И. Менделеева в широкой области температур. А это, в свою очередь, свидетельствует о закономерном изменении не только ширины запрещенной зоны, но и глубины залегания поверхностных примесных уровней, обусловленных адсорбцией реагентов или структурными дефектами.

Таблица 1.5

**Сравнительные адсорбционные и другие [16, 17, 28, 34, 92–97] характеристики полупроводников
изозлектронного ряда германия**

Соединение	Формульная масса	Средний атомный номер	Плотность, г/см ³	Микротвердость, кг/мм ²	Температура плавления, °С	Показатель преломления	Постоянная решетки, Å	Ширина запрещенной зоны, эВ (298–300 К)	Диэлектрическая постоянная (высокочастотная)	Разность электроотрицательностей (Δχ)	Подвижность носителей тока, см ² /(В·с)	
											электронов	дырок
GaAs	144,64	32	5,4	750	1237	3,3	5,6532	1,45	10,9	0,4	8,5	400
ZnSe	144,34	32	5,26	135	1515	2,89	5,668	2,8	8,1	0,8	700	28
CuBr	143,45	32	4,72	21,2	504	2,116	5,821	2,94	8,0	1,0		6,5–0,6

Энергия активации адсорбции, кДж/моль ($T = 100\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²)					Энтродпия обратной химической адсорбции $\Delta S_{\text{эксп}}^{\circ}$ Дж/(моль·град) при величинах $\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²				
4,6–7,5 H ₂	6,1–16,7 O ₂	1,0–2,7 CO	0,45–6,8 CO ₂	2,6 H ₂ O	4,6–7,5 H ₂	6,1–16,7 O ₂	1,0–2,7 CO	0,45–6,8 CO ₂	2,6 H ₂ O
26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
32,66	27,63	33,49	–	–	–34,75	–33,08	–38,52	–51,92	–45,22
52,75	86,25	29,31	–	–	–37,26	–30,14	–30,84	–42,08	–41,03
79,13	89,18	14,24	–	–	–39,77	–25,96	–30,84	–28,47	–

Таблица 1.6

Интенсивность сигналов ЭПР и параметры, характеризующие относительную устойчивость исследуемых бинарных полупроводников [92–94, 98–100]

Соединение	Температура плавления, °C	Теплота образования $\Delta H^0_{\text{обр}}$, ккал/моль	Теплота диссоциации $\Delta H^0_{\text{д}}$, ккал/моль	Константа диссоциации $\lg p^2_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{X}_2}$ ($T = 727, ^\circ\text{C}$)	Энергия разрыва E , ккал/моль	Разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$)	I , отн. ед.
GaAs	1238 1237	$17,7 \pm 1$	$26 \pm 0,75$ $35; 39,7$ $41,0$			0,4	14,1
ZnSe	1400 1515 1520, >1600	$39; 37,4$ 34	$65 \pm 1,6$	–17,75		0,8	8,0
ZnTe	100 1239 >1350	26	48 ± 1	–13,25	48,7	0,5	14,0
CdSe	1258, 1260	$25; 32,6$	$20,1 \pm 1,3$		74,0	0,8	10,9

Таблица 1.7

**Сравнительные адсорбционные и другие физико-химические характеристики в рядах аналогов
ZnSe → ZnTe → CdSe; ZnTe → CdSe → CuJ**

Соединение	Формульная масса	Средний атомный номер	Плотность, г/см ³	Микротвердость, кг/мм ²	Температура плавления, °С	Показатель преломления	Постоянная решетки, Å	Ширина запрещенной зоны, эВ (298–300 К)	Диэлектрическая постоянная	Разность электро-отрицательностей (Δχ)	Подвижность носителей тока, см ² /(В·с)	
											электронов	дырок
ZnSe	114,34	32	5,26	135	1515	2,89	5,668	2,8	8,1	0,8	700	28
ZnTe	192,99	41	5,7	100	1300 (1340)	3,56	6,101	2,2	10,1	0,7	300	30–50
CdSe	191,37	41	5,81	90	1350 (1258)		6,05	1,88	10,00	0,7	600	500
CuJ	190,45	41	5,63	192	605	2,36	6,053	2,8	10,0	0,8		

Приведенная эффективная масса электронов	Температура начала химической адсорбции водорода, °С	Величина адсорбции водорода $\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ² ($T = 100^\circ\text{C}$, $P_0 = 120\text{--}137$ Па)	Теплота адсорбции водорода, кДж/моль (при $T = 200^\circ\text{C}$, $\alpha = (2\text{--}4) \cdot 10^4$, ммоль/м ²)
0,15–0,17	20	1,4	4,61
0,2	–50	2,1	6,7
0,13	–80	3,56	7,95
	50	1,9	5,86

Глава II

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $\text{ZnS}-\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

2.1. СИСТЕМА $\text{ZnS}-\text{CdS}$

2.1.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы $\text{ZnS}-\text{CdS}$

Для получения твердых растворов была разработана (применительно к системе $\text{ZnS}-\text{CdS}$) методика, базирующаяся на изотермической диффузии ZnS , CdS (в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах, при температуре 1173 К, с использованием специальной программы температурного нагрева) [6]. О завершении синтеза судили по результатам *рентгенографических исследований*, использованным затем для аттестации и определения структуры твердых растворов. Косвенно об образовании твердых растворов судили также по результатам *электронно-микроскопических и оптических* (УФ-спектроскопических) исследований.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 0,15406$ нм, $T = 293$ К) по методике большеугловых съемок [101–103], с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе. Расшифровку полученных рентгенограмм (дифрактограмм) выполняли, используя базу данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2, уточнение параметров решетки – в программе TOPAS 3,0 (Bruker) по методу наименьших квадратов.

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, снабженном беззотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром [104]; *УФ-спектроскопические* – на спектрометрах UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISR-240 AI и SPECORD-40, в диапазоне 190–900 нм [105].

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.

Результаты рентгенографических исследований. Они свидетельствуют об образовании в системе твердых растворов замещения: соответствующие линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе (рис. 2.1); зависимости значений параметров решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и плотности (ρ_r) от состава системы имеют плавный характер (рис. 2.2, табл. 2.1).

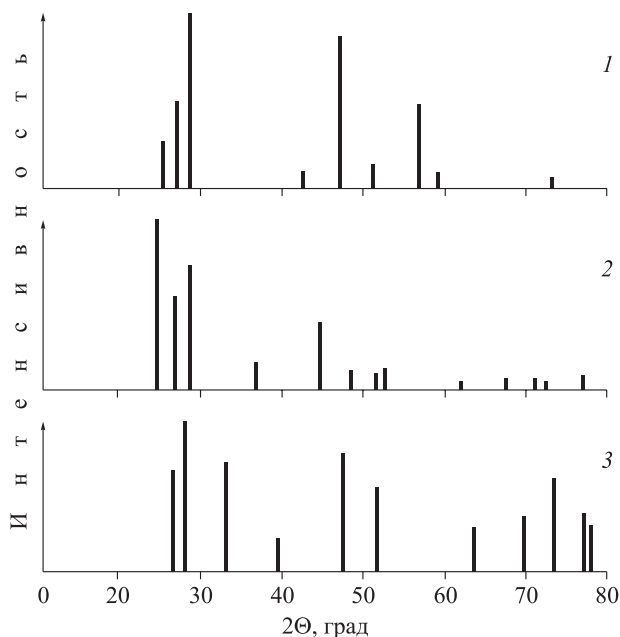


Рис. 2.1. Схемы рентгенограмм компонентов системы ZnS–CdS:

1 – CdS, 2 – $\text{ZnS}_{0.22}\text{CdS}_{0.78}$, 3 – ZnS.

Таблица 2.1

**Значения параметров кристаллических решеток (a , c),
межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r)
компонентов системы ZnS–CdS**

x (молярная доля CdS)	a , Å	c , Å	d_{hkl} , Å			ρ_r , г/см ³
			010	110	002	
0	$3,822 \pm 0,001$	$6,263 \pm 0,001$	3,165	1,923	1,243	4,086
0,20	$3,746 \pm 0,001$	$6,121 \pm 0,001$	3,234	1,897	3,323	4,772
0,62	$3,933 \pm 0,001$	$6,346 \pm 0,001$	—	1,967	3,348	5,297
0,78	$3,994 \pm 0,001$	$6,446 \pm 0,001$	3,268	2,014	3,223	5,002
0,94	$4,049 \pm 0,001$	$6,503 \pm 0,001$	—	2,025	3,252	5,094
1	$4,151 \pm 0,001$	$6,711 \pm 0,001$	3,348	2,057	1,792	4,843

Примечание. Тип кристаллической решетки – гексагональная.

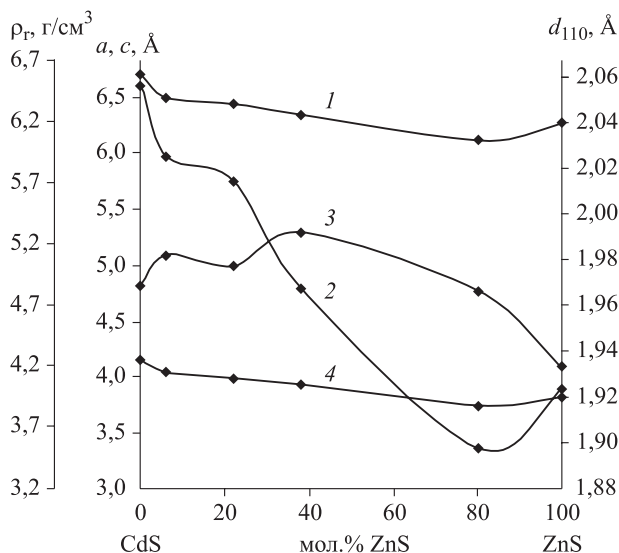


Рис. 2.2. Зависимости от состава значений параметров кристаллических решеток a (4), c (1), межплоскостного расстояния d_{110} (2), рентгеновской плотности ρ_r (3) компонентов системы ZnS–CdS.

В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, компоненты системы имеют преимущественно гексагональную структуру вюрцита.

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных линий указывает на полное завершение процесса синтеза и дополнительно – на образование твердых растворов.

УФ-спектроскопические исследования

Они выполнены в основном для определения важнейшей для полученных полупроводниковых материалов характеристики – ширины запрещенной зоны (ΔE). Ее определение основывается на изучении оптического поглощения полупроводников [106]. По УФ-спектрам рассчитывали значения коэффициента поглощения (α), применяя известное уравнение, справедливое при многократном прохождении излучения через образец:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha D} / (1 - R^2 e^{-2\alpha D})$$

(D – толщина образца; T – коэффициент пропускания; R – коэффициент отражения).

Расчеты α и α^2 проводили по специально составленной программе с использованием ЭВМ.

По полученным экспериментальным и расчетным данным строили графики зависимостей $T = f(\lambda)$, $\alpha^2 = f(h\nu)$. Экстраполируя линейный участок зависимости $\alpha^2 = f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$, находили ширину запрещенной зоны.

УФ-спектры и рассчитанные по ним значения ширины запрещенной зоны приведены на рис. 2.3, 2.4. Поскольку значения ΔE твердых растворов (как и сами твердые растворы) получены впервые, важна была надежность расчетов. О ней свидетельствует практическое совпадение рассчитанных значений ширины запрещенной зоны бинарных компонентов ZnS, CdS с литературными данными:

$$\Delta E_{\text{ZnS расч}} = 3,73 \text{ эВ (табличное значение 3,67–3,75 эВ);}$$

$$\Delta E_{\text{CdS расч}} = 2,43 \text{ эВ (табличное значение 2,40–2,53 эВ).}$$

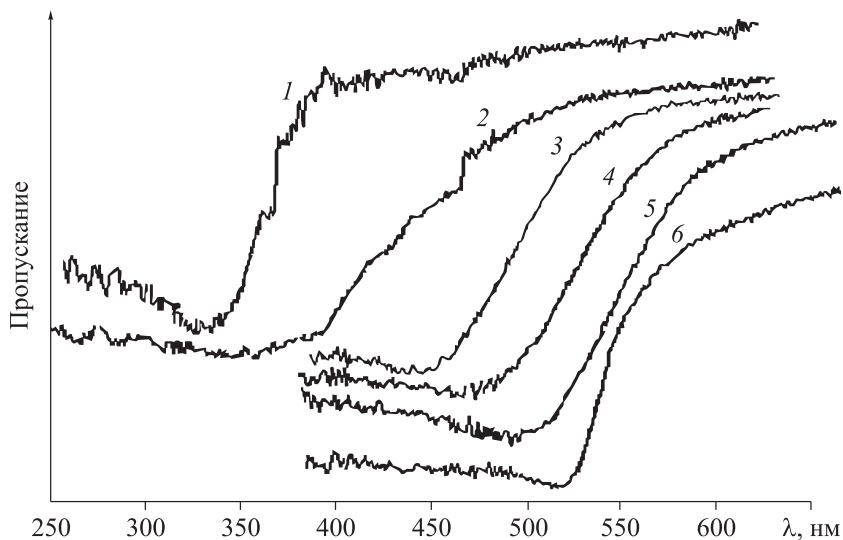


Рис. 2.3. УФ-спектры компонентов системы ZnS–CdS:

(1), $\text{ZnS}_{0,80}\text{CdS}_{0,20}$ (2), $\text{ZnS}_{0,34}\text{CdS}_{0,62}$ (3), $\text{ZnS}_{0,22}\text{CdS}_{0,78}$ (4),
 $\text{ZnS}_{0,06}\text{CdS}_{0,94}$ (5), CdS (6).

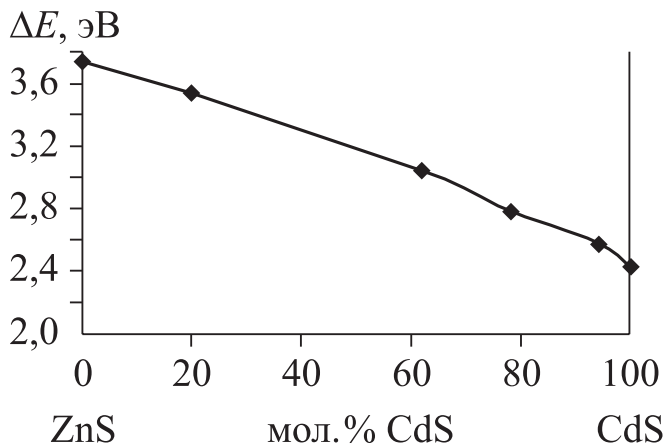


Рис. 2.4. Зависимость от состава значений ширины запрещенной зоны (ΔE) компонентов системы ZnS–CdS.

Как следует из рис. 2.3, отмечается определенная закономерность в расположении УФ-спектров с изменением состава системы ZnS-CdS : смещение основного пика и по интенсивности, и по относительному положению с увеличением содержания ZnS . Отсюда логично «ведет» себя и ширина запрещенной зоны (см. рис. 2.4). Она растет с увеличением содержания в твердых растворах $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ сульфида цинка и соответственно с увеличением доли ионной связи, разности электроотрицательностей. Отмеченная закономерность в изменении ΔE свидетельствует о преобладании (в данном случае) статистического фактора, в отличие от экстремальных закономерностей в изменении других свойств, заслуживающих отдельного обсуждения.

На основе электронно-микроскопических исследований (рис. 2.5–2.7) определены элементный состав бинарных компонентов и твердых растворов системы, структура их поверхностей, средний размер частиц, зависимость количества частиц определенного (среднего) размера от состава системы.

Элементный состав всех компонентов удовлетворительно согласуется с мольным составом, поверхности поликристаллически с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты из зерен различных размеров.

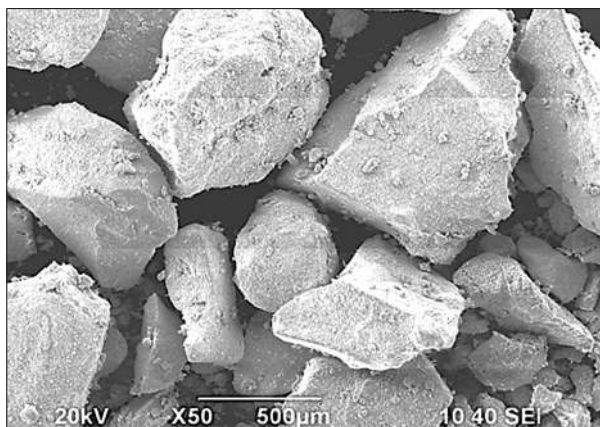


Рис. 2.5. SEM-изображение порошка CdS в режиме фазового контраста.

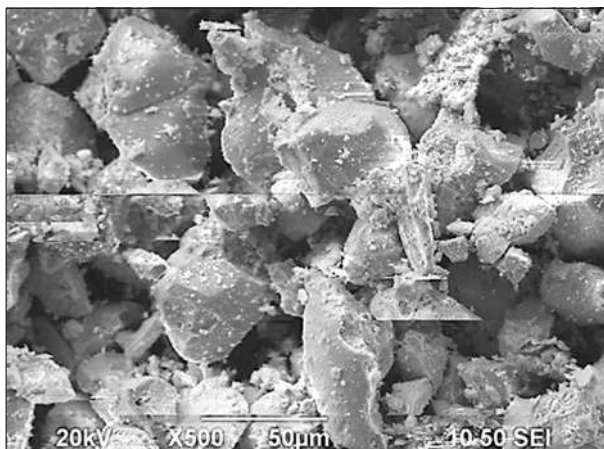


Рис. 2.6. SEM-изображение порошка твердого раствора $(\text{ZnS})_{0,22}(\text{CdS})_{0,78}$ в режиме фазового контраста.

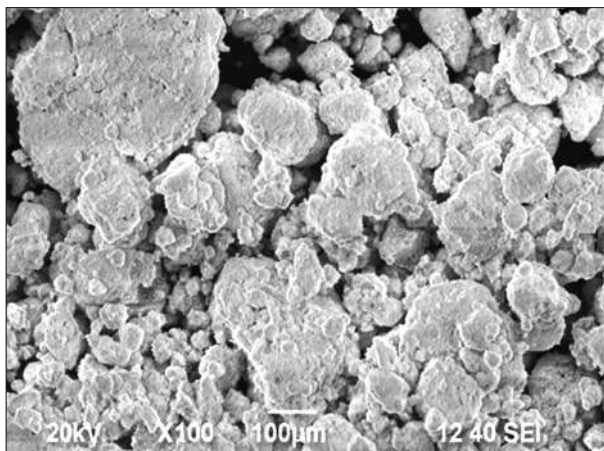


Рис. 2.7. SEM-изображение порошка ZnS в режиме фазового контраста.

Результаты электронно-микроскопических исследований подтвердили результаты микроскопических исследований: отмечаем практические совпадения в определении размера частиц, в зависимости количества частиц определенного (среднего) размера от состава системы.

2.1.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы ZnS–CdS

Кисотно-основные свойства поверхностей

Кисотно-основные свойства поверхностей и соответственно поверхностную активность компонентов системы ZnS–CdS изучали методами гидролитической адсорбции (определение водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности – $pH_{\text{изо}}$), неводного кондуктометрического титрования и механохимии [7, 10]. Такое комплексное исследование позволило оценить силу, концентрацию, природу активных центров исходных (экспонированной на воздухе) поверхностей.

При определении $pH_{\text{изо}}$ находили pH среды, в которой адсорбент-амфолит отщепляет равные (незначительные) количества ионов H^+ и OH^- . Роль адсорбентов-амфолитов выполняли полупроводники системы ZnS–CdS с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. В методе неводного кондуктометрического титрования измеряли электропроводность равновесной смеси (диспергированный адсорбент – полупроводник + растворитель (метилэтилкетон)) при добавлении титранта (этилата калия). На основе построенных дифференциальных кривых зависимости удельной электропроводности от объема титранта рассчитывали концентрацию кислотных центров (для отдельных пиков и общую) по формуле:

$$C = VN \cdot 1000/m$$

(V – объем этилата калия, пошедшего на титрование, мл; N – нормальная концентрация раствора этилата калия, г-экв./л; m – масса адсорбента, г).

Значения $pH_{\text{изо}}$, позволяющие судить о силе кислотных центров, в ряду $CdS \rightarrow (ZnS)_x(CdS)_{1-x} \rightarrow ZnS$ изменяются в пределах 6,40–6,86 (рис. 2.8), что отвечает слабокислой области и свидетельствует о некотором превалировании кислотных центров Лююиса. При такой характеристике поверхностей логично ожидать их повышенную адсорбционную активность по отношению к основным газам.

Согласно результатам неводного кондуктометрического титрования, на исходных (экспонированных на воздухе) поверх-

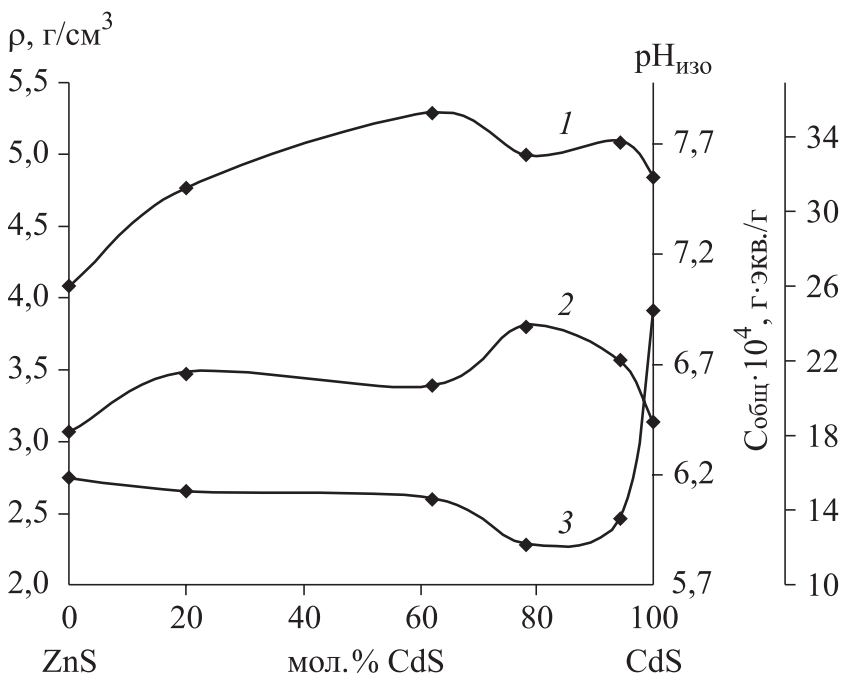


Рис. 2.8. Зависимости от состава значений рентгеновской плотности – ρ_r (1), $\text{pH}_{\text{изо}}$ электрического состояния поверхности – $\text{pH}_{\text{изо}}$ (2) и общей концентрации кислотных центров – $C_{\text{общ}}$ (3) компонентов системы ZnS–CdS.

ностях компонентов системы ZnS–CdS присутствуют различные типы кислотных центров: кривые $\Delta\sigma/\Delta V-V$ содержат три пика и более (рис. 2.9). Соответственно, можно говорить об образовании в твердых растворах катион-анионных комплексов, распределенных неравномерно [6]. Те есть определенному составу системы отвечают свои, различающиеся по силе кислотные центры.

Опираясь на ранее высказанные и неоднократно подтвержденные соображения (см., например, [7, 10, 12]), логично считать: в роли кислотных центров могут выступать координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), а также адсорбированные молекулы воды и группы OH^- (центры Бренстеда). В рассматриваемом случае, при значениях $\text{pH}_{\text{изо}} < 7$ преобладающий вклад в кислотно-основное состояние поверхностей должны вносить координационно-ненасыщенные атомы с различной ненасыщенно-

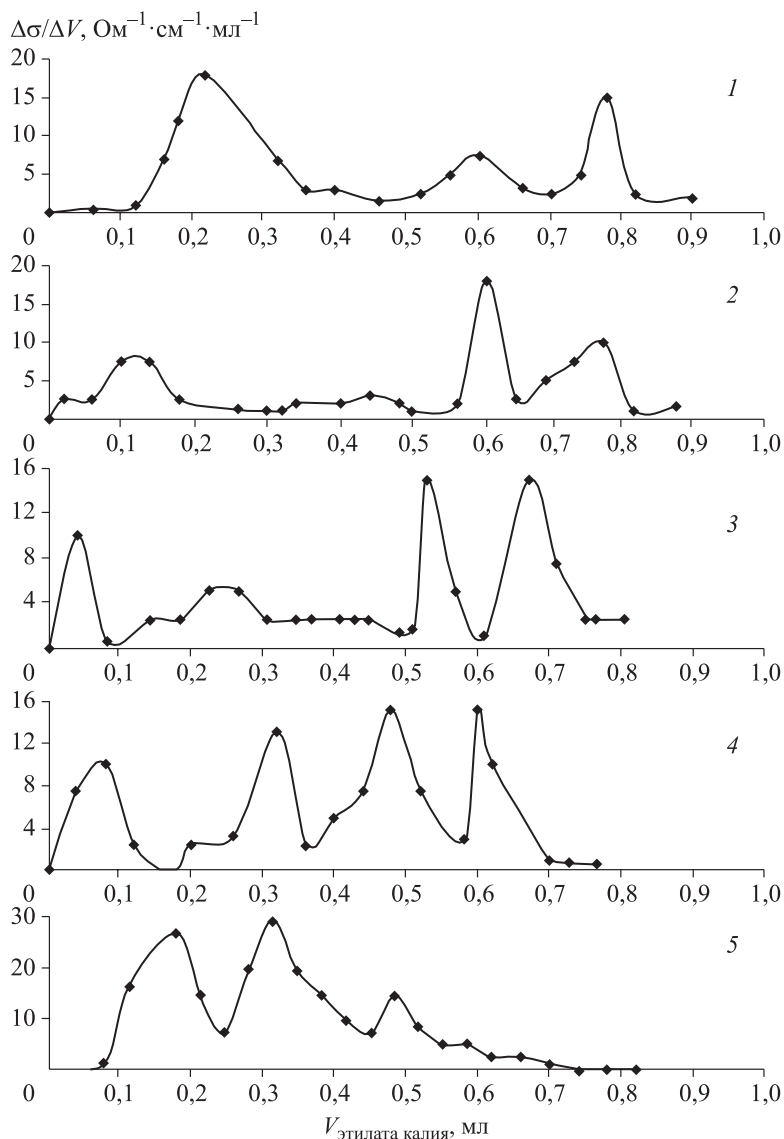


Рис. 2.9. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы ZnS–CdS, хранившихся на воздухе: CdS (1); $(\text{CdS})_{0.94}(\text{ZnS})_{0.06}$ (2); $(\text{CdS})_{0.62}(\text{ZnS})_{0.38}$ (3); $(\text{CdS})_{0.20}(\text{ZnS})_{0.80}$ (4); ZnS (5).

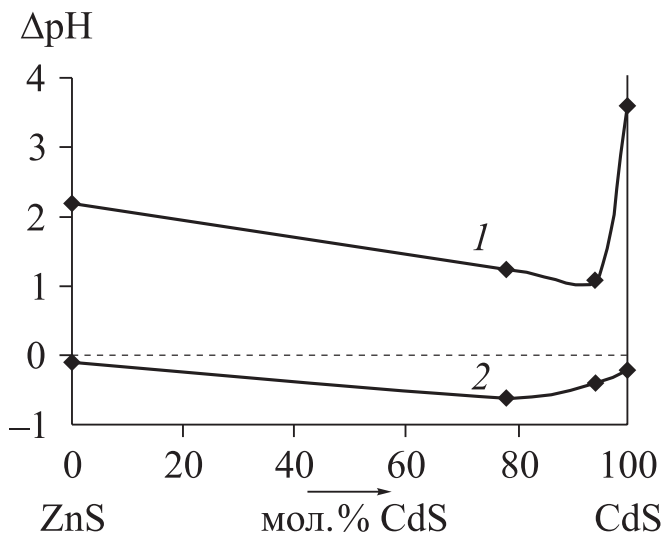


Рис. 2.10. Зависимости изменений pH изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы ZnS–CdS под воздействиями NH_3 (1) и CO (2), относительно $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхностей, обработанных в аргоне.

стью и соответственно различными эффективными зарядами ($q_{\text{эф}}$). Подтверждением могут служить установленные факты: образование донорно-акцепторных комплексов с их участием, например, $\text{NH}_3^{\delta+}-\text{A}^{\delta-}$ (доказано на основе ИК-спектров) [107] и характер воздействия основного газа (NH_3) на $\text{pH}_{\text{изо}}$ (наблюдается рост) (рис. 2.10, 2.11), смещение точки $\text{pH}_{\text{изо}}$ в направлении повышения кислотности с увеличением содержания CdS, корреляция между зависимостями $\text{pH}_{\text{изо}}$ –состав, относительная активность свежееобразованной поверхности–состав, $C_{\text{общ}}$ –состав ($C_{\text{общ}}$ – общая концентрация кислотных центров, рассчитанная по всем пикам дифференциальных кривых неводного кондуктометрического титрования) (см. рис. 2.8, 2.10–2.12). Они носят экстремальный характер. При этом кривая $C_{\text{общ}} = f(x_{\text{CdS}})$ является практически зеркальным отражением кривых $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdS}})$ и относительная активность свежееобразованной поверхности–состав: минимуму в первом случае отвечают максимумы во втором и третьем случаях (при одном и том же составе системы ZnS–CdS) (см. рис. 2.8, 2.12).

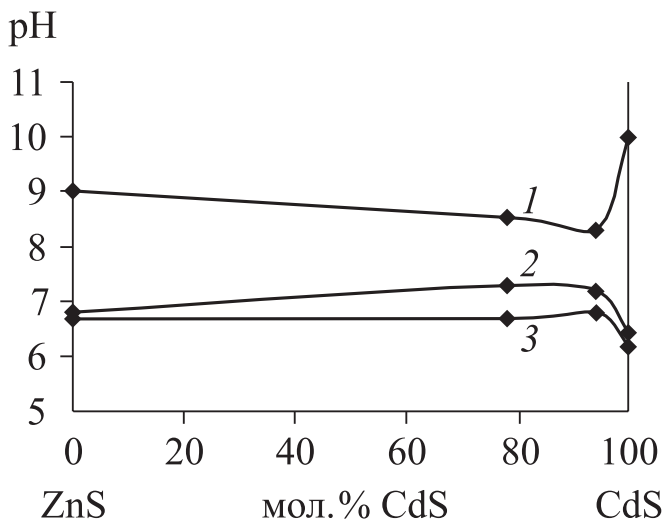


Рис. 2.11. Зависимости значений pH изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы ZnS–CdS, подвергнутых аргонной обработке (2) и воздействиям NH₃ (1) и CO (3).

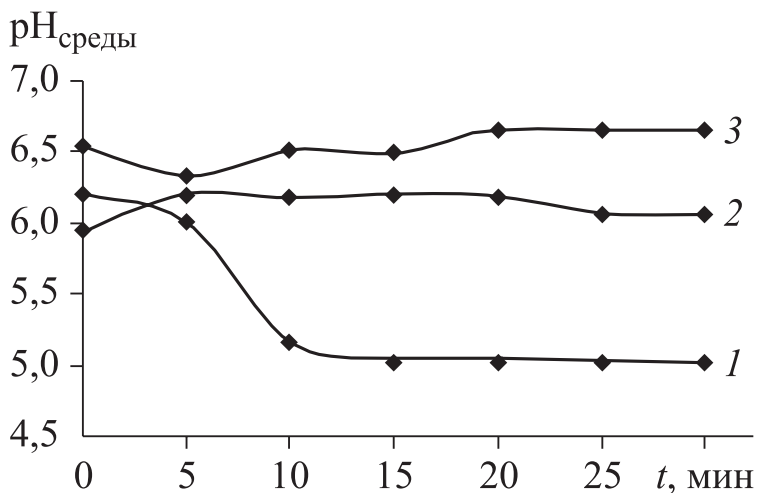


Рис. 2.12. Кинетические изотермы диспергирования в воде компонентов системы ZnS–CdS: 1 – CdS, 2 – ZnS, 3 – (ZnS)_{0.22}(CdS)_{0.78}.

Сам факт наличия экстремумов на указанных кривых можно объяснить влиянием неодинаковых конкурентных количественных соотношений между кислотными центрами Льюиса и Бренстеда [6]. Наличие же на них зеркально противоположных экстремумов дополнительно подтверждает определяющее в целом влияние на кислотность поверхностей координационно-ненасыщенных атомов. Действительно, при двух составах системы (20 и 78 мол.% CdS) снижение относительного вклада координационно-ненасыщенных атомов (скорее всего, за счет сложных внутренних процессов при формировании твердых растворов) сопровождается незамедлительным ростом $pH_{\text{изо}}$ (т. е. ростом вклада центров Бренстеда).

Здесь уместно обратить внимание и на зеркальную противоположность экстремумов на кривых $pH_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdS}})$ и $\rho_r = f(x_{\text{CdS}})$: соответственно минимум и максимум при 62 мол.% и максимум и минимум при 78 мол.% CdS (см. рис. 2.8). То есть наблюдается определенная связь между плотностью и относительным вкладом координационно-ненасыщенных атомов (центров Льюиса) в кислотность поверхностей ($pH_{\text{изо}}$) и $C_{\text{общ}}$.

При выяснении природы кислотно-основных центров *полезными оказались результаты механохимических исследований*, которые показали небольшое подщелачивание среды (воды) по истечении 7–10 мин диспергирования в ней крупнодисперсных порошков бинарных компонентов (ZnS, CdS) и твердого раствора $((\text{ZnS})_{0,22}(\text{CdS})_{0,78})$ (см. рис. 2.12).

Принимая во внимание предложенную нами ранее (см., например, в [7, 10, 12]) схему механизма протекающих при этом явлений, важно подчеркнуть «высвечивающуюся» роль поверхностных координационно-ненасыщенных атомов. Именно вследствие взаимодействия воды с координационно-ненасыщенными атомами (S), находящимися на вновь созданной поверхности, образуются кислоты H_2SO_4 , H_2SO_3 , которые в процессе механохимического воздействия переходят в раствор, отщепляя свои остатки (SO_4^{2-} , SO_3^{2-}). Гидролиз остатка слабой кислоты (SO_3^{2-}) и обуславливает подщелачивание среды.

Результаты исследований кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы ZnS–CdS *оказались полезными и в практическом плане.*

Таблица 2.2

Значения $pH_{\text{изо}}$ поверхностей компонентов системы ZnS–CdS, подвергнутых аргоновой обработке (а) и воздействиям NH_3 (б) и CO (в) при $T = 323\text{ K}$

Состав, мол. доли	а	б	в
ZnS	6,86	9,00	6,70
$ZnS_{0,22}CdS_{0,78}$	7,30	8,55	6,70
$ZnS_{0,06}CdS_{0,94}$	7,20	8,30	6,80
CdS	6,40	10,0	6,2

Так, учитывая, что по изменению $pH_{\text{изо}}$ в среде можно судить о степени, характере и механизме поверхностного с ней взаимодействия, была разработана методика, позволяющая комплексно определять $pH_{\text{изо}}$ поверхностей адсорбентов, экспонированных на воздухе, затем подвергнутых аргоновой обработке и далее воздействиям газов-адсорбатов (в частности, NH_3 , CO).

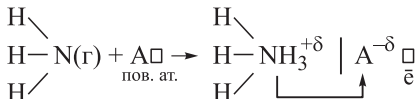
Как уже было сказано выше, согласно результатам определения pH изоэлектрического состояния исходных поверхностей полупроводников – компонентов изучаемой системы ZnS–CdS ($pH_{\text{изо}} < 7$), а также результатам более ранних параллельных исследований кислотно-основных и адсорбционных свойств алмазоподобных полупроводников [6, 7, 10], следует ожидать в рассматриваемом случае повышенную адсорбционную активность поверхностей по отношению к основным газам. Эти предположения подтверждают результаты исследований «поведения» $pH_{\text{изо}}$ поверхностей обозначенных компонентов-полупроводников, предварительно обработанных аргоном, при контактах с аммиаком и оксидом углерода (II) (см. табл. 2.2, рис. 2.10, 2.11).

Отмечаем: при контактах с NH_3 $pH_{\text{изо}}$ растет, т. е. кислотность поверхностей ослабевает; при контактах с оксидом углерода (II) $pH_{\text{изо}}$ падает, т. е. кислотность поверхностей усиливается, хотя и в меньшей степени, чем ослабевает под влиянием аммиака.

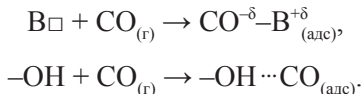
Отмеченные воздействия газов согласуются с механизмами их адсорбции [6, 7, 9].

Так, молекулы NH_3 ведут себя как основания, образуя донорно-акцепторные комплексы $NH_3^{+\delta}-A^{-\delta}$ за счет смещения электронных

участий СМ вакансий атомов В (З).



ГИВНЫХ И ВОДОРОДНЫХ СВЯЗИ.



при r_{11} из при воздействию СО .

CaS и ZnS $\Delta\rho_{\text{H}}^{\text{из30}}$ Z_2Z и $\Delta\rho_{\text{H}}^{\text{из30}}$ Z_2O соответственно).

из двух газоб-адсорбатов – к аммиаку.

$$\text{MCCN 1N11}_3 \left[\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \end{smallmatrix} \right].$$

Впервые (для заданных составов) получены новые материалы на основе системы ZnS–CdS. Преимущественно по результатам рентгенографических исследований они аттестованы как твердые растворы замещения с гексагональной структурой вюрцита.

Определены структурные и кристаллохимические характеристики, дополненные в результате электронно-микроскопических исследований.

Сняты УФ-спектры, по которым впервые определены значения ширины запрещенной зоны (ΔE) твердых растворов – важнейшей характеристики полупроводниковых материалов.

Изучены кислотно-основные свойства исходных и подвергнутых воздействиям газов (NH_3 , CO) поверхностей компонентов системы ZnS–CdS. Определены природа, сила, концентрация кислотных центров, особенности кислотно-основных взаимодействий, что важно не только для подтверждения и углубления предложенных механизмов атомно-молекулярных взаимодействий на алмазоподобных полупроводниках, но и для поиска новых, перспективных материалов.

Установлены закономерности в изменениях изученных объемных и поверхностных свойств с изменением состава системы ZnS–CdS. За исключением $\Delta E = f(x_{\text{CdS}})$, все они носят экстремальный характер, что в значительной степени обусловлено сложными внутренними процессами, сопровождающими образование твердых растворов.

Выявлена и обоснована связь между установленными закономерностями, позволяющая прогнозировать уже по объемным свойствам поверхностную активность новых материалов по отношению к газовым составляющим окружающей и технологических сред.

По разработанной методике, основанной на определении водородного показателя изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{изо}}$), оценены чувствительность и селективность поверхностей бинарных полупроводников (ZnS, CdS) и твердых растворов системы ZnS–CdS к газам различной электронной природы (NH_3 , CO). В результате предложены материалы оптимальных составов для сенсорной техники и, в частности, твердые растворы с наименьшими значениями $\text{pH}_{\text{изо}}$ – для изготовления сенсоров-датчиков на микропримеси основных газов (типа NH_3).

2.2. СИСТЕМА ZnS–CdSe

2.2.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы ZnS–CdSe

Твердые растворы $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 23,39$ мол.%) получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (ZnS , CdSe) в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах при температуре 1173 К [6]. Режим получения твердых растворов соответствовал специально разработанной программе температурного нагрева. Предварительно навески исходных бинарных соединений, отвечающие заданным мольным соотношениям, подвергали измельчению, механохимической активации. Продукты синтеза представляли собой компактные поликристаллические слитки на дне ампулы. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографического анализа, которые затем использовали для аттестации и определения структуры твердых растворов. Об образовании твердых растворов судили также по результатам ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 0,15406$ нм, $T = 293$ К), по методике большеугловых съемок [101–103], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye.

Расшифровку полученных рентгенограмм (дифрактограмм) выполняли с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2; уточнение параметров решетки – в программе TOPAS 3,0 (Bruker), по методу наименьших квадратов.

ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре инфракрасном Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО [7].

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, снабженном безазотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром [104].

Рентгенографические исследования

Согласно результатам рентгенографических исследований (рис. 2.13, 2.14, табл. 2.3), в системе ZnS–CdSe (при заданных составах) образуются твердые замещения: соответствующие линии

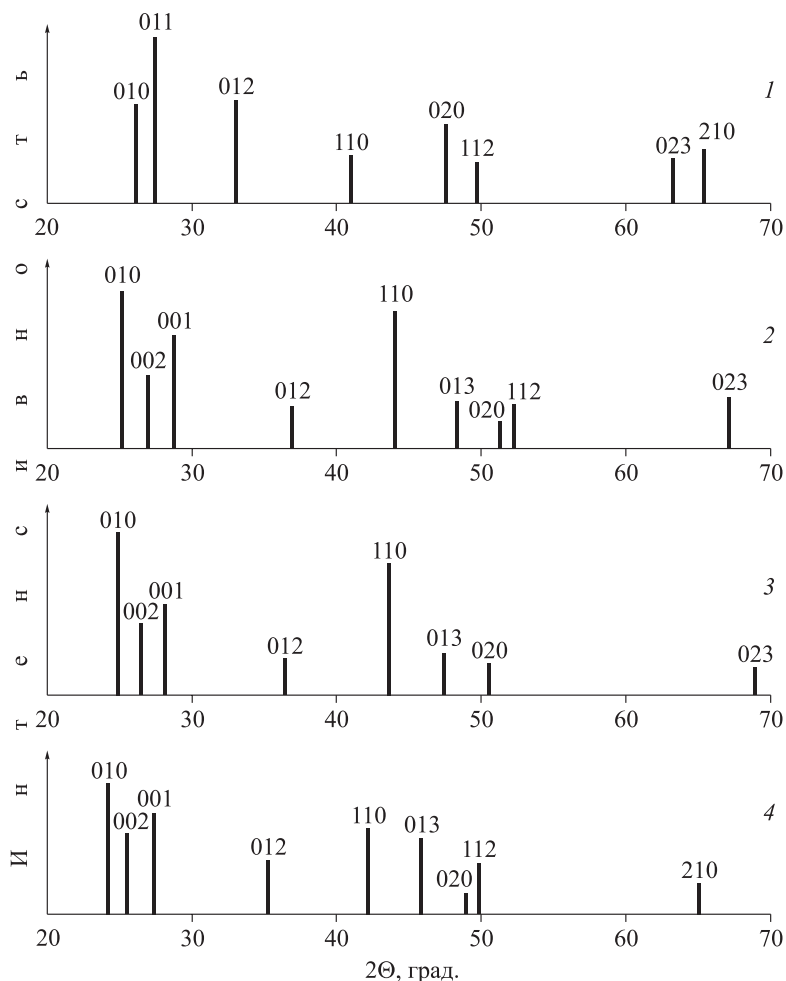


Рис. 2.13. Схемы рентгенограмм компонентов системы ZnS–CdSe:

1 – ZnS; 2 – $(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$; 3 – $(\text{ZnS})_{0,23}(\text{CdSe})_{0,77}$; 4 – CdSe.

на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе (см. рис. 2.13); зависимости значений параметров решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и плотности (ρ_r) от состава системы имеют плавный характер (см. рис. 2.14, табл. 2.3).

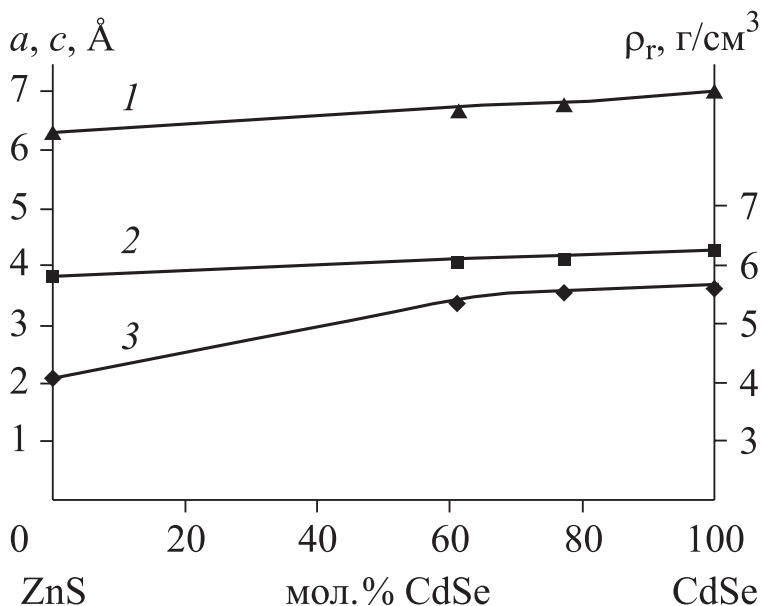


Рис. 2.14. Зависимости от состава значений параметров кристаллической решетки a (2), c (1) и рентгеновской плотности ρ_r (3) компонентов системы CdSe–ZnS со структурой вюрцита.

Таблица 2.3

Значения параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы ZnS–CdSe

x , мольная доля CdSe	a , Å	c , Å	d_{hkl} , Å			ρ_r , г/см ³
			010	110	210	
0	3,82155	6,26305	3,165	1,923	1,243	4,086
0,61	4,12083	6,72628	3,569	2,060	1,349	5,404
0,77	4,1621	6,8053	3,623	2,101	1,367	5,4761
1	4,30063	7,01316	3,724	2,150	1,408	5,652

Примечание. Тип кристаллической решетки – гексагональная.

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных линий позволяет говорить о полном завершении процесса синтеза и дополнительно – об образовании твердых растворов.

В соответствии с положением и распределением по интенсивностям основных линий, компоненты системы имеют преимущественно гексагональную структуру вюрцита.

ИК-спектроскопические исследования (рис. 2.15) позволили определить химический состав исходной (реальной) поверхности компонентов системы ZnS–CdSe, а также установить определенные закономерности в изменении относительного положения и интенсивности основных ИК-полос поглощения с изменением состава.

Химический состав поверхности, как и на других алмазоподобных полупроводниках [6, 7, 10], представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды, гидроксильными группами, углеродсодержащими соединениями и продуктами окисления поверхностных атомов.

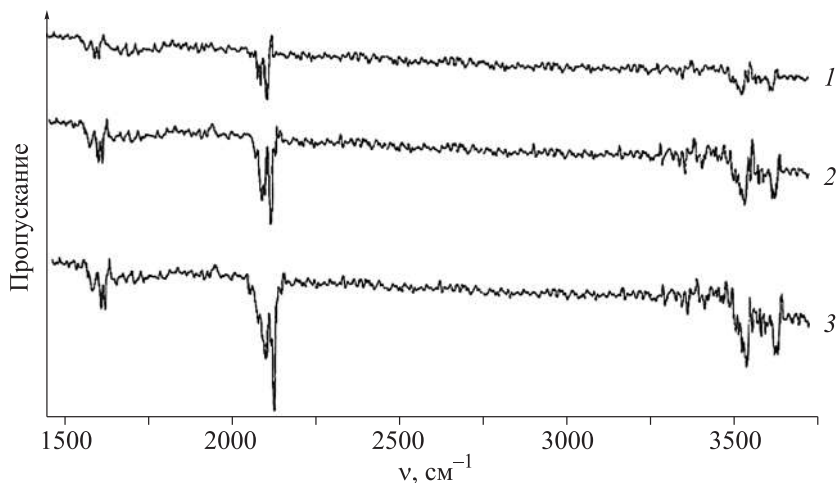


Рис. 2.15. ИК-спектры поверхностей компонентов системы ZnS–CdSe:

1 – ZnS; 2 – CdSe; 3 – $(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$.

Что касается *закономерностей* изменения относительного положения и интенсивности ИК-полос с изменением состава системы, то они наиболее наглядно проявляются на примере полос валентных колебаний адсорбированных молекул CO_2 и H_2O (см. рис. 2.15). Такой факт дополнительно, наряду с другой информацией, подтверждает образование в системе ZnS – CdSe твердых растворов замещения и может быть использован при ориентировочной оценке кислотно-основных свойств и подборе эффективных материалов и адсорбентов.

Благодаря *электронно-микроскопическим исследованиям* (рис. 2.16–2.18), удалось установить распределение каждого бинарного компонента системы между объемом и поверхностью кристаллических зерен другого бинарного компонента, взятого в избытке, элементный состав твердых растворов и бинарных компонентов, структуру их поверхностей.

Элементный состав всех компонентов находится в удовлетворительном согласии с мольным составом, поверхности имеют поликристаллическую структуру с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты, объединяющие зерна различных размеров.

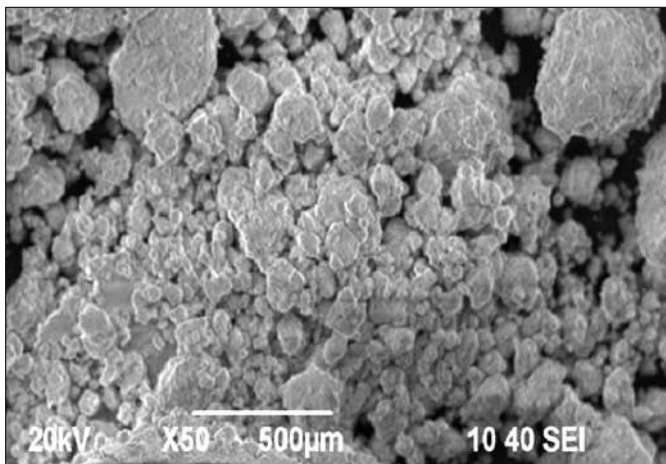


Рис. 2.16. SEM-изображение порошка ZnS в режиме фазового контраста.

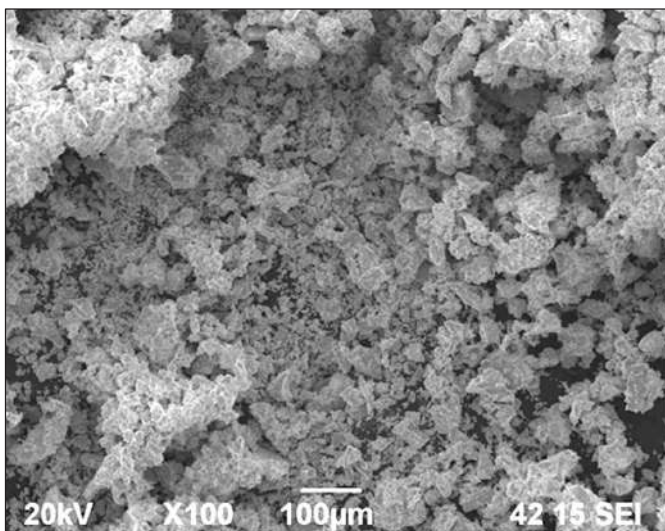


Рис. 2.17. SEM-изображение порошка твердого раствора $(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$ в режиме фазового контраста.

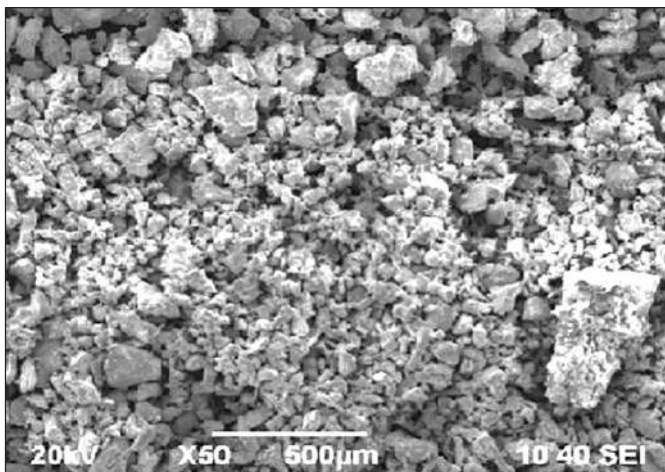


Рис. 2.18. SEM-изображение порошка CdSe в режиме фазового контраста.

2.2.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы ZnS–CdSe

Кисотно-основные свойства поверхностей

Кисотно-основные свойства поверхностей исследовали методами гидролитической адсорбции (определение водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности – $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования и ИК-спектроскопии МНПВО [6, 7, 108].

При исследовании кислотно-основных свойств поверхностей обратили на себя внимание следующие факты: значения pH изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{изо}}$) исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей отвечают слабокислой области и соответственно свидетельствуют о превалировании на них кислотных центров Льюиса ($\text{pH}_{\text{изо}}$ изменяется в пределах 6,35–6,84) (рис. 2.19).

При этом сульфид цинка обладает более кислой поверхностью, по сравнению с селенидом кадмия, что, скорее всего, связано с электронной структурой металлоидных составляющих этих соединений и не могло не повлиять на кислотность поверхностей твердых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$.

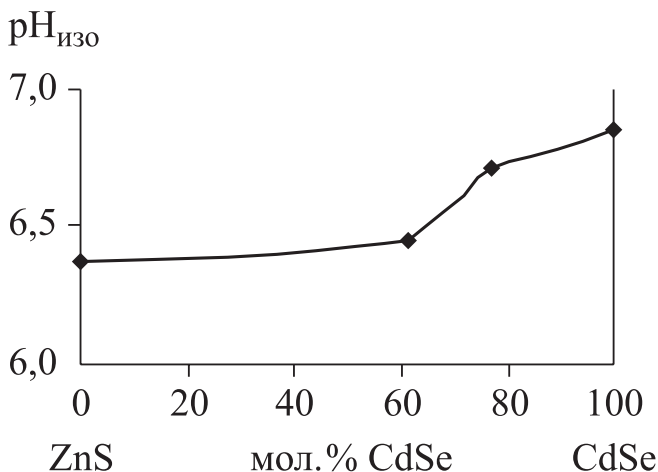


Рис. 2.19. Зависимость от состава $\text{pH}_{\text{изо}}$ электрического состояния поверхностей компонентов системы ZnS–CdSe.

Целесообразно напомнить, что по результатам ранее выполненных параллельных исследований кислотно-основных и адсорбционных свойств алмазоподобных полупроводников (см., например, [6, 13, 108]), поверхности, обладающие наибольшей кислотностью, проявляют наибольшую адсорбционную активность по отношению к основным газам, а обладающие наибольшей основностью – к кислотным газам.

Применительно к компонентам рассматриваемой системы ZnS–CdSe, обладающим слабокислыми поверхностями, логично ожидать их повышенную адсорбционную активность по отношению к основным газам.

В роли кислотных центров, согласно результатам механохимических исследований и неводного кондуктометрического титрования [6, 7, 109], выступают в основном координационно-ненасыщенные поверхностные атомы.

При подробном анализе результатов выполненных исследований были *выявлены определенные закономерности*. А именно, компоненты системы, обладающие большей кислотностью поверхности (меньшим $pH_{изо}$), характеризуются наибольшей шириной запрепещенной зоны (ΔE), соответственно большей долей ионной связи. Здесь сказывается уже отмеченное выше влияние на кислотно-основные свойства поверхности металлоидных составляющих (Se, S).

О зависимости кислотно-основных свойств поверхности от состава и соответственно от вклада той или иной металлоидной составляющей косвенно свидетельствует и изменение относительного положения и интенсивности основных полос в ИК-спектрах (см. рис. 2.15).

Отмеченные закономерности, определенная взаимосвязь между кислотно-основными и объемными физико-химическими свойствами компонентов изученной системы, как и факт их повышенной адсорбционной активности по отношению к основным газам, использованы для нахождения наиболее активных адсорбентов – материалов первичных преобразователей сенсоров-датчиков на микропримеси соответствующих газов.

* * *

С учетом физико-химических свойств бинарных соединений ZnS, CdSe разработана методика и получены твердые растворы системы ZnS–CdSe. По результатам рентгенографических исследова-

дований они аттестованы как твердые растворы замещения с гексагональной структурой вюрцита.

На основе ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований определены соответственно химический состав и структура поверхностей компонентов системы.

Согласно результатам исследований кислотно-основных свойств, поверхности компонентов системы, экспонированных на воздухе, имеют слабокислый характер и могут быть наиболее активными по отношению к основным газам.

Установлены определенная взаимосвязь между кислотно-основными и объемными физико-химическими свойствами компонентов системы ZnS–CdSe и при этом влияние элементных составляющих (Se, S), что важно для прогнозирования новых эффективных материалов сенсорной техники.

2.3. СИСТЕМА ZnS–ZnTe

2.3.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы ZnS–ZnTe

Для получения *твердых растворов* $(\text{ZnS})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ использован метод изотермической диффузии, модернизированный применительно к изучаемой системе ZnS–ZnTe с учетом объемных физико-химических свойств исходных бинарных соединений (ZnS, ZnTe). Синтез выполняли в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах при температуре 1173 К [6], с использованием специально разработанной программы температурного нагрева. Для оптимизации синтеза навески исходных бинарных соединений с заданными мольными соотношениями предварительно подвергали механохимической активации. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографического анализа, используемым затем для аттестации и определения структуры твердых растворов, с дополнением результатов микроскопических исследований.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker», (Германия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 0,15406$ нм, $T = 293$ К) по методике большеугловых съемок [101–103], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye. Расшифровку полученных рентгенограмм (диф-

рактограмм) выполняли, используя базу данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2, уточнение параметров решетки – в программе TOPAS 3,0 (Bruker), по методу наименьших квадратов.

Микроскопические исследования, нацеленные на определение размеров частиц, структуры поверхностей компонентов обозначенной системы, осуществляли на приборах КН 8700 (Компания Нилох, Япония) и Микромед «Полар 3» с разрешающей способностью до 7000 [110].

Прежде всего, обратимся к результатам *рентгенографических исследований* (рис. 2.20). Отмечаем: на рентгенограммах линии, соответствующие образующимся твердым растворам замещения,

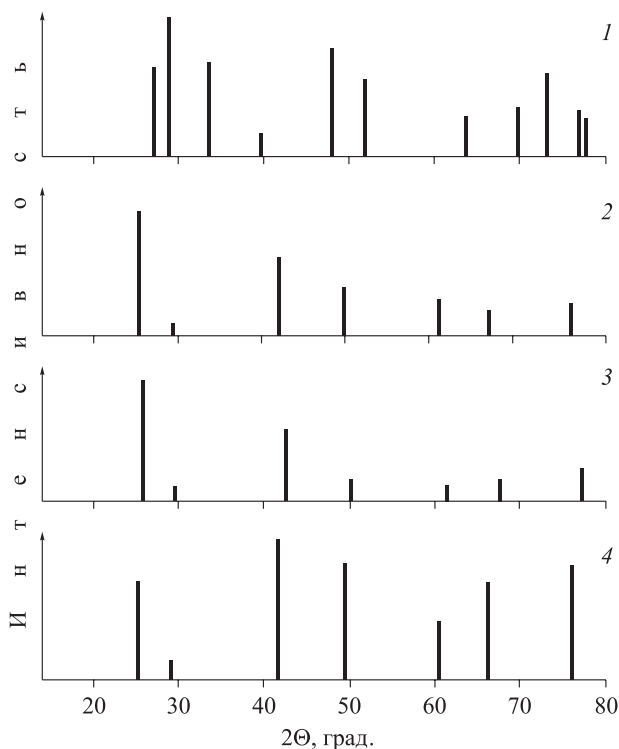


Рис. 2.20. Схемы рентгенограмм компонентов системы ZnS–ZnTe:

1 – ZnS; 2 – $(\text{ZnS})_{0.05}(\text{ZnTe})_{0.95}$; 3 – $(\text{ZnS})_{0.09}(\text{ZnTe})_{0.91}$; 4 – ZnTe.

сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе; отсутствуют дополнительные линии, отвечающие непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытость основных линий, что свидетельствует о полном завершении процесса синтеза и дополнительно – об образовании твердых растворов.

Положение и распределение по интенсивностям основных линий позволяют говорить о кубической структуре сфалерита и бинарных компонентов, и твердых растворов.

Рассчитанные на основе рентгенограмм значения параметра кристаллической решетки (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), плотности (ρ_r) изменяются с изменением состава плавно, практически подчиняясь закону Вегарда (табл. 2.4, рис. 2.21). Эти зависимости, однозначно доказывающие образование в изучаемой системе твердых растворов замещения, как и результаты микроскопических исследований, оказались весьма полезными при анализе результатов исследований кислотно-основных свойств поверхности и, прежде всего, для обоснования природы активных (кислотно-основных) центров.

Согласно микроскопическим исследованиям (рис. 2.22–2.24), поверхности компонентов системы ZnS–ZnTe поликристаллически, средние размеры частиц укладываются в пределах 1–8 мкм, зависимость числа наиболее представленных частиц (среднего размера) в интервале 2–3 мкм (n_{cp}) от состава имеет экстремальный характер, с максимумом, приходящимся на твердый раствор $(ZnS)_{0,05}(ZnTe)_{0,95}$ (см. рис. 2.22–2.25).

Таблица 2.4

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

Состав, мол. доля ZnTe	a , Å	d_{hkl} , Å			ρ_r , г/см ³
		111	022	311	
0	$6,103 \pm 0,001$	3,524	2,158	1,840	5,668
0,05	$6,066 \pm 0,001$	3,502	2,145	1,830	5,522
0,09	$6,060 \pm 0,001$	3,498	2,142	1,826	5,512
1	$5,411 \pm 0,001$	3,124	1,913	1,631	4,066

Примечание. Тип кристаллической решетки – сфалерит.

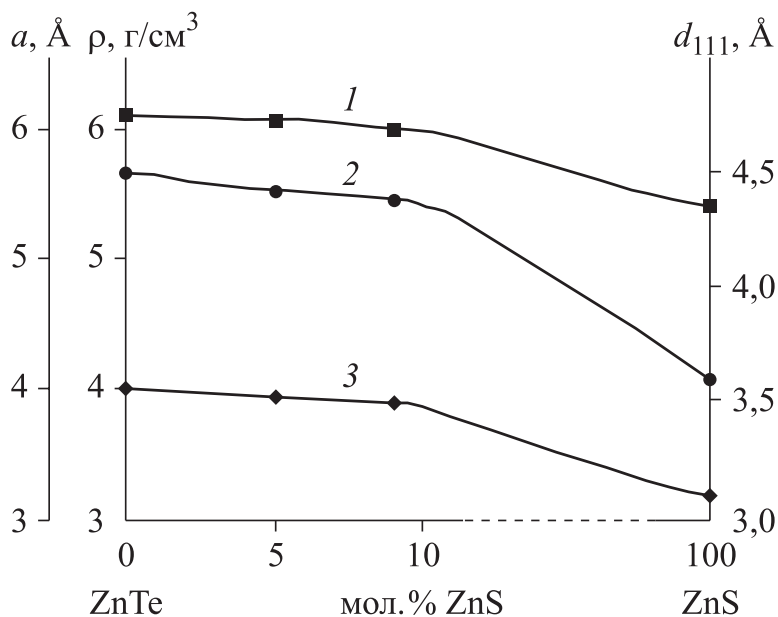


Рис. 2.21. Зависимости от состава значений параметра кристаллической решетки a (1), рентгеновской плотности ρ_r (2) и межплоскостного расстояния d_{111} (3) компонентов системы ZnS–ZnTe.

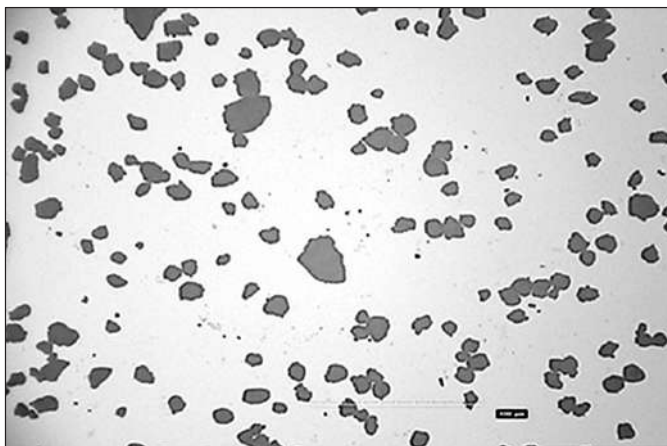


Рис. 2.22. Микроскопическое изображение порошка ZnS.

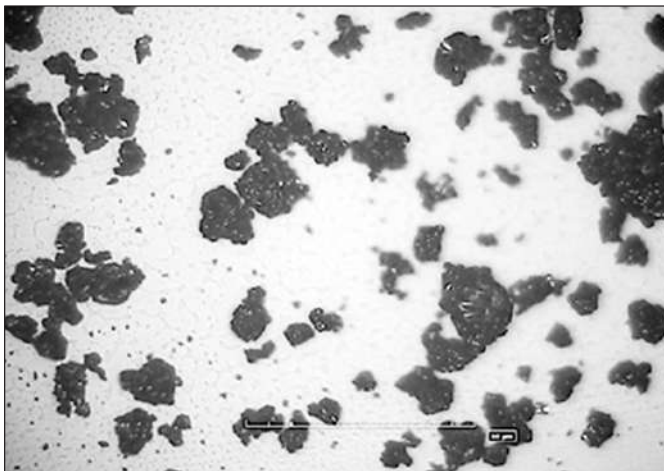


Рис. 2.23. Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(\text{ZnS})_{0,05}(\text{ZnTe})_{0,95}$.

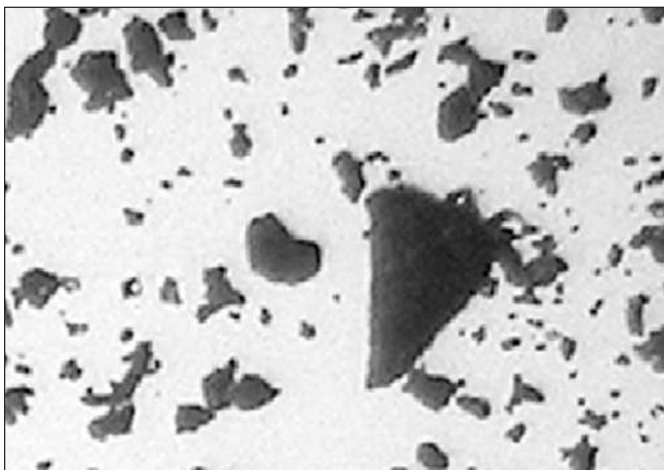


Рис. 2.24. Микроскопическое изображение порошка ZnTe .

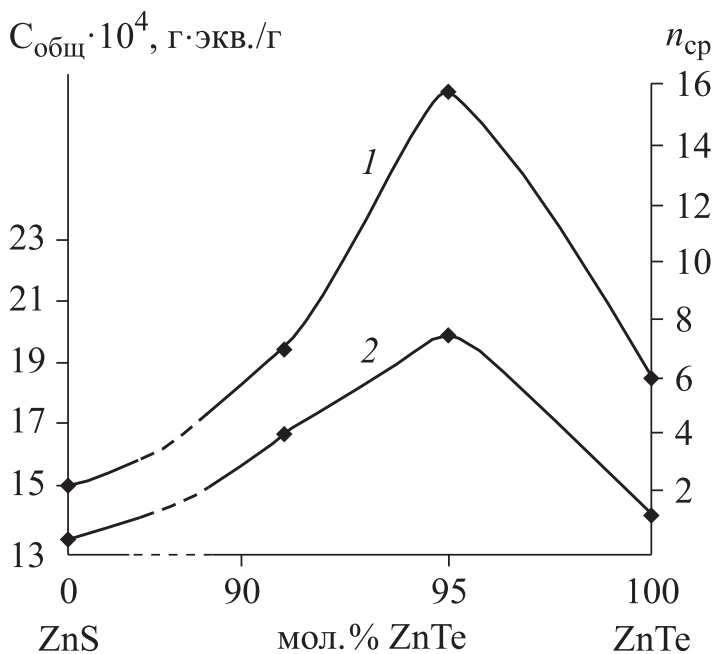


Рис. 2.25. Зависимости от состава компонентов системы ZnS–ZnTe числа частиц среднего размера (n_{cp}) в интервале 2–3 мкм (1) и общей концентрации кислотных центров ($C_{общ}$) (2).

2.3.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы ZnS–ZnTe

Кисотно-основные свойства поверхностей

Основные результаты исследований кислотно-основных свойств поверхностей, включающих определение pH изоэлектрического состояния – $pH_{изо}$, неводное кондуктометрическое титрование, механохимические [7, 12, 13, 111], представлены на рис. 2.26–2.28.

Значения pH изоэлектрического состояния исходных поверхностей (экспонированных на воздухе) в ряду $ZnS \rightarrow (ZnS)_x(ZnTe)_{1-x} \rightarrow ZnTe$ составляют 6,35–7,10, т. е. отвечают слабокислой области, переходящей в случае ZnTe в слабощелоч-

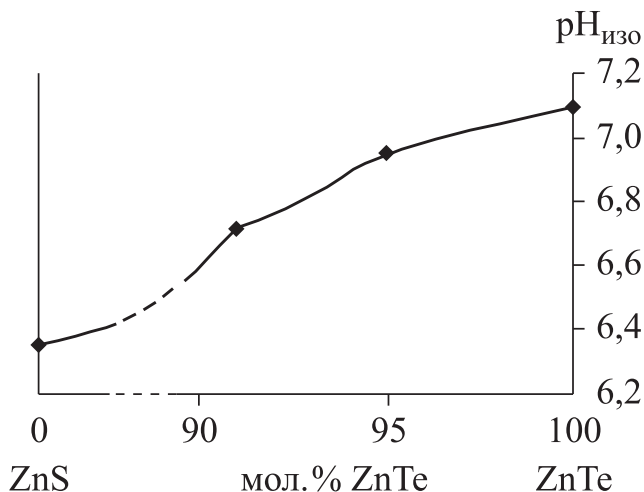


Рис. 2.26. Зависимость от состава pH изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы $ZnS-ZnTe$.

ную. По сравнению с теллуридом цинка, сульфид цинка обладает кислой поверхностью. Здесь сказывается влияние электронной структуры металлоидных составляющих этих соединений (Te, S), отразившееся и на кислотности поверхности их твердых растворов (см. рис. 2.26).

Исходя из накопленного опыта по исследованию кислотно-основных и адсорбционных свойств алмазоподобных полупроводников [6, 7, 10, 12] и учитывая преимущественно слабокислый характер поверхностей компонентов исследуемой системы, можно говорить об их ожидаемой повышенной адсорбционной активности по отношению к основным газам, а значит, – о возможности использования в качестве материалов соответствующих сенсоров-датчиков.

На основе результатов неводного кондуктометрического титрования (см. рис. 2.27) подтверждена природа, определена общая концентрация кислотных центров ($C_{общ}$) на поверхностях компонентов системы $ZnS-ZnTe$, контактировавших с атмосферой воздуха, установлена зависимость $C_{общ}$ от состава (см. рис. 2.25).

Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования содержат, в зависимости от состава, три и четыре пика

$\Delta\sigma/\Delta V$, мСм/м

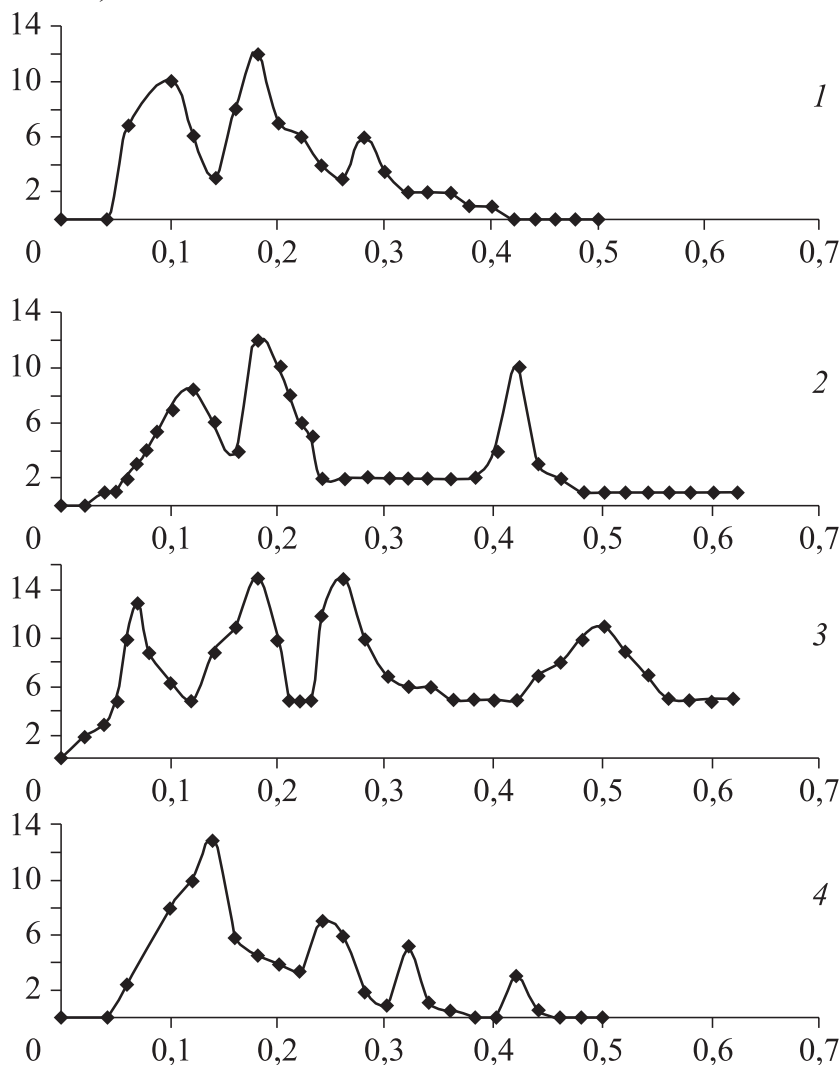


Рис. 2.27. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования эвакуированных на воздухе компонентов системы ZnS–ZnTe (1 – ZnS; 2 – $(\text{ZnS})_{0,09}(\text{ZnTe})_{0,91}$; 3 – $(\text{ZnS})_{0,05}(\text{ZnTe})_{0,95}$; 4 – ZnTe), свидетельствующие о наличии на их поверхностях различных типов и с различной концентрацией кислотных центров.

(см. рис. 2.27). Это означает наличие на поверхностях различно функционирующих кислотных центров и подтверждает образование в твердых растворах катион-анионных комплексов, распределенных неравномерно [6, 7]. Другими словами, определенным составам системы соответствуют свои, различающиеся по силе кислотные центры.

Как неоднократно отмечалось (см., например, в [6, 7, 10]), ответственными за кислотные центры на алмазоподобных полупроводниках могут выступать координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), адсорбированные молекулы воды и гидроксильные группы OH^- (центры Бренстеда). В данном случае, при значениях $\text{pH}_{\text{изо}}$, незначительно и только на ZnTe выходящих за пределы 7,0 ($\text{pH}_{\text{изоZnTe}} = 7,1$), логично говорить о преобладающей ответственности за кислотные центры в неодинаковой степени координационно-ненасыщенных поверхностных атомов (центров Льюиса).

Общая концентрация кислотных центров ($C_{\text{общ}}$), рассчитанная по всем пикам дифференциальных кривых неводного кондуктометрического титрования (см. рис. 2.27), с изменением состава компонентов системы ZnS-ZnTe изменяется экстремально: максимум приходится на твердый раствор $(\text{ZnS})_{0,05}(\text{ZnTe})_{0,95}$ (см. рис. 2.25), который потенциально можно считать активным адсорбентом по отношению к основным газам.

Уместно заметить, что с зависимостью $C_{\text{общ}}$ —состав коррелирует зависимость $n_{\text{ср}}$ —состав ($n_{\text{ср}}$ — число частиц среднего размера в интервале 2–3 мкм) (см. рис. 2.25), что подтверждает преобладающую ответственность за кислотные центры координационно-ненасыщенных атомов.

Действительно, с увеличением числа частиц определенного (указанного) размера в компонентах системы возрастают концентрация и общая координационная ненасыщенность поверхностных атомов, их роль как активных (льюисовских) центров, и, соответственно, должна возрастать кислотность поверхностей.

Изложенные обоснования природы активных центров, ответственных за кислотность поверхностей, подкрепляются *результатами механохимических исследований*, представленных кинетическими изотермами диспергирования в воде компонентов системы ZnS-ZnTe (рис. 2.28). Отмечаем наблюдаемое при этом преимущественное подщелачивание среды с некоторым отклонением для ZnS после 10–15 мин диспергирования.

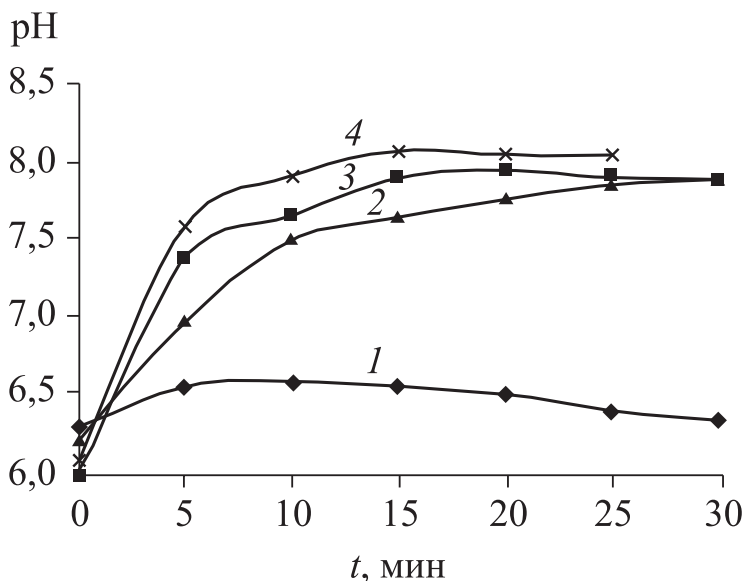


Рис. 2.28. Кинетические изотермы изменения pH среды в процессе диспергирования в воде компонентов системы ZnS–ZnTe:
1 – ZnS; 2 – (ZnS)_{0,09}(ZnTe)_{0,91}; 3 – ZnTe; 4 – (ZnS)_{0,05}(ZnTe)_{0,95}.

Для объяснения наблюдаемого явления (роста pH среды) воспользуемся соображениями, высказанными в [10, 12]. В согласии с таковыми, в данном случае при диспергировании ZnS, (ZnS)_x(ZnTe)_{1-x}, ZnTe в воде возможно образование на вновь созданной поверхности с участием координационно-ненасыщенных атомов (Te, S) кислот поверхностного происхождения H₂TeO₄, H₂SO₄, H₂SO₃. Под влиянием механохимического воздействия они переходят в раствор с отщеплением своих остатков: SO₄²⁻, SO₃²⁻, TeO₄²⁻. Гидролиз остатков слабой кислоты (SO₃²⁻) обуславливает подщелачивание среды.

Здесь заслуживает внимания не только внешний вид кинетических кривых диспергирования, свидетельствующий о преимущественном росте pH среды, но и их относительное положение (см. рис. 2.28). Оно указывает на повышенную активность к среде (воде) вновь созданной в результате диспергирования поверхности твердого раствора (ZnS)_{0,05}(ZnTe)_{0,95}, уже зарекомендовавшего себя

лидером по общей концентрации кислотных центров и числу частиц определенного размера ($n_{\text{ср}}$).

Таким образом, при детальном анализе результатов выполненных физико-химических исследований новой полупроводниковой системы ZnS-ZnTe **были выявлены определенные закономерности** в изменении и объемных, и поверхностных свойств, а также взаимосвязь между этими закономерностями.

Так, с изменением состава компонентов системы наблюдаем:

- практически линейное изменение значений параметра кристаллической решетки (a), рентгеновской плотности (ρ_r), межплоскостного расстояния (d_{111}) (см. рис. 2.21) и плавное изменение pH изoeлектрического состояния исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей (см. рис. 2.26);

- экстремальное изменение числа частиц определенного размера ($n_{\text{ср}}$) и экстремальное изменение общей концентрации кислотных центров ($C_{\text{общ}}$) с максимумами при одном и том же составе – $(\text{ZnS})_{0,05}(\text{ZnTe})_{0,95}$. Этому составу отвечает и наибольшая активность к среде (воде) свежееобразованной поверхности при механохимическом диспергировании.

Глубинная причина таких взаимосвязанных закономерностей заложена в природе активных (кислотно-основных) центров, ответственными за которые выступают преимущественно поверхностные координационно-ненасыщенные атомы. А именно, с изменением состава изменяются объемные характеристики и, в частности, такие как плотность, число частиц определенного размера, а вследствие этого изменяются число, координационная ненасыщенность поверхностных атомов и соответственно изменяются кислотно-основные характеристики (сила, общая концентрация кислотных центров).

Описанные здесь факты, закономерности, их толкования важны не только для подтверждения ранее предложенных механизмов атомно-молекулярных взаимодействий (кислотно-основных, адсорбционных, каталитических), но и для поиска новых перспективных материалов высокочувствительных, селективных сенсоров-датчиков экологического и медицинского назначения без проведения прямых, трудоемких адсорбционных исследований.

Глава III

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ CdS–ZnB^{VI}

3.1. СИСТЕМА CdS–ZnSe

3.1.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdS–ZnSe

Твердые растворы $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ ($x = 51; 45; 3$ мол.%) получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (CdS, ZnSe) в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах, при температуре, превышающей температуру плавления более легкоплавкого соединения (CdS), по специальной программе температурного нагрева [1, 10].

Об образовании твердых растворов, их структуре судили по результатам рентгенографических и косвенно – по результатам УФ-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований. Критериями образования твердых растворов служили относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на рентгенограммах бинарных соединений и твердых растворов, относительное положение и распределение по интенсивностям основных полос в ИК-, УФ-спектрах, зависимости от состава значений параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), плотности (ρ).

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометрах Дрон-3, в $\text{CuK}_{\alpha\beta}$ -излучении ($\lambda = 0,154178$ и $0,139217$ нм) и Advance D8 фирмы «Bruker» (Германия), в CuK_{α} -излучении ($\lambda = 0,154056$ нм), по методике большеугловых съемок [102, 103], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye, *УФ-спектроскопические* – на спектрофотометрах UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения ISR-240 AI

и SPECORD-40, в диапазоне 190–900 нм [112], электронно-микроскопические – на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, оборудованном беззотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром [104].

Основные результаты рентгенографических исследований приведены на рис. 3.1, 3.2 и в табл. 3.1.

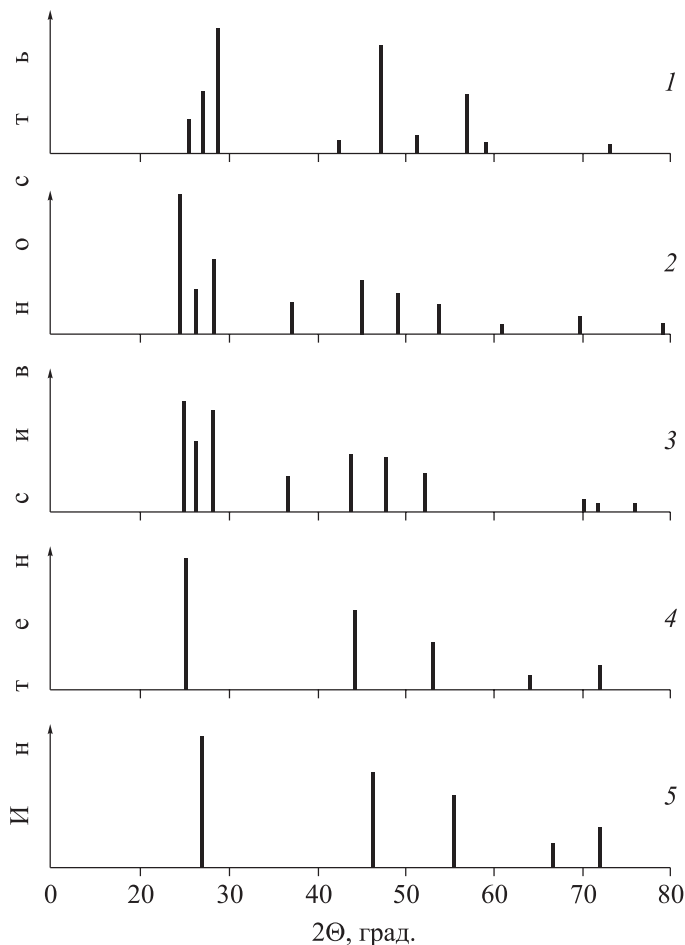


Рис. 3.1. Схемы рентгенограмм компонентов системы CdS–ZnSe:
1 – CdS; 2 – $\text{CdS}_{0.51}\text{ZnSe}_{0.49}$; 3 – $\text{CdS}_{0.45}\text{ZnSe}_{0.55}$; 4 – $\text{CdS}_{0.03}\text{ZnSe}_{0.97}$; 5 – ZnSe.

Таблица 3.1

Значения параметров кристаллических решеток (a , c),
межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r)
компонентов системы CdS–ZnSe

x , мольная доля ZnSe	Тип кристал- лической решетки	a , Å	c , Å	d_{hkl} , Å			ρ_r , г/см ³
				010	110	022	
0	Гексаго- нальная	$4,151 \pm 0,001$	$6,711 \pm 0,001$	3,442	2,068	1,657	4,843
0,49	Гексаго- нальная	$4,063 \pm 0,001$	$6,635 \pm 0,001$	3,419	2,031	1,554	5,052
0,55	Гексаго- нальная	$4,044 \pm 0,001$	$6,611 \pm 0,001$	3,402	2,022	1,547	5,121
0,97	Сфалерит	$5,432 \pm 0,001$	–	–	2,006	1,419	5,421
1	Сфалерит	$5,411 \pm 0,001$	–	–	1,963	1,398	5,28

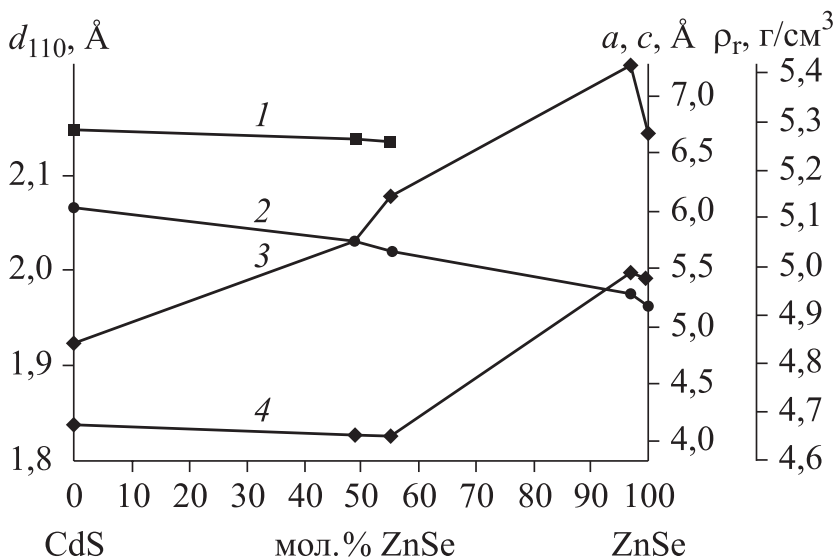


Рис. 3.2. Зависимости от состава значений параметров кристаллических решеток a (1), c (4), рентгеновской плотности ρ_r (3) и межплоскостного расстояния d_{110} (2) компонентов системы CdS–ZnSe.

Из сравнительного анализа рентгенограмм (см. рис. 3.1), зависимостей от состава найденных на их основе основных кристаллохимических и структурных характеристик (параметров кристаллических решеток – a , c , межплоскостных расстояний – d_{hkl} , практически линейных в пределах одной и той же структуры (см. рис. 3.2)), следует: в системе CdS–ZnSe образуются (при заданных составах) твердые растворы замещения, обладающие как кубической структурой сфалерита (при незначительном содержании CdS – $x_{\text{CdS}} \leq 0,03$ мол.), так и гексагональной структурой вюрцита (при $x_{\text{CdS}} \geq 0,45$ мол.). В первом случае твердые растворы по структуре родственны селениду цинка, во втором – сульфиду кадмия.

Результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 3.3–3.6) существенно дополнили результаты рентгенографических исследований. На их основе определены элементный состав твердых растворов и бинарных компонентов системы, практически совпадающий с мольным составом, средние размеры и средние числа наиболее представленных частиц, их зависимости от состава системы, установлена поликристаллическая структу-

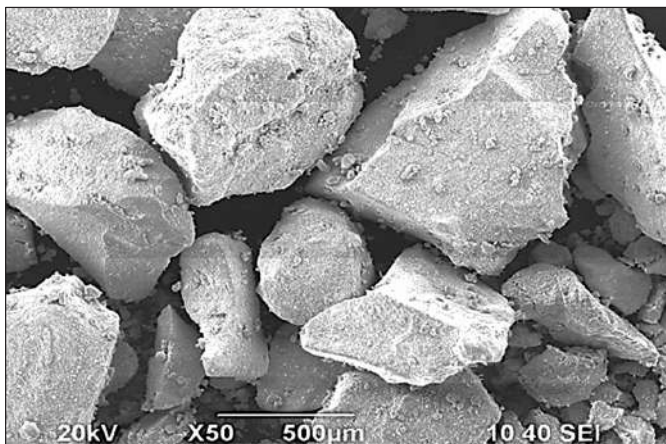


Рис. 3.3. SEM-изображение порошка CdS в режиме фазового контраста.

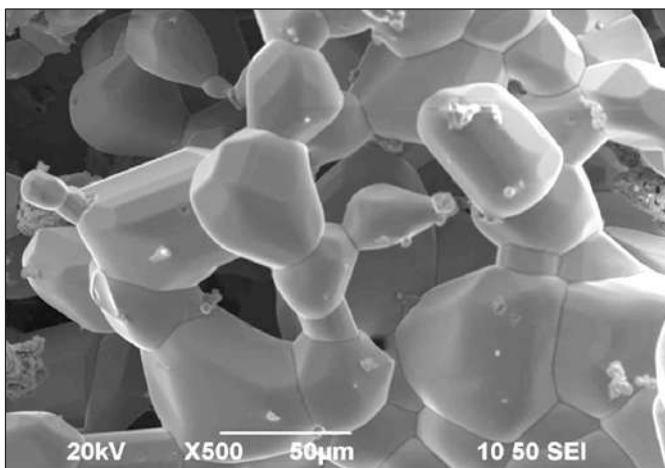


Рис. 3.4. SEM-изображение порошка твердого раствора $(\text{CdS})_{0.51}(\text{ZnSe})_{0.49}$ в режиме фазового контраста.

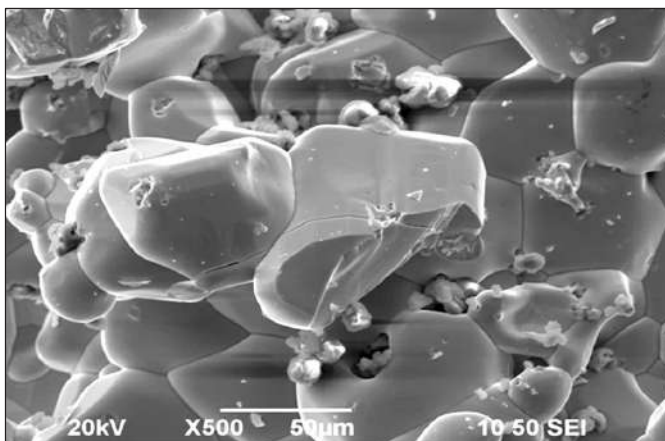


Рис. 3.5. SEM-изображение порошка твердого раствора $(\text{CdS})_{0.45}(\text{ZnSe})_{0.55}$ в режиме фазового контраста.

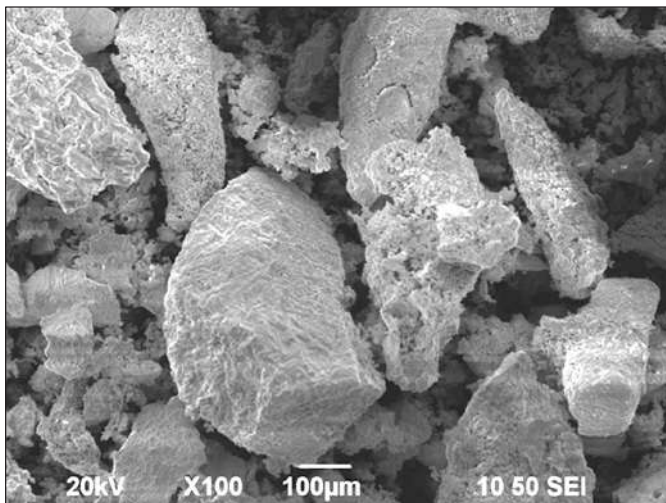


Рис. 3.6. SEM-изображение порошка твердого раствора $(\text{CdS})_{0.03}(\text{ZnSe})_{0.97}$ в режиме фазового контраста.

ра поверхностей с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты, включая зерна различных размеров [104, 113].

УФ-спектроскопические исследования проводили в основном для определения ширины запрещенной зоны (ΔE) – важнейшей и потому необходимой характеристики полупроводниковых материалов, тем более, впервые полученных.

Определение ΔE основано на изучении оптического поглощения изучаемых объектов [6, 106]. По УФ-спектрам рассчитывали коэффициент поглощения (α), применяя известное уравнение, справедливое при многократном прохождении излучения через образец:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha D} / (1 - R^2 e^{-2\alpha D}),$$

где D – толщина образца; T – коэффициент пропускания; R – коэффициент отражения.

Расчеты α и α^2 проводили по специально составленной программе, с помощью ЭВМ.

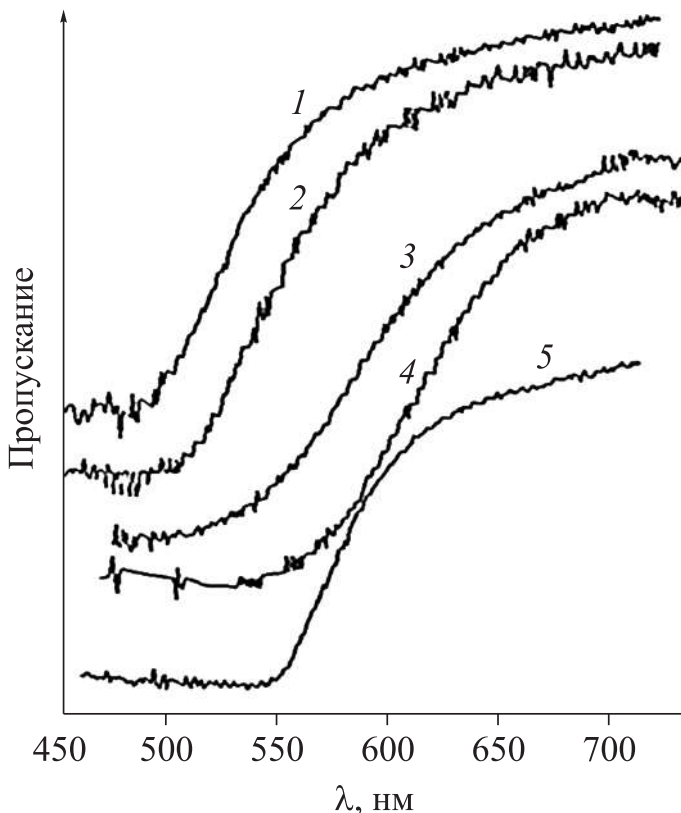


Рис. 3.7. УФ-спектры компонентов системы CdS–ZnSe:

ZnSe (1); $(\text{CdS})_{0.03}(\text{ZnSe})_{0.97}$ (2);
 $(\text{CdS})_{0.45}(\text{ZnSe})_{0.55}$ (3); $(\text{CdS})_{0.51}(\text{ZnSe})_{0.49}$ (4); CdS (5).

Используя полученные экспериментальные и расчетные данные, строили графики зависимостей $T = f(\lambda)$, $\alpha^2 = f(h\nu)$. Экстраполируя линейный участок зависимости $\alpha^2 = f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$, находили ширину запрещенной зоны [6].

Результаты УФ-спектроскопических исследований представлены на рис. 3.7, 3.8.

Обращают на себя внимание определенная закономерность в относительном расположении УФ-спектров (см. рис. 3.7) и выте-

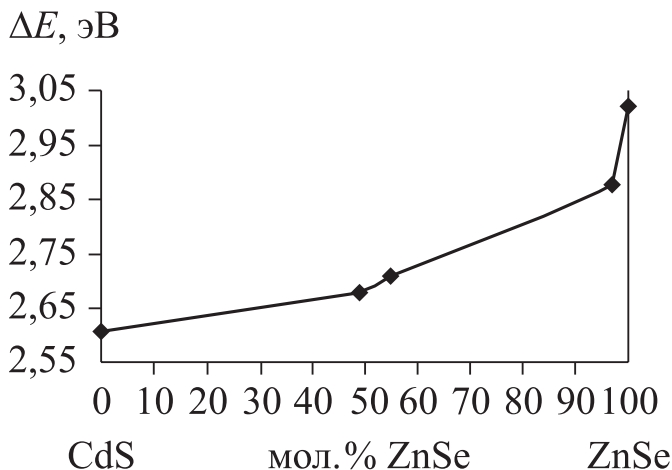


Рис. 3.8. Зависимость от состава значений ширины запрещенной зоны (ΔE) компонентов системы CdS–ZnSe.

кающее отсюда практически линейное изменение ширины запрещенной зоны (ΔE) с изменением состава (см. рис. 3.8).

Эти факты являются косвенным подтверждением образования в системе CdS–ZnSe твердых растворов замещения, а также свидетельствуют о преобладании в данном случае статистического фактора, в отличие от экстремальных закономерностей в изменении других свойств (см. рис. 3.2).

3.1.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdS–ZnSe

Кисотно-основные свойства поверхностей

Кисотно-основные свойства и соответственно поверхностную активность оценивали по значениям водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности ($\text{pH}_{\text{изо}}$) и общей концентрации кислотных центров ($C_{\text{общ}}$). Значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ находили методом гидролитической адсорбции с участием адсорбентов-амфолитов. В их роли выступали CdS, ZnSe и твердые растворы $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. Конечная задача заключа-

лась в нахождении рН среды, в которой адсорбенты-амфолиты отщепляют равные (очень малые) количества ионов H^+ и OH^- [114].

Располагая сведениями о значениях $pH_{изо}$, можно определить среднюю силу и соотношение кислотных и основных центров.

Для определения $C_{общ}$ использовали метод неводного кондуктометрического титрования [6, 111]. В данном случае измеряли электропроводность равновесной смеси (диспергированный адсорбент-полупроводник + растворитель (метилэтилкетон)) при добавлении титранта (этилата калия). На основе построенных дифференциальных кривых зависимости удельной электропроводности от объема титранта рассчитывали концентрацию кислотных центров (для отдельных пиков и общую) по формуле

$$C = V \cdot N \cdot 1000/m$$

(V – объем этилата калия, пошедшего на титрование, мл; N – нормальная концентрация раствора этилата калия, г-экв./л; m – масса адсорбента, г).

Значения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы $CdS-ZnSe$, экспонированных на воздухе, в ряду $CdS \rightarrow (CdS)_x(ZnSe)_{1-x} \rightarrow ZnSe$ изменяются в пределе от 6,4 до 8,2, указывая на преимущественно основной характер поверхностей твердых растворов и селенида цинка при его практически эквимольном и избыточном содержании (табл. 3.2, рис. 3.9).

Таблица 3.2

**Значения рН изоэлектрического состояния
поверхностей компонентов системы $ZnSe-CdS$,
экспонированных на воздухе**

Компонент системы	$pH_{изо}$
$ZnSe$	8,20
$(ZnSe)_{0,97}(CdS)_{0,03}$	7,25
$(ZnSe)_{0,55}(CdS)_{0,45}$	7,85
$(ZnSe)_{0,49}(CdS)_{0,51}$	7,95
CdS	6,55

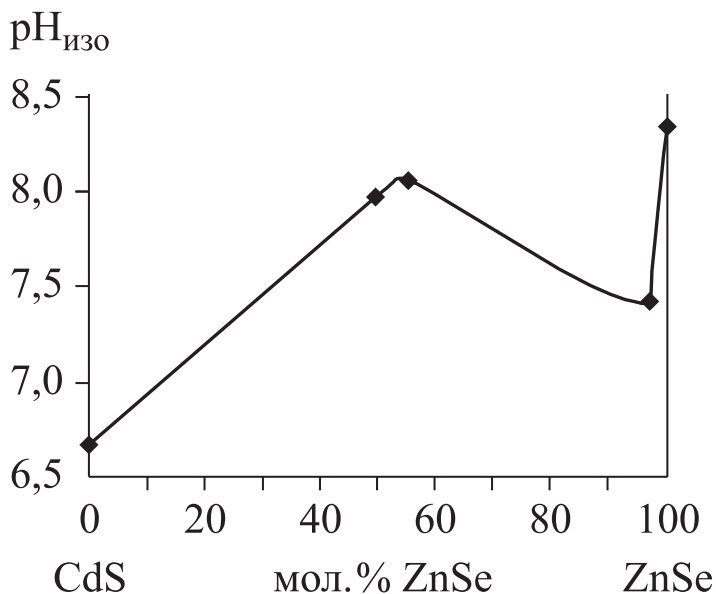


Рис. 3.9. Зависимость от состава $pH_{\text{изо}}$ изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы CdS–ZnSe.

При этом обращает на себя внимание превалирующее влияние на основность поверхностей второго бинарного компонента системы (ZnSe), обладающего, по сравнению с первым компонентом – CdS ($\Delta E = 2,42$ эВ), большей шириной запрещенной зоны ($\Delta E = 2,7\text{--}2,9$ эВ). Кстати, и в сочетании с полупроводником типа $A^{III}B^V$ – GaAs в системе GaAs–ZnSe преобладающее влияние ZnSe на основность поверхностей сохраняется [115].

Уже на основе приведенных значений $pH_{\text{изо}}$ можно говорить о превалирующем вкладе в кислотно-основное состояние поверхностей компонентов системы с $pH_{\text{изо}} > 7$ центров Бренстеда и их повышенной активности к кислотным газам (типа NO_2 , CO_2).

Подтверждением могут служить результаты прямых адсорбционных исследований [6], согласно которым, в частности, $\alpha_{CO_2}/\alpha_{NH_3} > 1$. К тому же адсорбция основного газа – аммиака имеет обратимый химический характер и потому сопровождается образованием непрочных связей адсорбент–адсорбат (рис. 3.10).

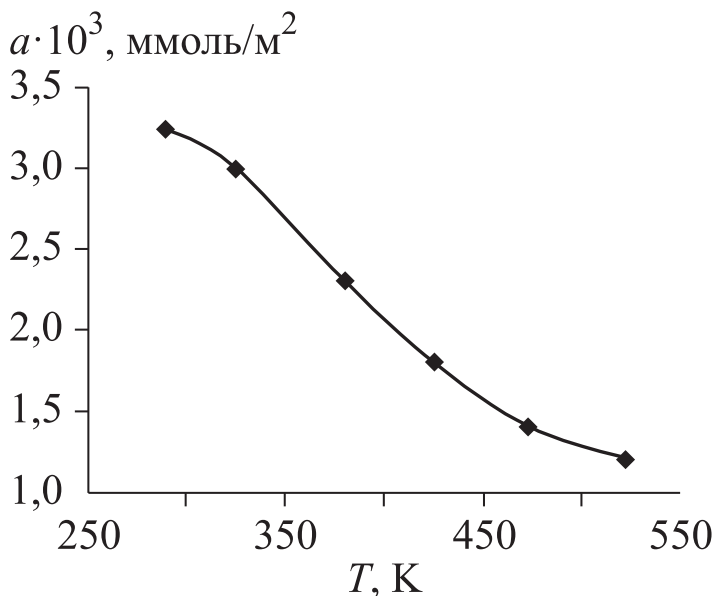


Рис. 3.10. Изобара адсорбции аммиака на селениде цинка при $P_{\text{H}} = 56$ Па.

По результатам неводного кондуктометрического титрования на исходных (экспонированных на воздухе) поверхностях компонентов системы CdS–ZnSe присутствуют различные типы кислотных центров: кривые $\Delta\sigma/\Delta V-V$ содержат 3–4 пика (рис. 3.11).

Как неоднократно нами отмечалось (см., например, [1, 6]), в роли кислотных центров могут выступать координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), а также адсорбированные молекулы воды, группы OH^- (центры Бренстеда).

О кислотно-основном состоянии поверхностей компонентов системы CdS–ZnSe было сказано выше: при $\text{pH}_{\text{изо}} > 7$ превалирующий вклад должны вносить центры Бренстеда. В пользу этого свидетельствует повышенная активность их поверхностей к кислотным газам, установленная на основе результатов прямых адсорбционных исследований.

В соответствии с изложенными фактами, логично было проследить за влиянием хотя бы еще одного кислотного газа на кис-

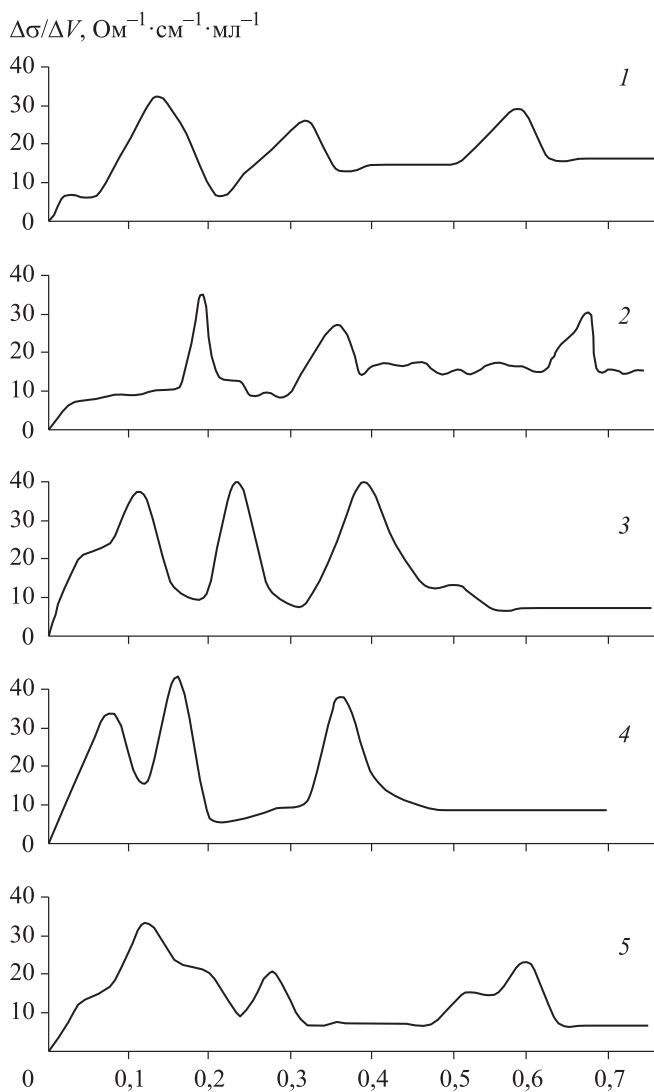


Рис. 3.11. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы CdS–ZnSe, хранившихся на воздухе:

1 – CdS; 2 – $(\text{CdS})_{0,51}(\text{ZnSe})_{0,49}$; 3 – $(\text{CdS})_{0,45}(\text{ZnSe})_{0,55}$;
4 – $(\text{CdS})_{0,03}(\text{ZnSe})_{0,97}$; 5 – ZnSe.

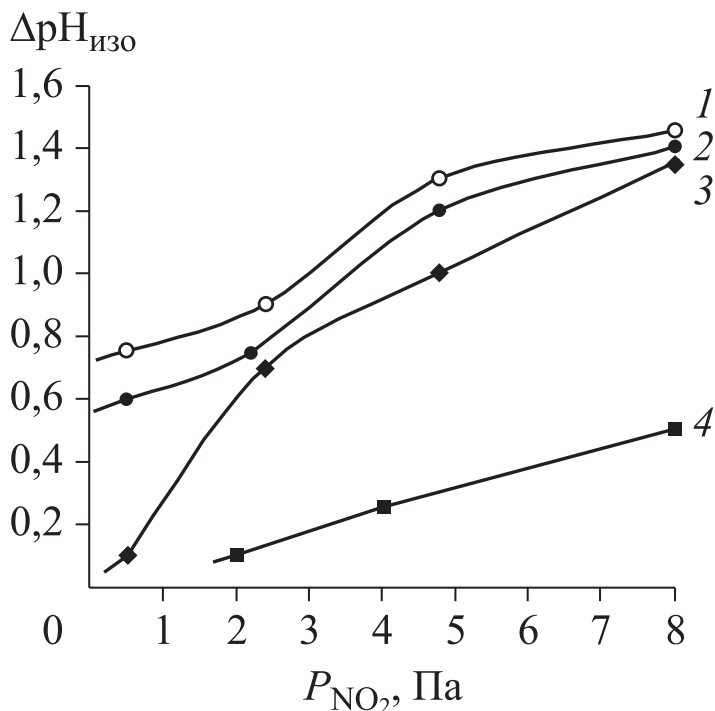


Рис. 3.12. Зависимости изменений pH изoeлектрического состояния поверхностей компонентов системы CdS–ZnSe от парциального давления NO_2 в смеси с аргоном:

1 – $(\text{CdS})_{0,51}(\text{ZnSe})_{0,49}$; 2 – $(\text{CdS})_{0,45}(\text{ZnSe})_{0,55}$; 3 – ZnSe; 4 – CdS.

лотно-основное состояние поверхностей и оценить их предельную чувствительность к этому газу (т. е. чувствительность при минимальном давлении). С этой целью были выполнены исследования изменения pH_{izo} поверхностей компонентов системы, предварительно обработанных в аргоне, при различных давлениях диоксида азота (рис. 3.12).

Как видно из рис. 3.12, изменения pH_{izo} начинаются уже при $P_{\text{NO}_2} = 0,05$ Па (т. е. порядка 10^{-4} мм рт. ст.). При этом наиболее чувствительными к NO_2 оказались поверхности твердых растворов с практически эквимольным и избыточным содержанием ZnSe, обладающего наиболее основной поверхностью ($\text{pH}_{\text{izo}} = 8,2$).

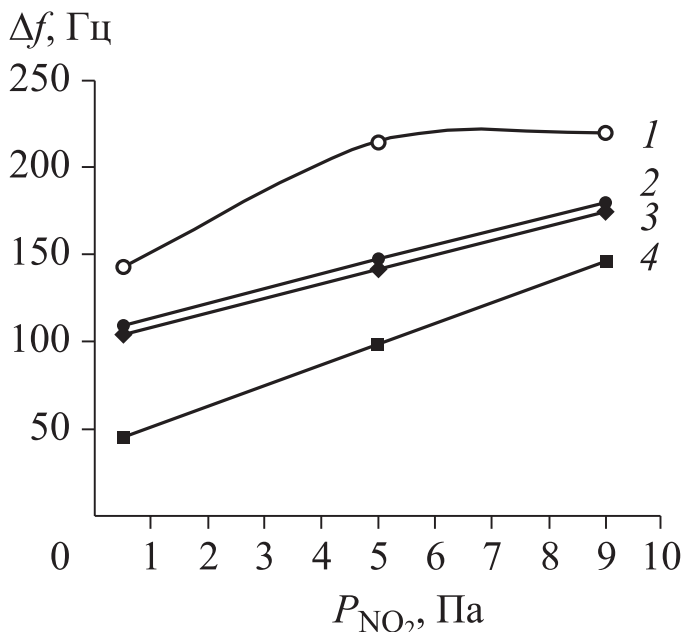


Рис. 3.13. Зависимости изменений частоты колебаний пьезокварцевого резонатора с нанопленками компонентов системы CdS–ZnSe от парциального давления NO_2 в смеси с аргоном:

1 – $(\text{CdS})_{0,51}(\text{ZnSe})_{0,49}$; 2 – $(\text{CdS})_{0,45}(\text{ZnSe})_{0,55}$; 3 – ZnSe; 4 – CdS.

С рис. 3.12 коррелирует рис. 3.13, где отражены результаты наиболее тонких измерений – изменений частоты колебаний пьезокварцевого резонатора с нанесенными нанопленками компонентов системы CdS–ZnSe, пропорциональных величинам адсорбции, с изменением давления NO_2 .

Сравнительную чувствительность поверхностей компонентов изучаемой системы к NO_2 наглядно демонстрирует рис. 3.14 с зависимостями $\Delta p\text{H}_{\text{изо}}$ и Δf от состава при одном и том же давлении.

На основе анализа рис. 3.12 и 3.14 можно заключить о таких возможностях, как оценка чувствительности новых материалов к газам определенной электронной природы по значениям и изменениям $p\text{H}_{\text{изо}}$, не проводя прямых адсорбционных исследований, использование в данном конкретном случае твердых растворов $(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$

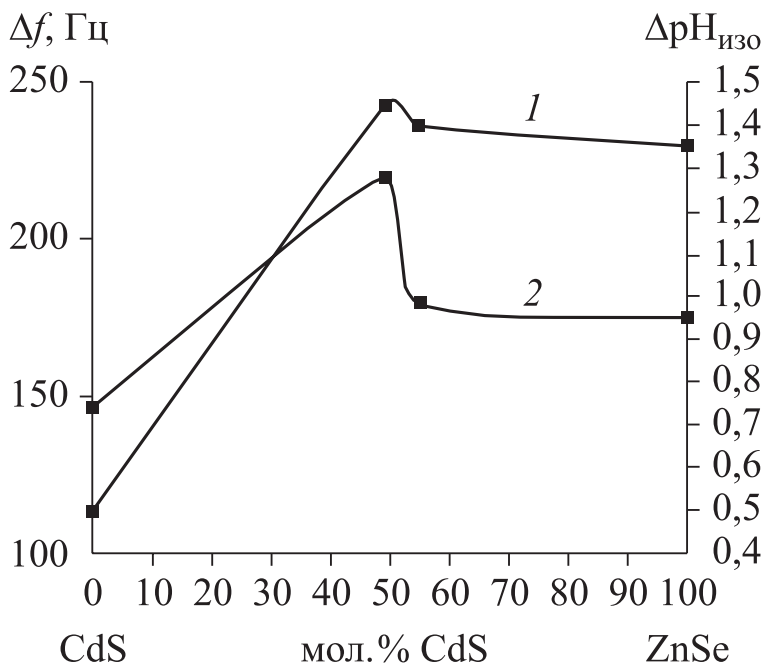


Рис. 3.14. Зависимости от состава компонентов системы CdS–ZnSe изменений частоты колебаний (Δf) (1) и водородного показателя изoeлектрического состояния поверхностей ($\Delta pH_{\text{изо}}$) (2).

с практически эквимольным и избыточным содержанием ZnSe для изготовления сенсоров-датчиков на микропримеси NO_2 .

Несомненный интерес представляет и определенная связь между закономерностями в изменениях поверхностных и объемных свойств с составом системы CdS–ZnSe.

Так, преимущественно с увеличением содержания в системе селенида цинка уменьшаются межплоскостные расстояния (d_{hkl}), растет ширина запрещенной зоны (ΔE), экстремально (при избытке ZnSe) изменяются рентгеновская плотность (ρ_r) и $pH_{\text{изо}}$ (рис. 3.15). Обращает на себя внимание наличие как прямой, так и зеркально противоположной связей между ρ_r и $pH_{\text{изо}}$.

Прямая связь – следствие снижения координационной ненасыщенности атомов и в объеме, и на поверхности с увеличением

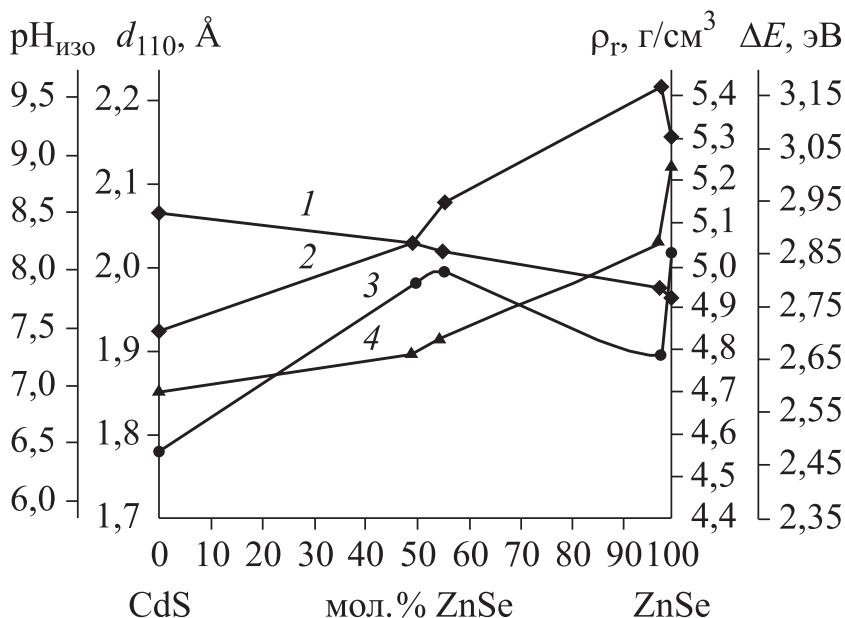


Рис. 3.15. Зависимости от состава значений межплоскостного расстояния d_{111} (1), рентгеновской плотности ρ_r (2), ширины запрещенной зоны ΔE (4) и $\text{pH}_{\text{изо}}$ (3) компонентов системы CdS–ZnSe.

ρ_r соответственно с увеличением плотности их упаковки в единице объема кристаллической решетки. Это не могло не обусловить уменьшение вклада кислотных центров Льюиса, возрастание вклада кислотных центров Бренстеда и потому рост $\text{pH}_{\text{изо}}$ в ряду $\text{CdS} \rightarrow (\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnSe}$.

При избытке же селенида цинка ($x = 0,97$ мол.) плотность упаковки атомов в единице объема настолько возрастает и соответственно их связь с поверхностными атомами настолько ослабевает, что обнаруживается всплеск координационной ненасыщенности последних, а в результате – уменьшение $\text{pH}_{\text{изо}}$ (см. рис. 3.15). Кстати, и при других составах системы CdS–ZnSe наблюдается преобладающее влияние на кислотно-основное состояние поверхностей селенида цинка, обладающего, по сравнению с CdS, большей шириной запрещенной зоны ($\Delta E_{\text{ZnSe}} = 2,7\text{--}2,9$ эВ, $\Delta E_{\text{CdS}} = 2,42$ эВ).

Таким образом, четко прослеживается корреляция между плотностью (ρ_r), относительным вкладом координационно-ненасыщенных атомов (центров Льюиса), кислотностью и адсорбционной активностью поверхностей (см. рис. 3.14, 3.15).

Обнаруженные связи между поверхностными и объемными физико-химическими свойствами (см. рис. 3.14, 3.15), при бесспорной научной значимости, открывают дополнительные возможности в поиске эффективных материалов (в данном случае для сенсоров-датчиков) уже на основе информации об объемных физико-химических свойствах (в частности, о рентгеновской плотности), не проводя не только трудоемких адсорбционных исследований, но и определения кислотно-основных свойств.

О конкретных практических рекомендациях по использованию полученных материалов для изготовления сенсоров-датчиков на микропримеси NO_2 на основе результатов выполненных исследований кислотно-основных свойств их поверхностей сказано выше.

3.2. СИСТЕМА CdS-ZnTe

3.2.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdS-ZnTe

Твердые растворы $(\text{CdS})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ ($x = 10, 25, 50, 75, 90$ мол.%) получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (CdS , ZnTe) в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах, при температуре 1173 К, по специальной программе температурного нагрева [1, 6], с использованием высокотемпературной лабораторной печи $\text{Snol } 6,7/1300$.

Аттестацию твердых растворов, определение их структуры осуществляли на основе результатов рентгенографических исследований. Об образовании твердых растворов судили также (косвенно) по результатам ИК-, УФ-, КР-спектроскопических исследований.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в CuK_α -излучении ($\lambda = 0,15406$ нм, $T = 293$ К), по методике большеугловых съемок [102, 103], с использованием позиционно-чувствительного де-

тектора Лунхеуе; *ИК-спектроскопические* – на фурье-спектрометре инфракрасном ИнфраЛИОМ ФТ-02 с приставкой МНПВО (материал кристалла – германий. The PIKE Technologies HATR), в спектральном диапазоне 800–4000 см⁻¹ [116]; *УФ-спектроскопические* – на спектрофотометрах UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения ISR-240 А и SPEKORD-40, в диапазоне 190–900 нм, с разрешением 1 нм [112]; *КР-спектроскопические* – на рамановском фурье-спектрометре BRUKER RFS-100s (длина волны возбуждающего лазера $\lambda = 785$ нм, мощность – до 100 мВт, спектральное разрешение – 3 см⁻¹) [117].

Согласно результатам рентгенографических исследований (рис. 3.16, табл. 3.3), в системе CdS–ZnTe (в указанных областях

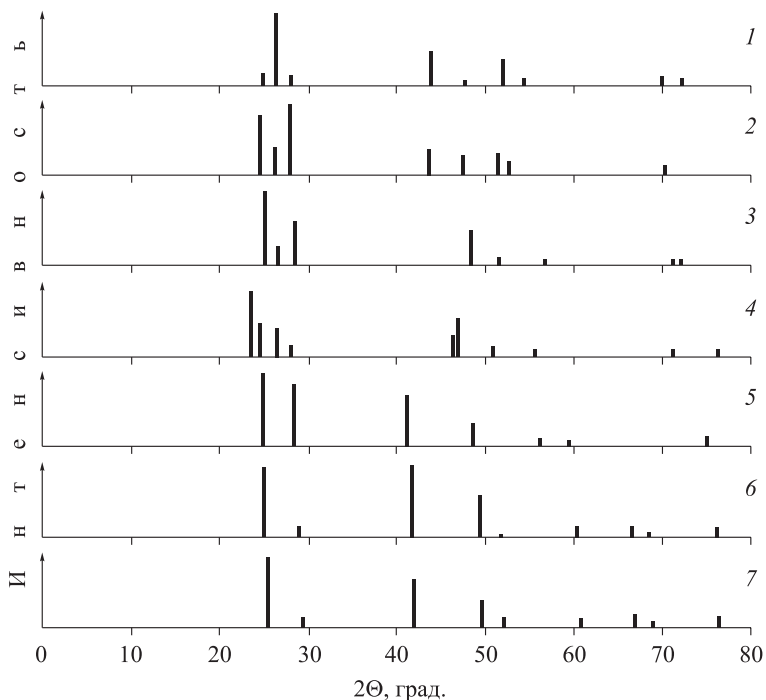


Рис. 3.16. Штрих-диаграммы компонентов системы CdS–ZnTe:

1 – CdS; 2 – CdS_{0.9}ZnTe_{0.1}; 3 – CdS_{0.9}ZnTe_{0.1}; 4 – CdS_{0.5}ZnTe_{0.5};
5 – CdS_{0.25}ZnTe_{0.75}; 6 – CdS_{0.1}ZnTe_{0.9}; 7 – ZnTe.

Таблица 3.3

**Значения параметров кристаллических решеток (a , c),
межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r)
компонентов системы CdS–ZnTe**

Состав компонентов системы, мол. доли	Параметры решеток, Å		Межплоскостные расстояния d_{hkl} , Å				Рентгеновская плотность ρ_r , г/см ³
			сфалерит		вюрцит		
	a	c	[111]	[222]	[110]	[210]	
CdS	4,06 ± 0,01	6,73 ± 0,01			2,0587	1,3392	4,3307
CdS _{0,9} ZnTe _{0,1}	4,14 ± 0,01	6,72 ± 0,01			2,0463	1,3306	4,3099
CdS _{0,9} ZnTe _{0,1}	4,20 ± 0,01	6,64 ± 0,01			2,0356	1,3279	4,4438
CdS _{0,5} ZnTe _{0,5}	4,22 ± 0,01	6,60 ± 0,01			1,9522	1,3114	4,7696
CdS _{0,25} ZnTe _{0,75}	4,21 ± 0,01		3,5843	1,6350			5,0167
CdS _{0,1} ZnTe _{0,9}	4,11 ± 0,01		3,5378	1,7507			5,4780
ZnTe	4,09 ± 0,01		3,4985	1,7549			5,6742

концентраций) образуются твердые растворы замещения, обладающие как структурой сфалерита (при содержании ZnTe ≥ 75 мол.%), так и структурой вюрцита (при содержании CdS ≥ 50 мол.%). Конкретно об этом свидетельствуют относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на рентгенограммах бинарных соединений и твердых растворов, близость к линейным зависимостям от состава значений параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), плотности (ρ_r) (см. рис. 3.16, табл. 3.3).

Дополнительным подтверждением образования в системе CdS–ZnTe твердых растворов замещения явились, наряду с результатами УФ-, КР-спектроскопических исследований (см. ниже), **результаты ИК-спектроскопических исследований** (рис. 3.17): при относительном расположении ИК-спектров компонентов системы в ряд CdS → (CdS)_x(ZnTe)_{1-x} → ZnTe прослеживаются закономерные смещение и изменение интенсивности пиков, отвечающих колебаниям молекулярно-адсорбированного CO₂ (2200–2400 см⁻¹).

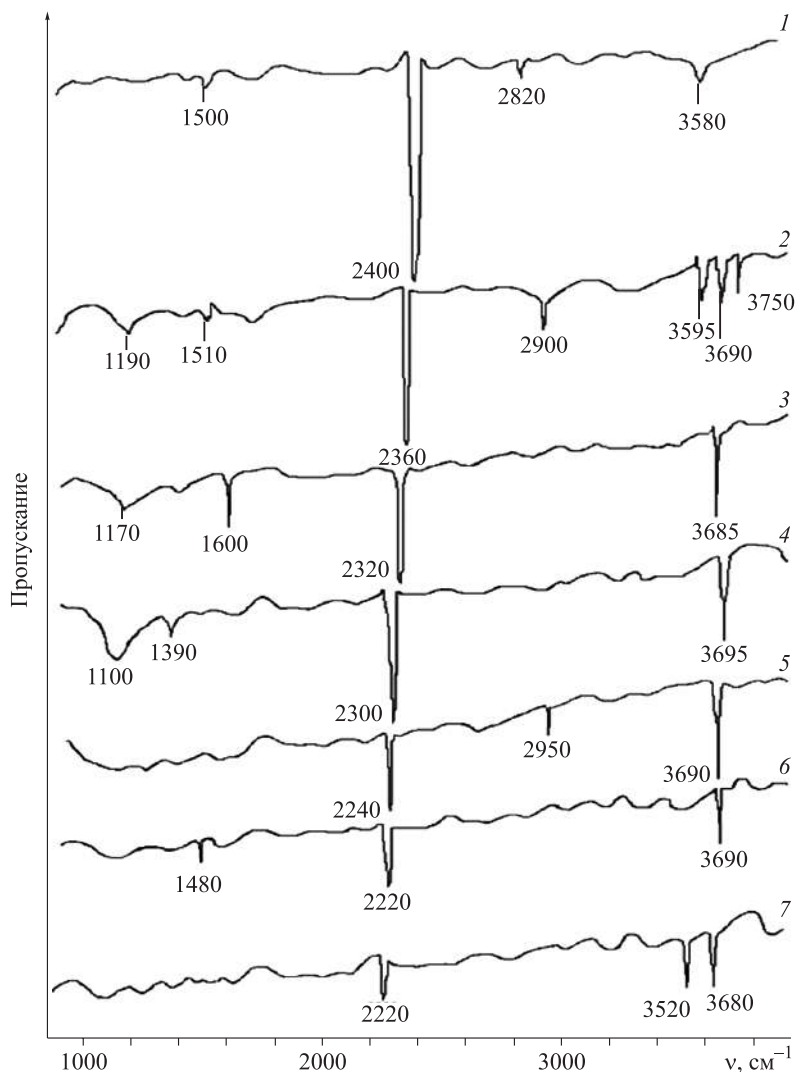


Рис. 3.17. ИК-спектры пропускания компонентов системы, хранившихся на воздухе:

1 – CdS; 2 – $(\text{CdS})_{0.9}(\text{ZnTe})_{0.1}$; 3 – $(\text{CdS})_{0.75}(\text{ZnTe})_{0.25}$; 4 – $(\text{CdS})_{0.5}(\text{ZnTe})_{0.5}$;
5 – $(\text{CdS})_{0.25}(\text{ZnTe})_{0.75}$; 6 – $(\text{CdS})_{0.1}(\text{ZnTe})_{0.9}$; 7 – ZnTe.

УФ-спектроскопические исследования

Результаты этих исследований представлены на рис. 3.18. На их основе были определены значения ширины запрещенной зоны (табл. 3.4) – весьма важной характеристики полупроводниковых материалов и подтверждено образование в изучаемой системе твердых растворов замещения.

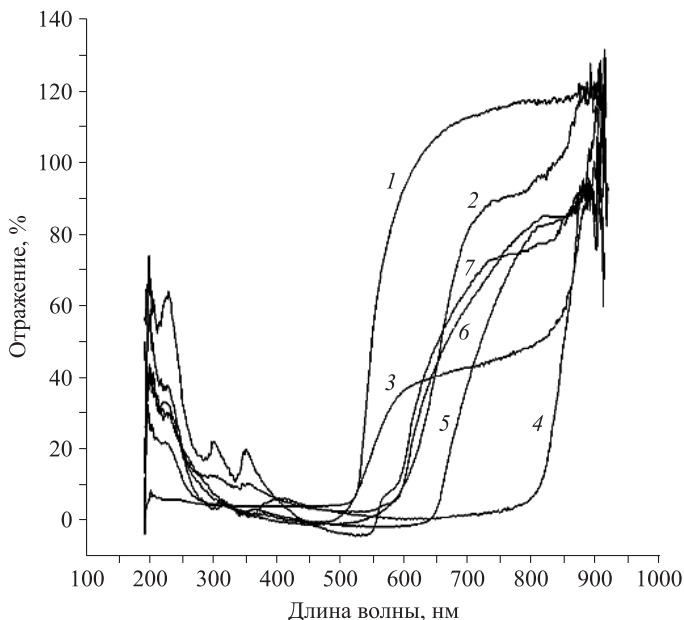


Рис. 3.18. УФ-спектры компонентов системы CdS–ZnTe:

1 – CdS; 2 – $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$; 3 – $(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$; 4 – $(\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5}$;
5 – $(\text{CdS})_{0,25}(\text{ZnTe})_{0,75}$; 6 – $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$; 7 – ZnTe.

Таблица 3.4

Значения ширины запрещенной зоны компонентов системы CdS–ZnTe

Состав, мол. доли	ΔE , эВ	Состав, мол. доли	ΔE , эВ
CdS	2,44	$(\text{CdS})_{0,25}(\text{ZnTe})_{0,75}$	2,02
$(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$	2,16	$(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$	2,23
$(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$	2,66	ZnTe	2,24
$(\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5}$	1,56		

КР-спектроскопические исследования

Результаты исследований комбинационного рассеяния компонентов системы CdS–ZnTe представлены на рис. 3.19, 3.20 и в табл. 3.5.

Экспериментально КР-спектры получены в областях стоксовского излучения (0–4500 см^{-1}). Люминесценция компонентов системы при возбуждении излучением лазера ($\lambda = 785 \text{ нм}$) имеет разную интенсивность.

Значения частоты их максимальной люминесценции приведены в табл. 3.5. Они характеризуют изменение частот оптических переходов, в зависимости от концентрации ZnTe в системе CdS–ZnTe, и свидетельствуют об изменении ширины запрещенной зоны при образовании твердых растворов.

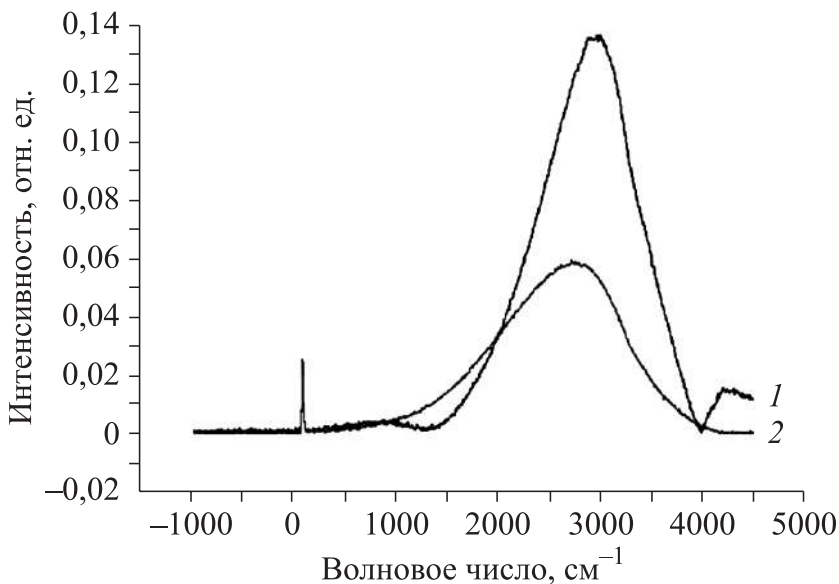


Рис. 3.19. Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы CdS–ZnTe:

1 – $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$; 2 – CdS.

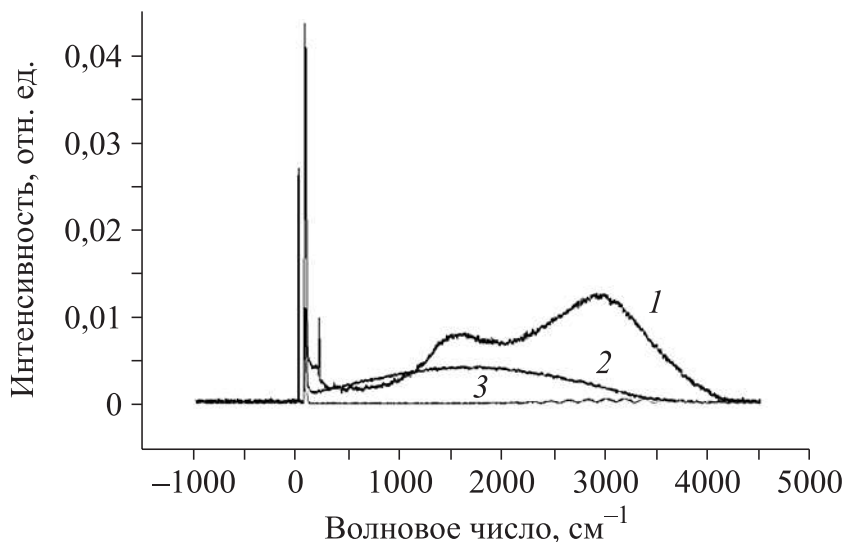


Рис. 3.20. Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы CdS–ZnTe:

1 – $(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$; 2 – $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$; 3 – ZnTe.

Таблица 3.5

Значения частоты наибольшей люминесценции (ν_m) и максимума интенсивности излучения (I) кристаллических решеток компонентов системы CdS–ZnTe

Компонент	ν_m , см^{-1}	I , отн. ед.
CdS	2709	0,0598
$(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$	2991	0,1373
$(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$	2908	0,0126
$(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$	1629	0,0043
ZnTe	2991	0,0006

В КР-спектрах твердых растворов, кроме линий, соответствующих колебаниям решеток CdS и ZnTe, присутствуют пики, относящиеся к межзонным переходам электронов и переходам электронов на примесные уровни внутри запрещенной зоны (см. рис. 3.19, 3.20).

Изменение интенсивности и частоты примесного излучения в зависимости от состава твердого раствора, а также смещение, в зависимости от состава, интенсивного пика, относящегося к межзонной рекомбинации, согласно [116, 117], подтверждают образование твердых растворов замещения в изучаемой системе. Интенсивность пиков примесного излучения зависит от содержания сульфида кадмия и уменьшается с увеличением его концентрации.

В КР-спектрах твердых растворов в стоковской области присутствуют узкие пики, соответствующие частотам колебаний кристаллических решеток исходных бинарных соединений: $w_{LO} = 305 \text{ см}^{-1}$, $w_{TO} = 234$ и 243 см^{-1} для CdS; $w_{LO} = 206 \text{ см}^{-1}$ и $w_{TO} = 177$ для ZnTe. Это позволяет идентифицировать исходные вещества и согласуется с результатами рентгенографических исследований.

3.2.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdS–ZnTe

Химический состав поверхностей

Как показали результаты ИК-спектроскопических исследований (методика описана в п. 3.2.1), химический состав исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей бинарных компонентов (CdS, ZnTe) и твердых растворов системы CdS–ZnTe представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды (полосы $3520\text{--}3690 \text{ см}^{-1}$ и 1640 см^{-1}), группами OH^- (3750 , 1840 см^{-1}), углеводородными, углекислородными соединениями (2940 , $2200\text{--}2400$; 1470 , 1450 , 1140 , 1100 см^{-1}) и продуктами окисления поверхностных атомов (см. рис. 3.18).

Кислотно-основные свойства поверхностей компонентов системы CdS–ZnTe исследовали методами гидролитической адсорбции (определение водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности – $\text{pH}_{\text{изо}}$), неводного кондуктометрического титрования, механохимии и ИК-спектроскопии [1, 7].

Основные результаты этих исследований представлены в табл. 3.6 и на рис. 3.21–3.23.

Значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхностей компонентов системы CdS–ZnTe, долгое время хранившихся на воздухе, укладываются в пределах $6,32\text{--}6,82$ (см. табл. 3.6), указывая на слабокислый характер поверхностей и их повышенную активность к основным газам [1, 7, 12].

Таблица 3.6

**Кислотно-основные характеристики поверхностей компонентов
системы CdS–ZnTe**

Характеристика	Состав, мол.% ZnTe						
	0	10	25	50	75	90	100
$\text{pH}_{\text{изо}}$ исходных поверхностей	6,64	6,7	6,8	6,82	6,79	6,76	6,32
$\text{pH}_{\text{изо}}$ в аммиаке	7,42	7,74	7,65	7,31	7,34	7,38	7,21
$\Delta \text{pH}_{\text{изо}}$ в аммиаке	0,78	1,04	0,85	0,49	0,55	0,62	0,89
$C \cdot 10^{-4}$, г-экв./г	0,58	0,84	0,93	1,32	1,48	1,68	1,85

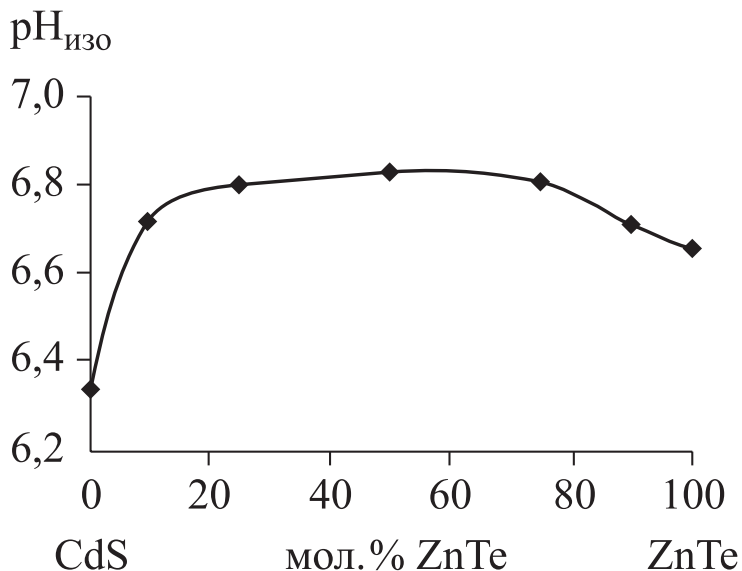


Рис. 3.21. Зависимость от состава pH изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы CdS–ZnTe после их хранения на воздухе.

$a - \text{CdS}$, $\delta - \text{ZnTe}$.

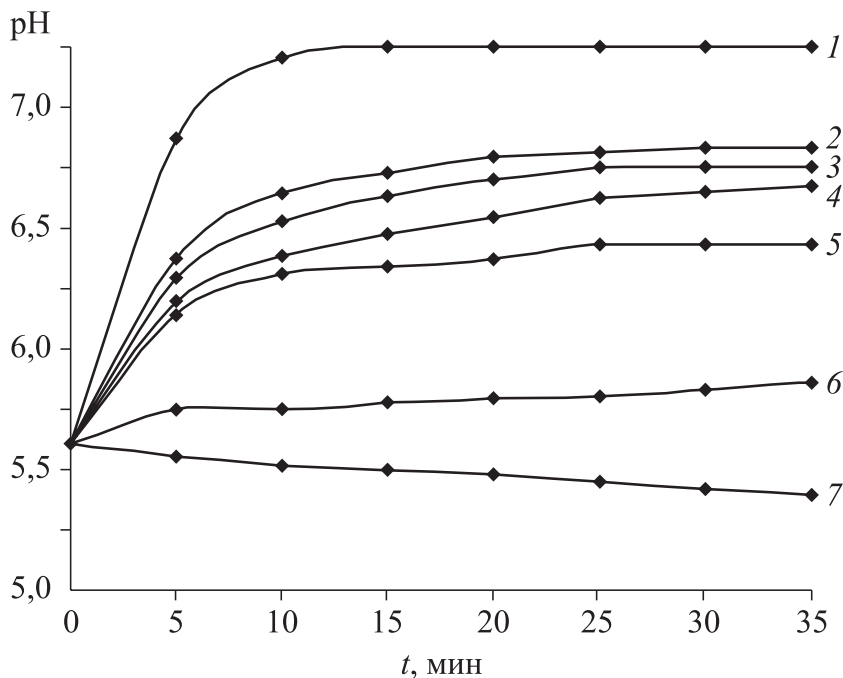


Рис. 3.23. Зависимости pH среды от времени механохимического диспергирования компонентов системы CdS–ZnTe в воде:

1 – $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$; 2 – $(\text{CdS})_{0,75}(\text{ZnTe})_{0,25}$; 3 – ZnTe; 4 – $(\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5}$; 5 – $(\text{CdS})_{0,25}(\text{ZnTe})_{0,75}$; 6 – $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$; 7 – CdS.

Ответственными за кислотно-основные центры должны выступать, как и на других алмазоподобных полупроводниках [1, 7], преимущественно координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), адсорбированные молекулы воды и группы OH^- (центры Бренстеда), наличие которых подтверждают ИК-спектры (см. рис. 3.17, 3.24, 3.25).

О присутствии на поверхностях компонентов системы CdS–ZnTe различных по силе кислотных центров свидетельствуют также результаты неводного кондуктометрического титрования и механохимических исследований (см. табл. 3.6, рис. 3.22, 3.23). Действительно, изотермы $\Delta\sigma/\Delta V = f(x_{\text{ZnTe}})$ содержат по три пика (см., например, рис. 3.22), процесс диспергирования компо-

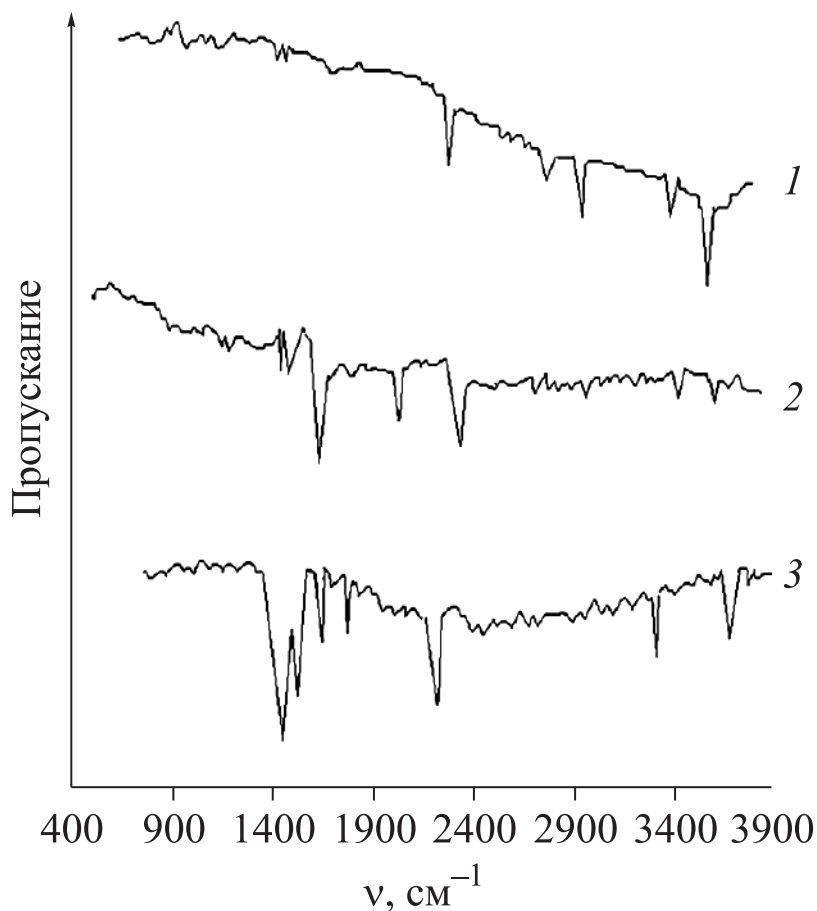


Рис. 3.24. ИК-спектры поверхности CdS, экспонированного на воздухе (1), в атмосфере CO (2), в атмосфере NH₃ (3).

нентов системы CdS–ZnTe сопровождается и подщелачиванием, и подкислением среды (см. рис. 3.23), что может быть обусловлено неодинаковой подвижностью ионов H⁺ в адсорбированных молекулах H₂O, группах OH[−] и более обнаженным проявлением координационно-ненасыщенных атомов на свежесформированных поверхностях (несомненно при конкуренции между названными агентами) [1, 7].

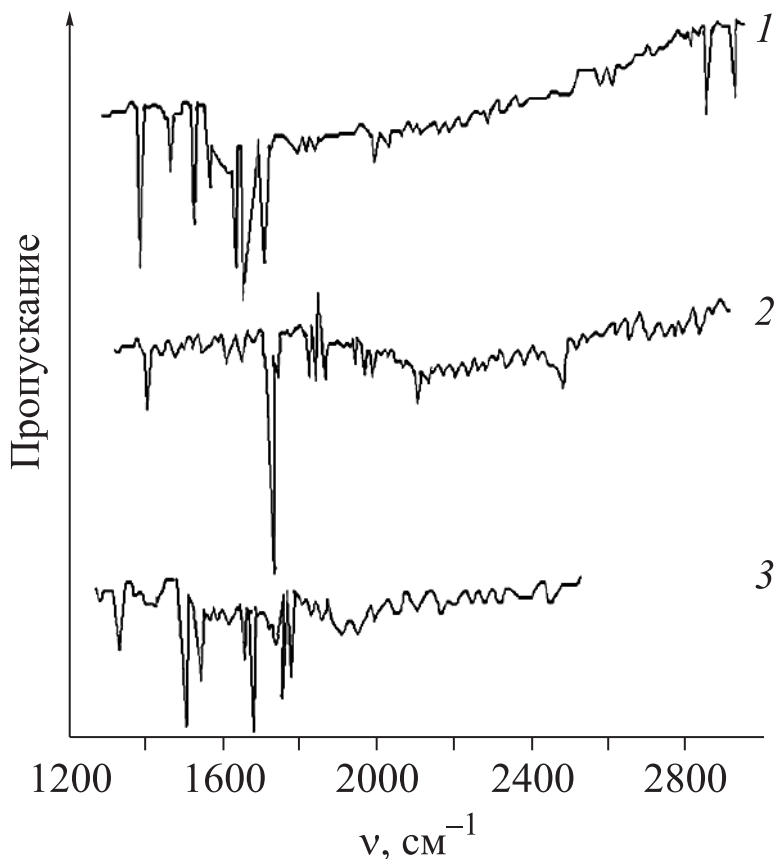


Рис. 3.25. ИК-спектры поверхности ZnTe, экспонированного на воздухе (1), в атмосфере CO (2), в атмосфере NH_3 (3).

Каталитические свойства

Каталитические исследования выполняли в основном на примере реакции восстановления диоксида азота (NO_2) аммиаком и частично – на примере реакции окисления оксида углерода (CO).

Реакции осуществляли на проточно-циркуляционной установке [10, 13] (скорость циркуляции 56 мл/мин, объем циркуляционного контура $36,6 \text{ см}^3$) при температурах 303–423 К. Для поддержания в реакторе условий, близких к режиму идеального вытеснения,

Таблица 3.7

Зависимость степени восстановления NO_2 при различных температурах от состава системы CdS-ZnTe

Температура, К	ZnTe	$(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$	$(\text{CdS})_{0,25}(\text{ZnTe})_{0,75}$	$(\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5}$
	Степень восстановления NO_2 , %			
303	45,3	65,2	32,7	29,8
323	40,7	57,4	24,4	24,7
353	43,9	60,3	19,2	15,4
383	35,1	45,8	10,5	10,1
423	44,8	62,9	23,9	7,6

последний заполнялся стеклянным порошком фракции 0,01 мм, с длиной слоя, равной длине слоя катализатора. Состав продуктов контролировали хроматографическим методом.

Основные результаты каталитических исследований представлены в табл. 3.7.

Согласно таковым, реакция восстановления диоксида азота аммиаком уже при комнатной температуре заметно протекает на всех компонентах системы, но наиболее интенсивно – на твердом растворе $(\text{CdS})_{0,1}(\text{ZnTe})_{0,9}$. С увеличением содержания в системе CdS-ZnTe сульфида кадмия степень восстановления NO_2 уменьшается.

Фотокаталитические свойства

Совокупное изучение кислотно-основных, адсорбционных, каталитических свойств бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников может оказаться полезным при решении проблем экспресс-диагностики токсичных газов, их обезвреживания, а также в связи с поиском новых источников энергии, созданием дешевого, эффективного, экологически чистого, нетрадиционного горючего, на роль которого претендует водород.

Одним из надежных методов получения водорода как нетрадиционного горючего является преобразование солнечной энергии в энергию связи H-H с использованием полупроводниковых катализаторов [118, 119]: квант света при попадании в полупроводник превращается в электрон-дырочную пару, далее происходят разделение зарядов и фотолиз воды [120, 121]. Таким образом, энер-

гия солнца с малыми потерями (обусловленными рекомбинацией экситонов) передается молекулам воды, которые расщепляются, в результате чего образуются водород и кислород [121].

Фотокаталитические исследования проводили на примере реакций разложения воды и этилового спирта. Объекты исследований представляли собой водные и спиртовые суспензии полупроводников-катализаторов названной системы с различными значениями рН. Их готовили, смешивая навески либо с водой, либо со спиртом и добавляя кислоту (0,1 н HCl) или щелочь (0,1 н NaOH). Затем суспензии помещали на магнитную мешалку и перемешивали в течение двух часов с контролем рН через каждые 30 минут. По достижении постоянного значения рН приготовленные и помещенные в герметично закрытый реактор суспензии подвергали облучению при $\lambda = 364\text{--}670$ нм. Оптимальная длина волны, при которой следует ожидать наиболее эффективного протекания фотокаталитического процесса, должна соответствовать значению ширины запрещенной зоны (ΔE) (см. табл. 3.4).

Если использовать кванты света больше ΔE , то их энергии будет вполне достаточно для переноса электрона из валентной зоны полупроводников системы CdS–ZnTe в зону проводимости. Условия облучения суспензий отражены в табл. 3.8.

Фотокаталитическую активность определяли потенциометрическим и хроматографическим методами.

Таблица 3.8

Значения оптимальной длины волны для преодоления энергетического барьера в полупроводниках системы CdS–ZnTe

Состав	λ , нм
CdS	≤ 509
(CdS) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}	≤ 575
(CdS) _{0,75} (ZnTe) _{0,25}	≤ 466
(CdS) _{0,5} (ZnTe) _{0,5}	≤ 763
(CdS) _{0,25} (ZnTe) _{0,75}	≤ 615
(CdS) _{0,1} (ZnTe) _{0,9}	≤ 555
ZnTe	≤ 554

Из полученных данных изменения концентрации ионов водорода в водных суспензиях полупроводников системы CdS–ZnTe при облучении длинами волн видимой части спектра ($\lambda = 364\text{--}670$ нм) следует: происходит выделение водорода, что подтверждено потенциометрически (рН изменяется от $\sim 12,90$ до $\sim 9,25$) и хроматографически. Наибольший скачок разницы водородного показателя наблюдается не только в течение первого часа облучения, но и при последующей выдержке суспензии в свете облучения.

Основные результаты фотокаталитических исследований представлены в табл. 3.9–3.13 и на рис. 3.26, 3.27.

В преддверии обсуждения этих результатов обратимся к УФ-спектрам (см. рис. 3.17). Отмечаем: края полос отражения для исследуемых полупроводников-катализаторов лежат почти во всем диапазоне спектра, т. е. они могут проявлять фотокаталитическую

Таблица 3.9

Изменение концентрации ионов водорода ($[H^+] \cdot 10^3$, нмоль/л) в процессе облучения водных суспензий компонентов системы CdS–ZnTe при разных длинах волн в течение 5 ч

Компонент-катализатор	λ , нм				
	364	490	540	590	670
CdS	456,2	9,42	–	–	–
(CdS) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}	119,52	12,09	4,11	–	–
(CdS) _{0,75} (ZnTe) _{0,25}	20,09	–	–	–	–
(CdS) _{0,5} (ZnTe) _{0,5}	5,12	3,15	1,28	1,01	0,96
(CdS) _{0,25} (ZnTe) _{0,75}	3,75	2,36	1,74	0,55	–
(CdS) _{0,1} (ZnTe) _{0,9}	1,45	0,9	0,39	–	–
ZnTe	1,05	0,96	0,54	–	–

Таблица 3.10

Результаты хроматографического анализа ($\lambda = 364$ нм)

Компонент-катализатор	$C_{\text{кислорода}}, \%$	$C_{\text{водорода}}, \%$
CdS	19,42	80,58
(CdS) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}	27,75	72,25

Таблица 3.11

**Изменение концентрации ионов водорода в водной суспензии
после ее облучения (исходная среда кислая)
(компонент-катализатор – CdS, $\lambda = 540$ нм)**

Время облучения, ч	$[H^+] \cdot 10^5$, моль/л
0	6,3
1	7,1
2	8,9
3	10,0
4	10,0

Таблица 3.12

**Концентрация ионов водорода ($[H^+] \cdot 10^3$, нмоль/л) в водной
суспензии после ее облучения (исходная среда щелочная)**

Компонент-катализатор	λ , нм	Время облучения, ч					
		0	1	2	3	4	5
CdS	540	22	49	69	129	135	137
(CdS) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}		15	23	29	38	48	49
(CdS) _{0,75} (ZnTe) _{0,25}	364	2	3	5	9	10	15
(CdS) _{0,5} (ZnTe) _{0,5}	540	0,9	1,58	5,62	10	14,1	15,8
ZnTe	540	0,9	1	1,2	1,4	1,5	2

Таблица 3.13

**Концентрации ионов водорода ($[H^+] \cdot 10^3$, нмоль/л) в спиртовой
суспензии после ее облучения (исходная среда щелочная)**

Компонент-катализатор	λ , нм	Время облучения, ч					
		0	1	2	3	4	5
CdS	540	2,2	132,2	741,4	1047,3	1096,1	1096,4
(CdS) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}	540	1,5	5,2	12,3	34,7	120,2	257,2
(CdS) _{0,5} (ZnTe) _{0,5}	540	0,02	1,58	44,67	56,23	63,09	70,7
ZnTe	540	0,008	0,01	0,01	0,03	0,06	0,07

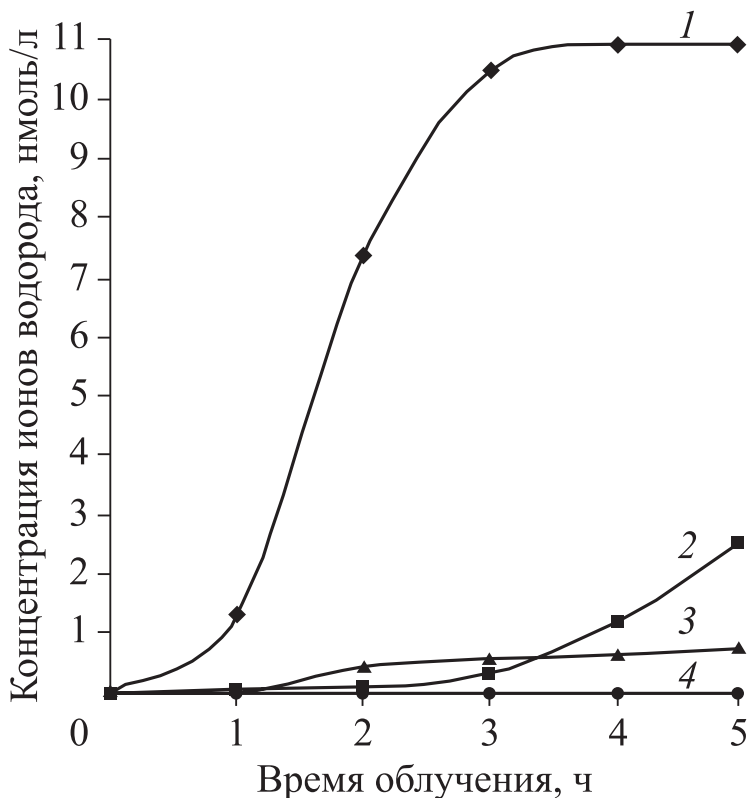


Рис. 3.26. Зависимости выделения ионов водорода от времени облучения спиртовых суспензий CdS (1), твердых растворов $(\text{CdS})_{0.9}(\text{ZnTe})_{0.1}$ (2), $(\text{CdS})_{0.5}(\text{ZnTe})_{0.5}$ (3) и теллурида цинка (4).

активность при длинах волн от 364 до 670 нм. Но при этом, как будет показано ниже, с изменением длины волны изменяется их относительное положение по фотокаталитической активности.

Как следует из результатов прямых фотокаталитических исследований с участием большинства изученных катализаторов системы CdS–ZnTe, изменение концентрации ионов водорода наиболее значительно в щелочной среде.

При облучении водных суспензий компонентов системы CdS–ZnTe с добавлением щелочи наибольшую фотокаталитическую

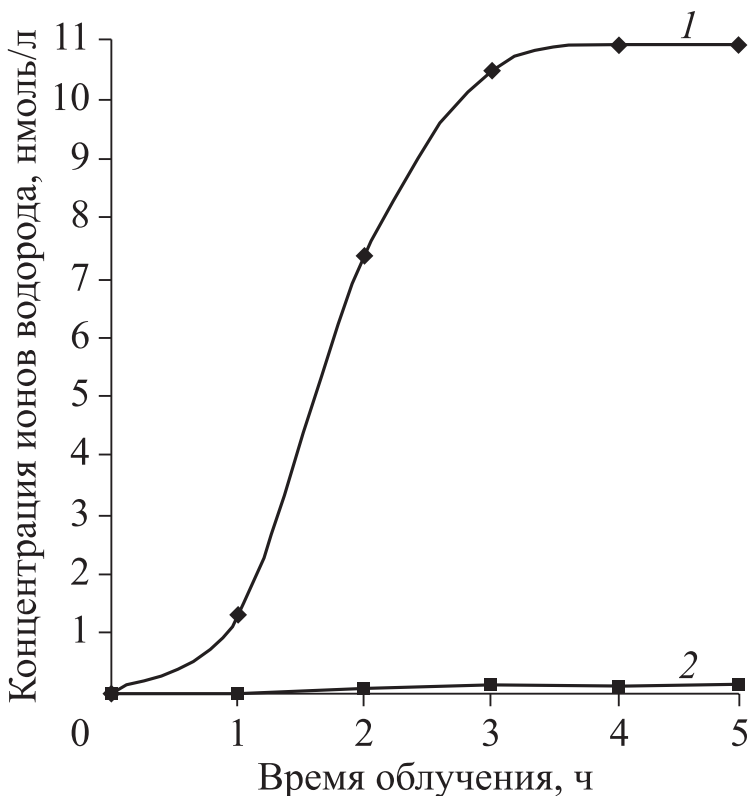


Рис. 3.27. Зависимости выделения ионов водорода от времени облучения спиртовой (1) и водной (2) суспензий CdS ($\lambda = 540$ нм).

активность проявляет сульфид кадмия. Теллурид цинка фотокаталитической активности не проявляет. Снижение длины волны излучения от $\lambda = 540$ нм до $\lambda = 364$ нм приводит к увеличению концентрации ионов водорода (см. табл. 3.9, 3.10).

При облучении спиртовых суспензий компонентов системы CdS–ZnTe прослеживается зависимость фотокаталитической активности от состава в последовательности $\text{ZnTe} \rightarrow (\text{CdS})_{0,5}(\text{ZnTe})_{0,5} \rightarrow (\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1} \rightarrow \text{CdS}$ (см. табл. 3.13, рис. 3.26), свидетельствующей о преимущественном лидерстве CdS и твердого раствора $(\text{CdS})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$.

Сравнение изученных фотокатализаторов позволяет заключить: наибольшее изменение концентрации ионов водорода наблюдается в процессе облучения спиртовой суспензии сульфида кадмия при щелочной исходной среде (см. табл. 3.13, рис. 3.27).

Интерес также представляло сравнительное поведение одного и того же полупроводника-катализатора (CdS) в обычном каталитическом и фотокаталитическом процессах. Здесь обращает на себя внимание самая низкая каталитическая активность сульфида кадмия в реакции окисления СО и самая высокая – в реакции фоторазложения C_2H_5OH .

Итак, наибольшей фотокаталитической активностью в водных и спиртовых суспензиях обладает сульфид кадмия (концентрация ионов водорода в водных суспензиях – 16 нмоль/л, в спиртовых 158 нмоль/л), из твердых растворов – $(CdS)_{0,9}(ZnTe)_{0,1}$ (концентрация ионов водорода в водных суспензиях – 12,9 нмоль/л, в спиртовых 10,5 нмоль/л). С увеличением в твердых растворах содержания теллурида цинка фотокаталитическая активность плавно уменьшается.

Максимальная степень селективного восстановления оксида азота (IV) аммиаком приходится на твердый раствор состава $(CdS)_{0,1}(ZnTe)_{0,9}$.

Изложенные факты позволяют рекомендовать сульфид кадмия и твердый раствор $(CdS)_{0,9}(ZnTe)_{0,1}$ в качестве эффективных фотокатализаторов для получения нетрадиционного горючего – водорода, а твердый раствор $(CdS)_{0,1}(ZnTe)_{0,9}$ – в качестве катализатора реакции селективного восстановления NO_2 аммиаком.

В научном плане интерес представляют установленные закономерности в изменениях объемных (ρ , ΔE) и поверхностных ($pH_{изо}$, $\Delta pH_{изо}$, $C_{общ}$, каталитических и фотокаталитических) свойств, взаимосвязь между ними, являющиеся фундаментом для прогнозируемого поиска новых материалов, адсорбентов, катализаторов, фотокатализаторов.

Глава IV

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ CdTe–ZnB^{VI}

4.1. СИСТЕМА CdTe–ZnS

4.1.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–ZnS

По разработанной технологии [1, 6] *порошки твердых растворов получали* в областях взаимной растворимости бинарных компонентов, при температуре 1173 К, *пленки* – дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298 \text{ К}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов, имеющих форму линзы АТ-среза с собственной частотой колебаний 7–8 МГц, с последующим отжигом в парах сырьевого материала [7, 12, 36, 123]. Толщину пленок определяли по изменению частоты пьезокварцевого резонатора, а также интерферометрически и исходя из условий напыления [7, 11].

О структуре компонентов системы, как и о завершении синтеза твердых растворов, *судили по результатам рентгенографических исследований* (на дифрактометре ДРОН-3, в CuK_α -излучении), которые использовали также для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами УФ-, КР-, ИК-спектроскопических исследований.

Рентгенографические исследования. Относительное положение линий на рентгенограммах и распределение их по интенсивностям свидетельствуют: теллурид кадмия и твердые растворы имеют структуру сфалерита, сульфид цинка – структуру вюрцита. При незначительном легировании сульфида цинка теллуридом кадмия и под воздействием температуры наблюдается фазовый переход из гексагональной модификации в кубическую (рис. 4.1, [124]).

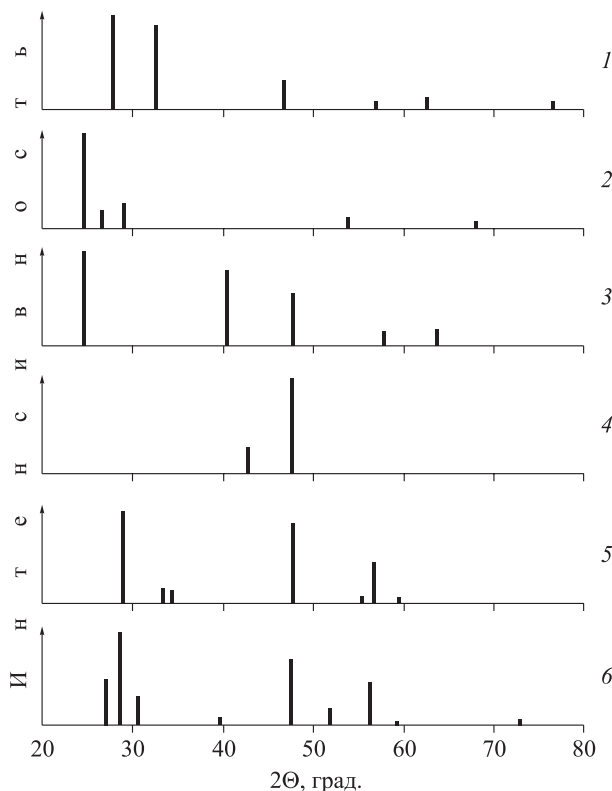


Рис. 4.1. Штрих-рентгенограммы компонентов системы CdTe–ZnS:

1 – CdTe; 2 – (CdTe)_{0.98}(ZnS)_{0.02}; 3 – (CdTe)_{0.97}(ZnS)_{0.03}; 4 – (CdTe)_{0.04}(ZnS)_{0.96}; 5 – (CdTe)_{0.03}(ZnS)_{0.97}; 6 – ZnS.

На основе рентгенограмм по соответствующим формулам [102, 103, 124, 125] рассчитаны значения параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) твердых растворов и бинарных компонентов (табл. 4.1). С изменением состава наблюдаются их монотонные изменения: в ряду $\text{CdTe} \rightarrow (\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnS}$ значения параметра решетки (a) и межплоскостных расстояний (d_{hkl}) уменьшаются, рентгеновская плотность (ρ_r) твердых растворов увеличивается, по сравнению с ρ_r бинарных компонентов (см. табл. 4.1, рис. 4.2).

Таблица 4.1

**Структурные характеристики бинарных соединений
и твердых растворов системы CdTe–ZnS, полученные
на основе рентгенографических исследований**

Состав, мол. доли	Параметры решеток, Å		Межплоскостные расстояния d_{hkl} , Å				Рентгено- вская плотность ρ_r , г/см ³
	a	c	111	220	002	004	
CdTe	6,49	—	6,496	6,508	—	—	5,83
(CdTe) _{0,98} (ZnS) _{0,02}	6,35	—	6,358	6,422	—	—	6,15
(CdTe) _{0,97} (ZnS) _{0,03}	6,33	—	6,358	6,309	—	—	6,17
(CdTe) _{0,04} (ZnS) _{0,96}	5,41	—	5,663	5,405	—	—	4,32
(CdTe) _{0,03} (ZnS) _{0,97}	5,36	—	5,344	5,360	—	—	4,38
ZnS	3,69	6,25	—	—	6,25	6,26	3,77

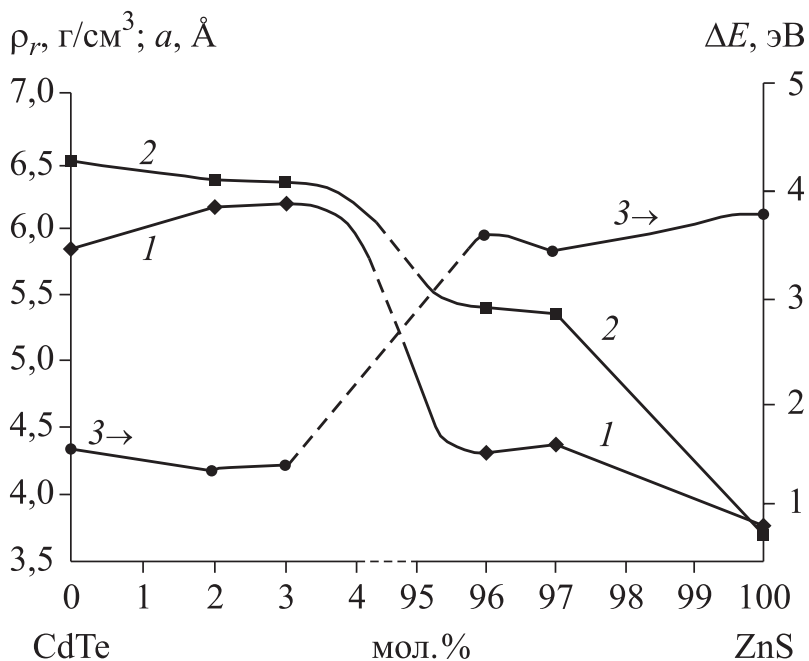


Рис. 4.2. Зависимости от состава значений рентгеновской плотности ρ_r (1), параметра решетки a (2) и ширины запрещенной зоны ΔE (3) компонентов системы CdTe–ZnS.

УФ-спектроскопические исследования

УФ-спектры твердых растворов с избыточным содержанием сульфида цинка имеют одинаковую форму со спектром бинарного компонента ZnS, а также ярко выраженное плечо при длине волны 725 нм. Аналогичное наблюдается и для твердых растворов с избыточным содержанием CdTe (рис. 4.3), что подтверждает образование твердых растворов в системе CdTe–ZnS.

На основе УФ-спектров найдены значения ширины запрещенной зоны ΔE (для твердых растворов – впервые). Для бинарных компонентов они совпадают с литературными данными (3,7 эВ для ZnS; 1,51 эВ для CdTe).

Зависимость ширины запрещенной зоны компонентов системы ZnS–CdTe от состава имеет преимущественный плавный характер: значения ΔE нарастают с увеличением содержания в твердых растворах ZnS (см. рис. 4.2).

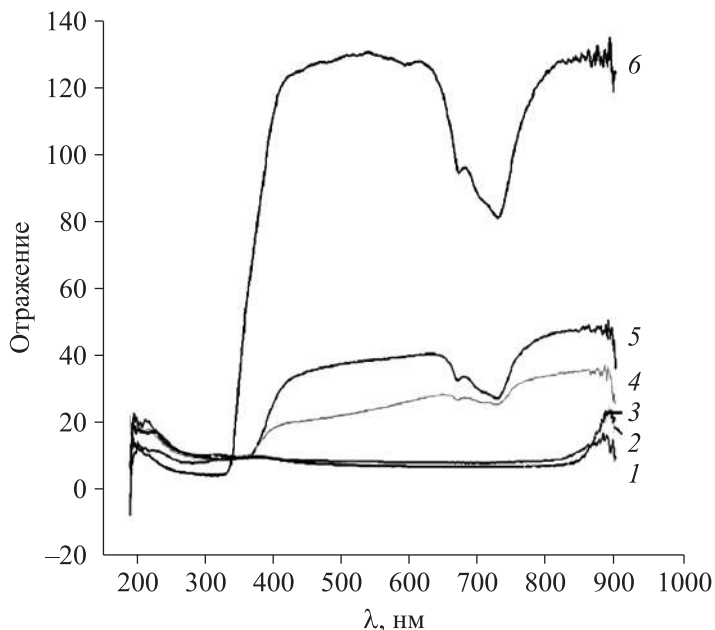


Рис. 4.3. УФ-спектры отражения компонентов системы CdTe–ZnS:

1 – CdTe; 2 – $(\text{CdTe})_{0.98}(\text{ZnS})_{0.02}$; 3 – $(\text{CdTe})_{0.97}(\text{ZnS})_{0.03}$;
4 – $(\text{CdTe})_{0.04}(\text{ZnS})_{0.96}$; 5 – $(\text{CdTe})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$; 6 – ZnS.

КР-спектроскопические исследования

В КР-спектрах твердых растворов (рис. 4.4) обнаружены пики, соответствующие частотам ω_{LO} и ω_{TO} колебаний кристаллических решеток бинарных соединений CdTe и ZnS, что является косвенным подтверждением образования твердых растворов [1, 6, 122].

По результатам КР-спектроскопических исследований выявлена зависимость люминесцентных свойств от состава системы CdTe–ZnS: ZnS ведет себя как типичный люминофор, о чем свидетельствует широкий пик с большой интенсивностью (см. рис. 4.2). Интенсивность люминесценции твердых растворов с избытком

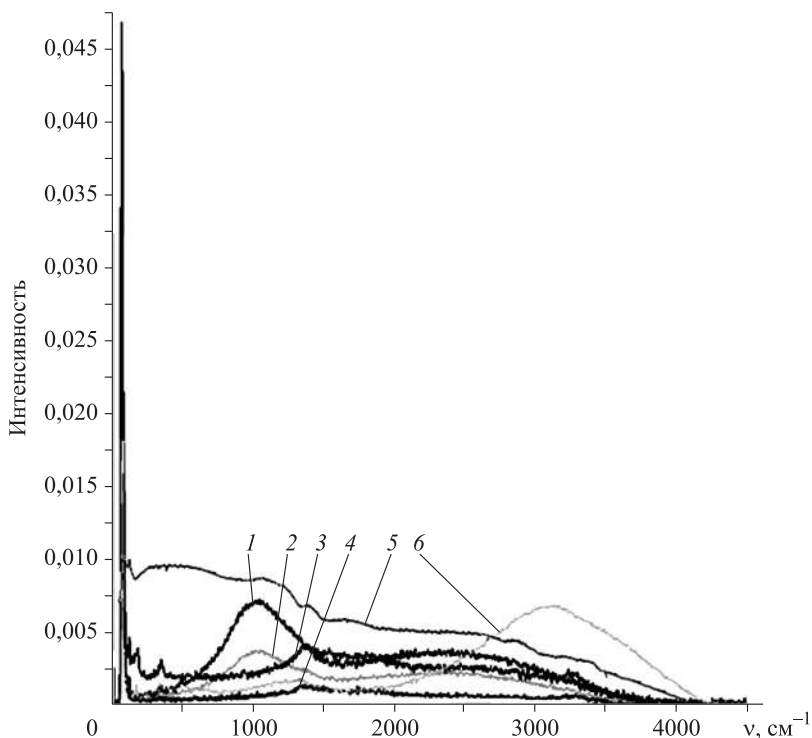


Рис. 4.4. Спектры комбинационного рассеяния компонентов системы CdTe–ZnS:

1 – $(\text{CdTe})_{0.98}(\text{ZnS})_{0.02}$; 2 – $(\text{CdTe})_{0.97}(\text{ZnS})_{0.03}$; 3 – $(\text{CdTe})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$;
4 – $(\text{CdTe})_{0.04}(\text{ZnS})_{0.96}$; 5 – ZnS; 6 – CdTe.

теллурида кадмия выше, чем твердых растворов с избытком сульфида цинка, а максимум спектрального распределения находится в длинноволновой области. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладает твердый раствор $(\text{CdTe})_{0,98}(\text{ZnS})_{0,02}$ в видимой области спектра (625 нм).

В рамках зонной теории твердого тела [11] можно дать следующее объяснение механизма люминесценции.

При возбуждении светом энергия поглощается на уровнях активатора. Это сопровождается переходом электрона с основного уровня активатора A_1 на возбужденный уровень A_2 . Электроны, вырванные возбуждающим светом, переходят в зону проводимости и локализуются на ловушках (Л). При освобождении электронов с ловушек может произойти их повторный захват или переход на уровень активатора через зону проводимости с дальнейшей рекомбинацией с центром свечения. Последнее приводит к возникновению длительного свечения, которое продолжается до тех пор, пока все электроны, захваченные ловушками, не освободятся и не прорекомбинируют с ионизационными центрами (рис. 4.5).

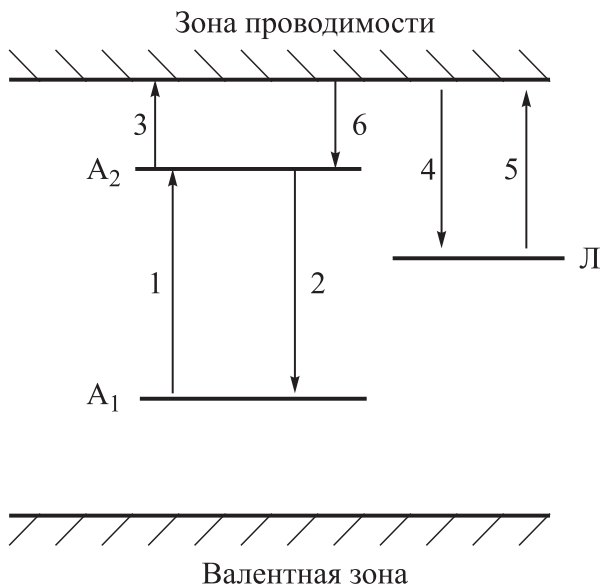


Рис. 4.5. Схема энергетических переходов (1–6) при возбуждении и испускании света люминофорами полупроводникового типа.

ИК-спектроскопические исследования

При анализе ИК-спектров (рис. 4.6) обнаружена закономерность в расположении основных ИК-полос поглощения, дополнительно подтверждающая образование твердых растворов замещения в системе CdTe–ZnS: с изменением состава системы наблюдается смещение полос, отвечающих колебаниям молекулярно-адсорбированного CO₂ и валентным колебаниям структурных гидроксильных групп на твердых растворах относительно тех

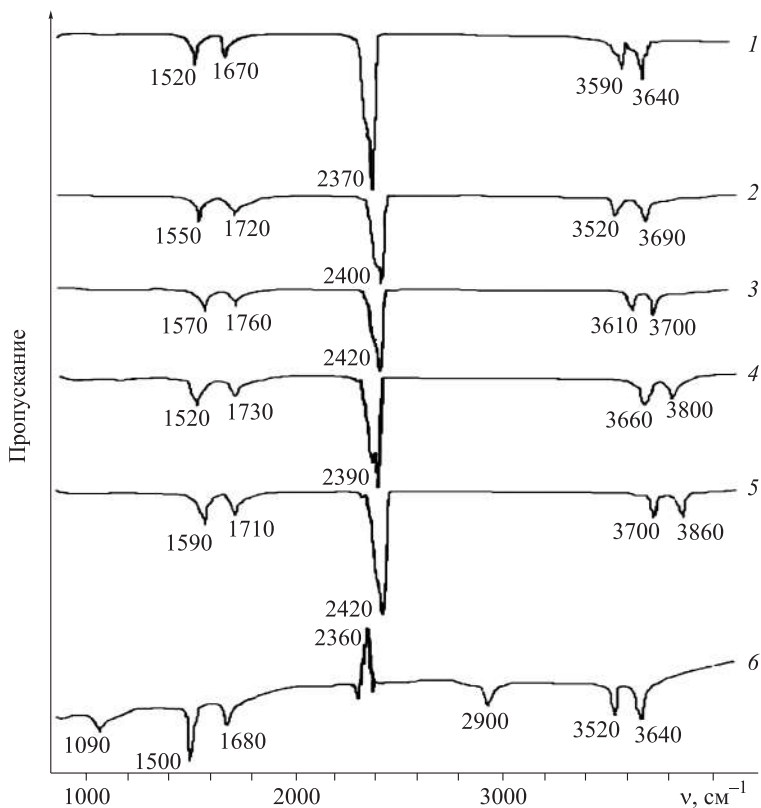


Рис. 4.6. ИК-спектры поверхностей компонентов системы CdTe–ZnS, экспонированных на воздухе:

1 – CdTe; 2 – (CdTe)_{0.98}(ZnS)_{0.02}; 3 – (CdTe)_{0.97}(ZnS)_{0.03}; 4 – (CdTe)_{0.04}(ZnS)_{0.96};
5 – (CdTe)_{0.03}(ZnS)_{0.97}; 6 – ZnS.

же полос на бинарных компонентах. Закономерно изменяется и их интенсивность.

Таким образом, представленные в данном разделе результаты выполненных исследований позволили сопоставить свойства полученных твердых растворов и бинарных компонентов, выделить общность и различие в поведении. При этом обращают на себя внимание определенные закономерности, интересные в научном и практическом аспектах. Отмечаем: с изменением состава в основном плавно, но с неодинаковыми тенденциями изменяются значения параметра решеток (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), рентгеновской плотности (ρ_r), ширины запрещенной зоны (ΔE).

4.1.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–ZnS

Как уже отмечалось, объекты исследований представляли собой порошки и пленки CdTe, ZnS, их твердых растворов, содержащих до 4 мол.% либо CdTe, либо ZnS. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах, в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [1, 6], пленки твердых растворов и бинарных компонентов – дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298 \text{ К}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов, имеющих форму линзы АТ-среза с собственной частотой колебаний 7–8 мГц [7, 10, 12, 122, 123], с последующим отжигом в парах сырьевого материала [2]. Толщину пленок определяли, исходя из условий напыления, интерферометрически и по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [7, 11]. О структуре компонентов системы, как и о завершении синтеза твердых растворов, судили по результатам рентгенографического анализа, которые использовали также для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами УФ-, КР-, ИК-спектроскопических исследований.

Химический состав поверхностей

Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям, химический состав исходных поверхностей компонентов системы CdTe–ZnS типичен для алмазоподобных полупроводников и представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды (3500–

3600 см^{-1}), группами OH^- (3700–3750 см^{-1}), углеродными соединениями (2850–2920 см^{-1}) и продуктами окисления поверхностных атомов (см. рис. 4.6).

Как уже отмечалось, обращают на себя внимание закономерности в расположении и изменении интенсивностей основных ИК-полос поглощения (отвечающих валентным колебаниям молекулярно-адсорбированного CO_2 и структурных гидроксильных групп) с изменением состава (см. рис. 4.6).

После вакуумной термической обработки (в соответствующих режимах) поверхности освобождаются от адсорбированных примесей, в значительной степени от оксидной фазы, и их состав приближается к стехиометрическому [6, 7, 10, 12, 126].

Кислотно-основные свойства поверхностей

Кислотно-основные свойства поверхностей изучали методами гидролитической адсорбции (определение pH изoeлектрического состояния поверхности $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК- и КР-спектроскопии [7, 10, 11, 122, 126].

Согласно данным, приведенным на рис. 4.7, значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ компонентов исследуемой системы, экспонированных на воздухе, в ряду $\text{CdTe} \rightarrow (\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x} \rightarrow \text{ZnS}$ изменяются от 6,29

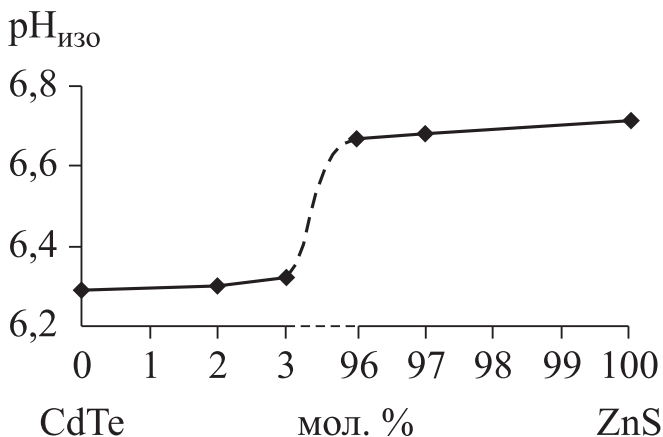


Рис. 4.7. Зависимость от состава $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхностей компонентов системы CdTe–ZnS.

(для CdTe) до 6,68 (для ZnS), увеличиваясь с ростом мольной доли ZnS. Это свидетельствует о слабокислом характере поверхностей, превалировании на них кислотных центров Льюиса и позволяет ожидать повышенную активность к основным газам.

Действительно, экспонирование компонентов системы CdTe–ZnS в NH_3 приводит к смещению $\text{pH}_{\text{изо}}$ в щелочную область, что наиболее ярко проявляется для CdTe и твердых растворов с его избытком, обладающих более кислой поверхностью. Сам факт изменения $\text{pH}_{\text{изо}}$ в NH_3 свидетельствует об адсорбционном взаимодействии последнего.

Практически плавное изменение $\text{pH}_{\text{изо}}$ с составом (см. рис. 4.7) является дополнительным подтверждением образования в системе CdTe–ZnS твердых растворов замещения.

Относительно механохимических исследований

Диспергирование в воде крупнодисперсных порошков бинарных соединений (CdTe, ZnS) и твердых растворов $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ сопровождается подкислением (уменьшением pH) и подщелачиванием (увеличение pH) среды (рис. 4.8). Это говорит о присутствии на свежееобразованной поверхности адсорбированных молекул H_2O и групп OH^- с разной подвижностью ионов H^+ [10, 12].

В частности, подкисление среды согласуется с наличием в ИК-спектрах водных дисперсий образцов полос поглощения ионов TeO_4^- , имеющих, согласно [7, 12, 126], поверхностное происхождение.

Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования подтверждают закономерность изменения $\text{pH}_{\text{изо}}$ с составом и свидетельствуют о присутствии на поверхностях компонентов различных по природе и силе кислотных центров – центров Льюиса и Бренстеда. Как и на других алмазоподобных полупроводниках [6, 7, 10], за первые ответственные координационно-ненасыщенные атомы, за вторые – адсорбированные молекулы H_2O и группы OH^- .

При анализе спектров комбинационного рассеяния (КРС) (рис. 4.9, 4.10) выявлено изменение относительной интенсивности и смещение пиков излучения с увеличением содержания CdTe, что является следствием изменения координационного окружения атомов исходных бинарных соединений, ширины запрещенной

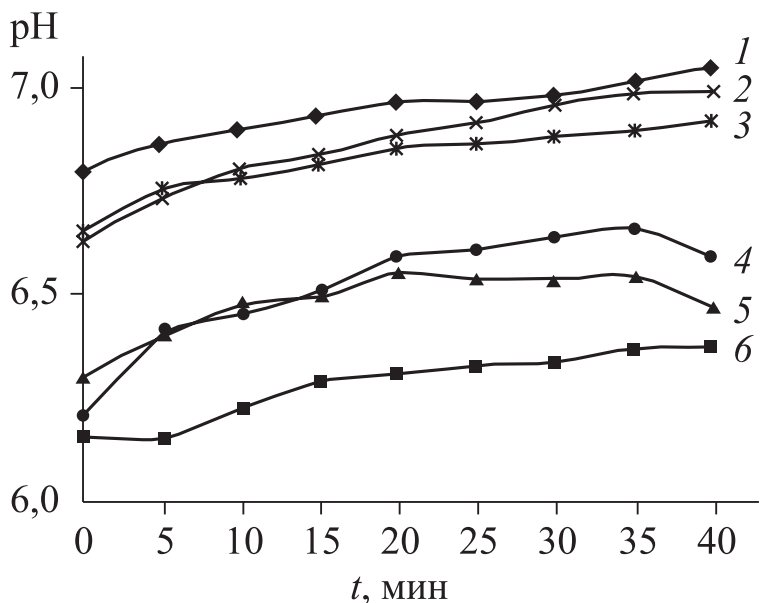


Рис. 4.8. Кинетические изотермы диспергирования в воде компонентов системы CdTe – ZnS:

1 – ZnS; 2 – $(\text{CdTe})_{0,03}(\text{ZnS})_{0,97}$; 3 – $(\text{CdTe})_{0,04}(\text{ZnS})_{0,96}$; 4 – $(\text{CdTe})_{0,97}(\text{ZnS})_{0,03}$;
5 – $(\text{CdTe})_{0,98}(\text{ZnS})_{0,02}$; 6 – CdTe.

зоны (от 3,67 до 1,5 эВ) и свидетельствует об образовании твердых растворов замещения [1, 6, 11]. Подтверждением этому является также наблюдаемый эффект люминесценции в антистоксовской области, наиболее выраженный у ZnS и снижающийся с увеличением содержания CdTe. Снижение эффекта люминесценции, обусловленного межзонными переходами, связано с возникновением в запрещенной зоне в процессе легирования примесных уровней [1, 6, 11, 127, 128].

Кроме того, КР-спектроскопические исследования позволили установить наличие наиболее сильных кислотных центров, а следовательно, наиболее координационно-ненасыщенных атомов металлов и уточнить природу активных центров адсорбции газов [1, 6, 128].

Следует обратить внимание на зависимость кислотно-основных свойств поверхности от состава системы. Об этом свиде-

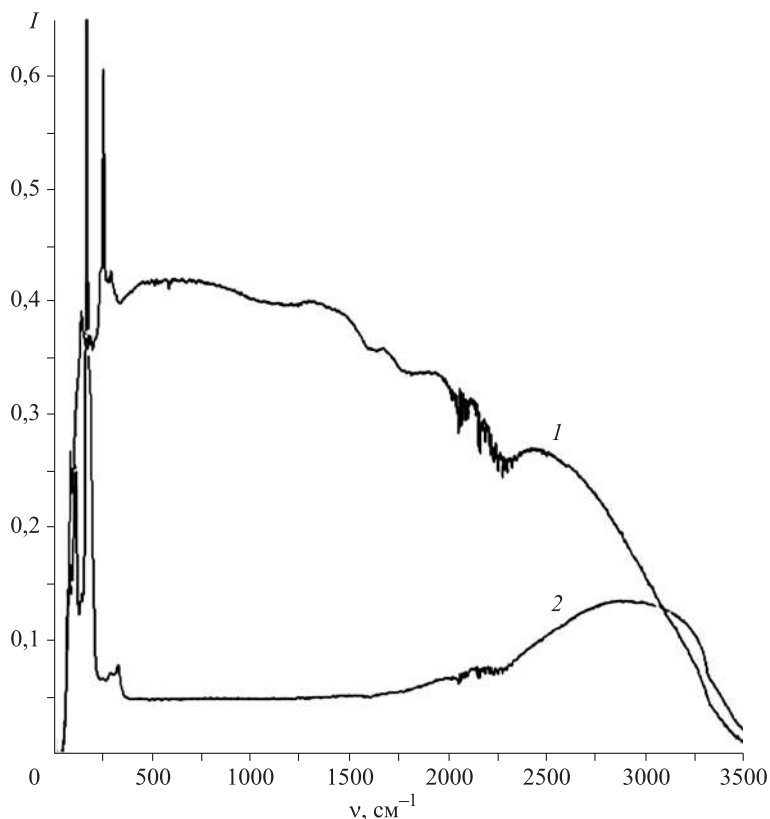


Рис. 4.9. Спектры комбинационного рассеяния ZnS (1) и CdTe (2), экспонированных на воздухе, в области антистоксовского излучения.

тельствует практически плавное изменение $pH_{\text{изо}}$ в ряду $CdTe \rightarrow (CdTe)_x(ZnS)_{1-x} \rightarrow ZnS$ (см. рис. 4.7), относительное расположение кривых диспергирования (см. рис. 4.8), а также основных полос в ИК-спектрах (см. рис. 4.6).

С точки зрения возможности прогнозирования адсорбционной активности поверхности по ее кислотно-основным свойствам, в данном случае применительно к компонентам системы $CdTe-ZnS$, обладающим слабокислой поверхностью, логично ожидать повышенную адсорбционную активность по отношению к основным газам.

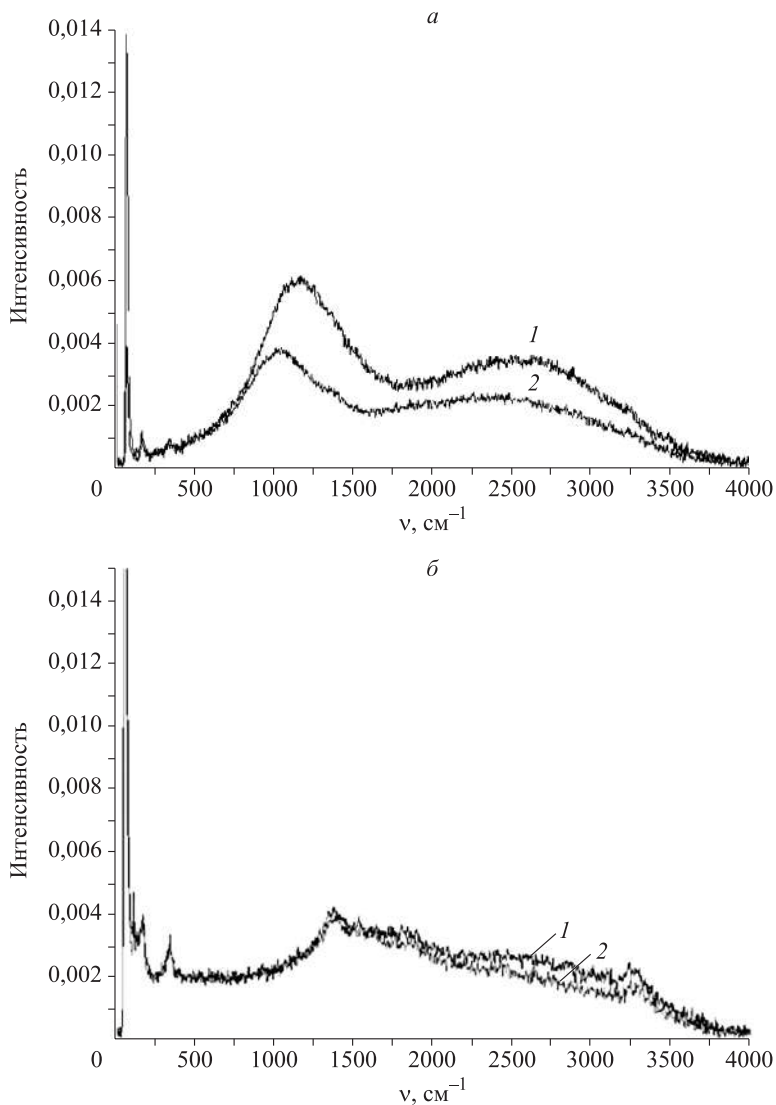


Рис. 4.10. Спектры комбинационного рассеяния твердых растворов составов $(\text{CdTe})_{0.98}(\text{ZnS})_{0.02}$ (а) и $(\text{CdTe})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$ (б), экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере аммиака (2).

Адсорбционные и адсорболюминесцентные свойства

Объекты исследований описаны в п. 4. 1.1.

Об адсорбционных свойствах твердых растворов и бинарных компонентов системы CdTe–ZnS судили по кислотно-основным характеристикам их поверхностей (п. 4.1.2) и КР-спектрам, полученным в условиях адсорбции газов.

Как уже отмечалось выше (п. 4.1.2), по кислотно-основным характеристикам поверхностей исследуемые объекты должны обладать повышенной адсорбционной активностью по отношению к основным газам. Соответственно, КР-спектроскопические исследования позволили выявить влияние адсорбции аммиака на люминесцентные свойства твердых растворов, установить наличие наиболее сильных кислотных центров, а следовательно, наиболее координационно-ненасыщенных атомов металлов и уточнить природу активных центров адсорбции газов [6, 128].

При воздействии аммиака на твердые растворы $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ наблюдается гашение люминесценции (см. рис. 4.10, табл. 4.2). При этом оно наиболее значительно для твердого раствора с избытком CdTe – $(\text{CdTe})_{0,98}(\text{ZnS})_{0,02}$, нежели для твердого раствора с избытком ZnS – $(\text{CdTe})_{0,03}(\text{ZnS})_{0,97}$. Это согласуется со значениями pH изoeлектрического состояния поверхностей. Твердый раствор с более кислой поверхностью ($\text{pH}_{\text{изо}}$ для $(\text{CdTe})_{0,98}(\text{ZnS})_{0,02}$ – 6,30) относительно активнее к основным газам (в данном случае к аммиаку), по сравнению с твердым раствором, обладающим более основной поверхностью ($\text{pH}_{\text{изо}}$ для $(\text{CdTe})_{0,03}(\text{ZnS})_{0,97}$ – 6,65). Такие тенденции распространяются и на твердые растворы других составов. А именно, при увеличении содержания CdTe в твердых

Таблица 4.2

Оптические и кислотно-основные свойства компонентов системы CdTe–ZnS

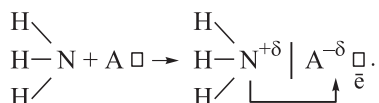
Состав, мол. доли	Интенсивность люминесценции, отн. ед.	Степень гашения люминесценции в атмосфере NH_3 , %	$\Delta\text{pH}_{\text{изо}}$
$(\text{CdTe})_{0,98}(\text{ZnS})_{0,02}$	0,0067	50	0,98
$(\text{CdTe})_{0,03}(\text{ZnS})_{0,97}$	0,0041	4	0,5

растворах наблюдаются смещение водородного показателя изоэлектрического состояния в кислую область и повышение адсорбционной активности по отношению к NH_3 , при увеличении же содержания ZnS в твердых растворах – обратные явления.

Можно предположить, что адсорбированные частицы играют роль центров безызлучательной рекомбинации, возникающих на поверхности при адсорбции. Соответственно отмеченный факт гашения люминесценции при адсорбции аммиака свидетельствует о преимущественно донорном проявлении его молекул в образующихся адсорбционных связях [6, 7, 127].

Твердый раствор с более выраженными люминесцентными свойствами обладает повышенной чувствительностью к аммиаку – токсичному компоненту газовых выбросов, а также входящему в состав выдыхаемого человеком воздуха при различных патологиях. Об этом свидетельствуют значения $\Delta p\text{H}_{\text{изо}}$ и степень гашения люминесценции (50 %) (см. табл. 4.2).

На основе полученных результатов, с учетом кислотно-основных свойств поверхностей изученных адсорбентов, электронного строения молекул адсорбата и его «поведения» на других алмазоподобных полупроводниках [6, 7, 9] сделан вывод: адсорбция NH_3 протекает по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцепторов преимущественно поверхностных атомов А, а в качестве доноров – молекул адсорбата:



Основные закономерности изменения объемных и поверхностных свойств с изменением состава системы CdTe–ZnS. Взаимосвязь между ними

Основные закономерности изменения изученных объемных и поверхностных свойств компонентов системы CdTe–ZnS продемонстрированы на рис. 4.11 и 4.12.

Анализ зависимостей свойство–состав позволил установить взаимосвязь между объемными (ρ , ΔE) и поверхностными ($p\text{H}_{\text{изо}}$, $\Delta p\text{H}_{\text{изо}}$) свойствами. В основе взаимосвязи лежит изменение элек-

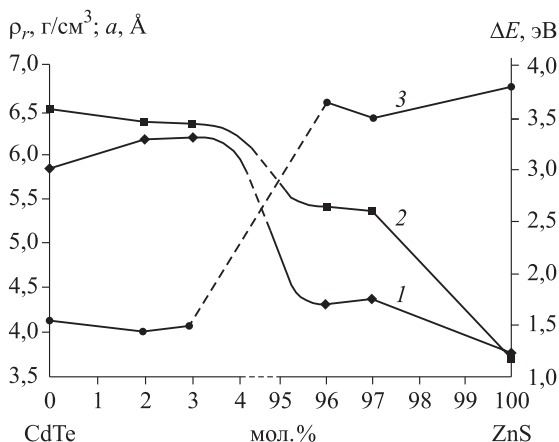


Рис. 4.11. Зависимости от состава значений рентгеновской плотности ρ_r (1), параметра решетки a (2) и ширины запрещенной зоны ΔE (3) компонентов системы CdTe–ZnS.

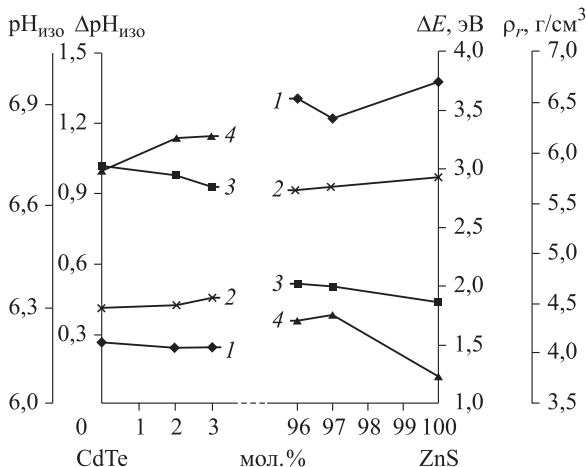


Рис. 4.12. Зависимости от состава значений ширины запрещенной зоны – ΔE (1), показателей кислотности поверхностей pH_{iso} (2), $\Delta pHiso$ (3) и рентгеновской плотности – ρ_r (4) компонентов системы CdTe–ZnS.

троотрицательности атомов и степени ионности связи. По мере нарастания доли ионной связи отмечаются увеличение значения ширины запрещенной зоны и уменьшение рентгеновской плотности (усредненное значение поглощения материалом излучения), а также уменьшение кислотности поверхности (см. рис. 4.11, 4.12).

4.2. СИСТЕМА CdTe–ZnSe

4.2.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–ZnSe

В рамках разработанной технологии навески исходных бинарных соединений предварительно подвергали измельчению, механохимической активации и спрессовывали в таблетки. *Синтез твердых растворов проводили в высокотемпературной печи Snol 6.7/1300, по программе температурного нагрева, представленной в табл. 4.3. Продукты синтеза представляли собой компактные поликристаллические слитки на дне ампулы, подвергавшиеся затем измельчению. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографических исследований, которые использовали и для аттестации полученных твердых растворов.*

Рентгенографические исследования

Рентгенографические исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 (в CuK_α -излучении, с длинами волн 0,154178 и 0,139217 нм) по методике [6, 8, 102, 103, 125, 129].

На основе полученных рентгенограмм рассчитывали (с использованием соответствующих формул [102, 103, 125]) значения постоянной решетки a , межплоскостных расстояний d_{hkl} и рентгеновской плотности ρ_r компонентов системы, а также судили об их структуре.

Основные результаты рентгенографических исследований представлены на рис. 4.13, 4.14 и в табл. 4.3. Они позволяют говорить об образовании в системе CdTe–ZnSe твердых растворов замещения в заданной области составов [6, 8, 124]. Так, линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компо-

Таблица 4.3

**Программа температурного нагрева при синтезе твердых растворов
системы CdTe–ZnSe**

Температура, °C	Время выдержки, ч:мин	Скорость подъема температуры, град./мин
Нагрев		
100	2:35	5
200	30:45	
300	51:45	
400	56:40	
500	40:15	
600	31:45	
700	34:10	3
800	31:10	
850	2:00	3 (до 800 °C) 23 (800–850 °C)
900	29:30	3 (до 800 °C) 23 (800–900 °C)
950	22:45	3 (до 800 °C) 2 (800–900 °C) 1 (900–950 °C)
Гомогенизирующий отжиг		
500	112:30	5
Охлаждение		
Режим выключенной печи		

нентов при постоянном их числе (см. рис. 4.14); зависимости значений параметра решетки (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) от состава компонентов системы близки к линейным (см. табл. 4.4, рис. 4.14). Незначительные отклонения от линейных зависимостей наблюдаются для твердого раствора состава $(\text{CdTe})_{0,95}(\text{ZnSe})_{0,05}$. В связи с этим необходимо отметить, что зависимости параметров решеток и других характеристик полупроводниковых твердых растворов замещения от состава могут отличаться от линейных [6, 108, 130].

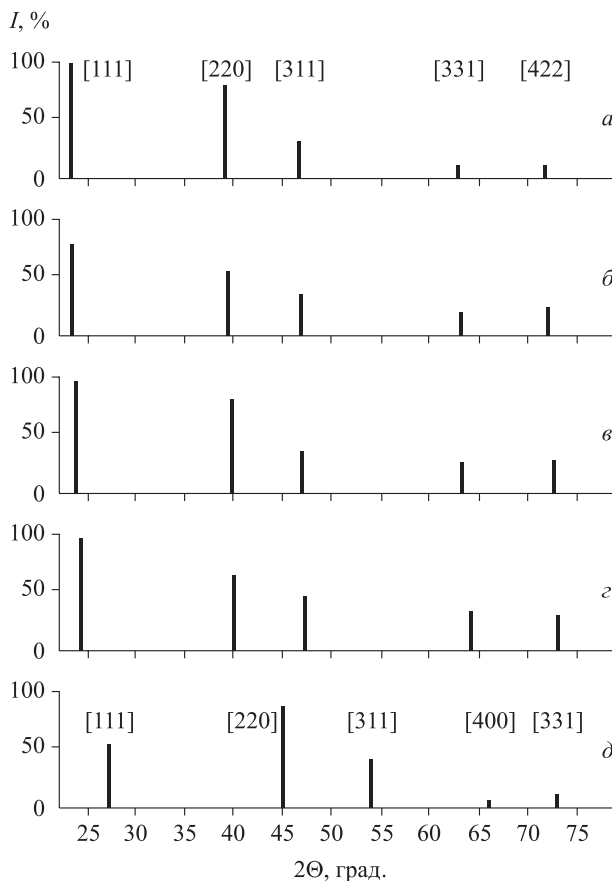


Рис. 4.13. Схемы рентгенограмм компонентов системы CdTe–ZnSe, содержащих 0 (а), 5 (б), 10 (в), 15 (г) и 100 мол.% ZnSe (д).

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных линий свидетельствует о полном завершении процесса синтеза твердых растворов.

В соответствии с положением и распределением по интенсивностям основных линий все компоненты системы CdTe–ZnSe имеют кубическую структуру сфалерита.

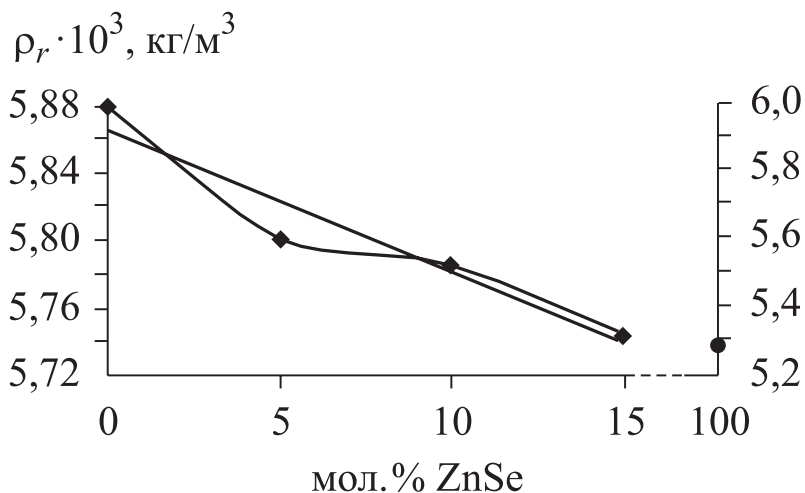
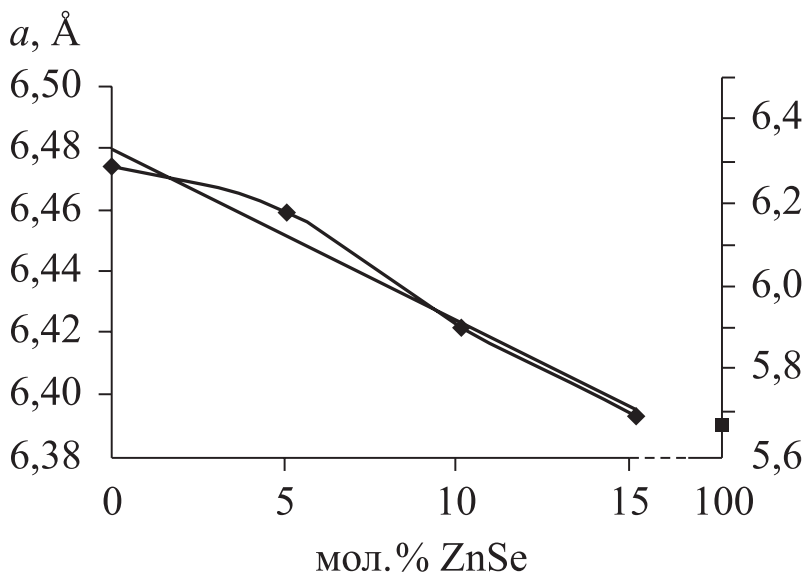


Рис. 4.14. Концентрационные зависимости значений параметра решеток (a) (вверху) и рентгеновской плотности (ρ_r) (внизу) компонентов системы CdTe–ZnSe.

**Значения параметра кристаллических решеток (a),
межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r)
компонентов системы CdTe–ZnSe**

Состав	a , Å	d_{hkl} , Å			ρ_r , г/см ³
		111	220	311	
CdTe	6,474	3,738	2,289	1,952	5,88
(CdTe) _{0,95} (ZnSe) _{0,05}	6,459	3,729	2,284	1,947	5,80
(CdTe) _{0,90} (ZnSe) _{0,10}	6,421	3,707	2,270	1,936	5,78
(CdTe) _{0,85} (ZnSe) _{0,15}	6,392	3,690	2,260	1,927	5,74
ZnSe	5,664	3,270	2,003	1,708	5,28

4.2.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–ZnSe

Химический состав поверхностей компонентов системы CdTe–ZnSe, установленный на основе ИК-спектроскопических исследований (ИКС МНПВО), типичен для алмазоподобных полупроводников [6, 7, 10] и представлен преимущественно адсорбированными молекулами воды, группами OH[–], диоксидом углерода, продуктами окисления поверхностных атомов.

Согласно исследованиям кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы CdTe–ZnSe (методами гидrolитической адсорбции, неводного кондуктометрического титрования, механохимии, ИК-спектроскопии), значения *pH* изоэлектрического состояния (*pH*_{изо}) поверхностей всех компонентов (бинарных и твердых растворов), длительное время хранившихся на воздухе, меньше 7. Это свидетельствует о превалировании на поверхностях кислотных центров Льюиса. Ответственными за них, как и на других алмазоподобных полупроводниках [6, 7, 10], являются координационно-ненасыщенные атомы, присутствие которых установлено методом ИКС МНПВО (рис. 4.15).

Роль координационно-ненасыщенных атомов как кислотных (активных) центров подтверждают *результаты механохимических исследований* (с привлечением ИК-спектроскопии). Они показали: диспергирование в дистиллированной воде крупнодисперсных порошков компонентов изучаемой системы, экспонированных на

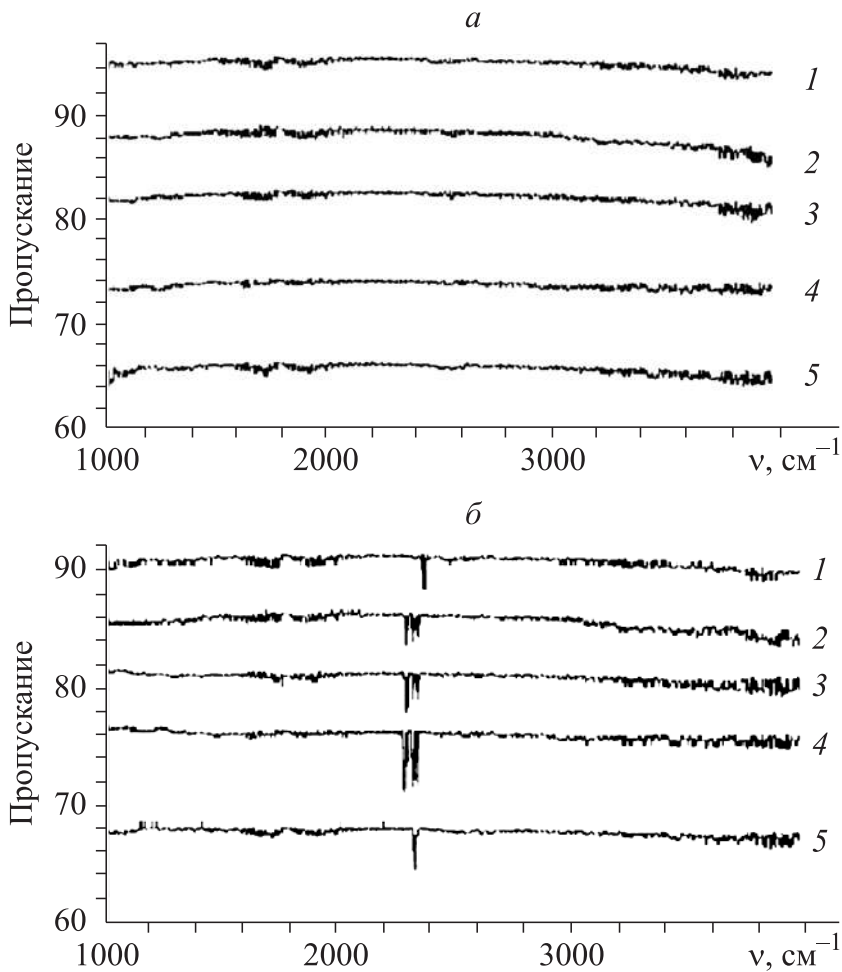
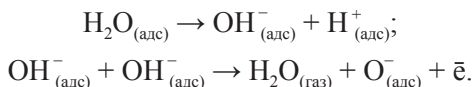


Рис. 4.15. ИК-спектры МНПВО поверхностей компонентов системы CdTe–ZnSe:

1 – ZnSe; 2 – $(\text{CdTe})_{0.85}(\text{ZnSe})_{0.15}$; 3 – $(\text{CdTe})_{0.90}(\text{ZnSe})_{0.10}$; 4 – $(\text{CdTe})_{0.95}(\text{ZnSe})_{0.05}$; 5 – CdTe, экспонированных в вакууме (*a*) и CO (*б*).

воздухе, приводит к подкислению среды вследствие образования кислот H_2TeO_4 и H_2SeO_4 . Последние являются продуктами взаимодействия координационно-ненасыщенных атомов Se и Te с активными частицами H^+ и O^- , образующимися по схеме [6, 7, 12]



Указанные кислоты H_2TeO_4 и H_2SeO_4 в процессе механохимического воздействия переходят в среду, обуславливая понижение pH (подкисление).

Изложенную выше информацию существенно дополняют *результаты неводного кондуктометрического титрования*, которые позволили подтвердить природу, определить концентрацию кислотных центров.

Дифференциальные кривые $\Delta\sigma/\Delta V = f(V)$ (σ – электропроводность, $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-1}$; V – объем, мл), содержащие по несколько пиков, свидетельствуют о существовании на поверхностях компонентов исследуемой системы различных типов кислотных центров. Можно предположить, что за первый пик ответственны льюисовские кислотные центры, а за остальные – бренстедовские. Подтверждением служит «поведение» pH изoeлектрического состояния поверхности: плавное смещение точки $\text{pH}_{\text{изо}}$ в щелочную область с ростом x_{ZnSe} , что, в свою очередь, дополнительно убеждает в образовании в системе CdTe–ZnSe твердых растворов замещения.

В целом найденные закономерности изменения кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы CdTe–ZnSe с составом являются отражением донорно-акцепторного и других внутренних взаимодействий в твердых растворах.

Адсорбционные и электрофизические свойства поверхностей

Адсорбционные исследования

Адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания, волюмометрическим и ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (на фурье-спектрометре инфракрасном ИнфралЮМ ФТ-02 [6, 7, 9, 11]), в интервалах температур 243–453 К и давлении 3–26 Па.

Адсорбенты представляли собой порошки ($S_{уд} \sim 0,5\text{--}1,4 \text{ м}^2$) и пленки ($d = 30\text{--}60 \text{ нм}$) CdTe, ZnSe и твердых растворов $(\text{CdTe})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ ($x = 0,15; 0,10; 0,05$).

Адсорбаты получали по известным методикам [131].

Величины адсорбции газов на всех компонентах системы CdTe–ZnSe составляют $\alpha \cdot 10^{-4}$ ммоль/м². Опытные зависимости адсорбции $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(P)$, $\alpha_T = f(t)$ (см. рис. 1.8, 4.16, 4.17), сохраняя определенное сходство на всех компонентах системы CdTe–ZnSe, вместе с тем, своим видоизменением с изменением состава отражают взаимное влияние исходных бинарных соединений (CdTe, ZnSe). Уже внешнее их рассмотрение позволяет говорить о протекании преимущественно химической активированной адсорбции, начиная с 260–298 К [6, 7, 11, 130]. Подтверждением служат результаты анализа равновесных и кинетических изотерм адсорбции, расчетов энергии активации (E_a) и термодинамических характеристик адсорбции ($q_a, \Delta S_a$).

Равновесные изотермы адсорбции описываются в основном уравнением Фрейндлиха, кинетические изотермы адсорбции – уравнением Рогинского–Зельдовича–Еловича [11, 132]. Это позволило рассчитать средние значения энергии активации адсорбции при различных заполнениях поверхности (величинах адсорбции α) по уравнению С. З. Рогинского [11, 132]. Теплоты адсорбции определяли по уравнению Клапейрона–Клаузиуса для нисходящих участков изобар $\alpha_p = f(T)$ и по уравнению, предложенному в [11], для всего исследованного интервала температур. Там же описан способ расчета изменения энтропии адсорбции.

Порядок величин E_a, q_a (с поправкой на возможные заниженные значения теплот химической адсорбции на алмазоподобных полупроводниках [7, 9]) подтверждает химическую природу адсорбционного взаимодействия газов с поверхностью компонентов системы CdTe–ZnSe. Они достигают 21–47 и 8–20 кДж/моль соответственно. В согласии с ними находятся и отрицательные величины изменений энтропии адсорбции ((–62 ÷ –81) Дж/моль · К), обусловленные, скорее всего, частичным или полным торможением вращательных и поступательных степеней свободы адсорбированных молекул и, соответственно, образованием относительно прочных связей [9, 11].

С ростом степени заполнения поверхности энергия активации растет, теплота адсорбции уменьшается, что указывает на неодно-

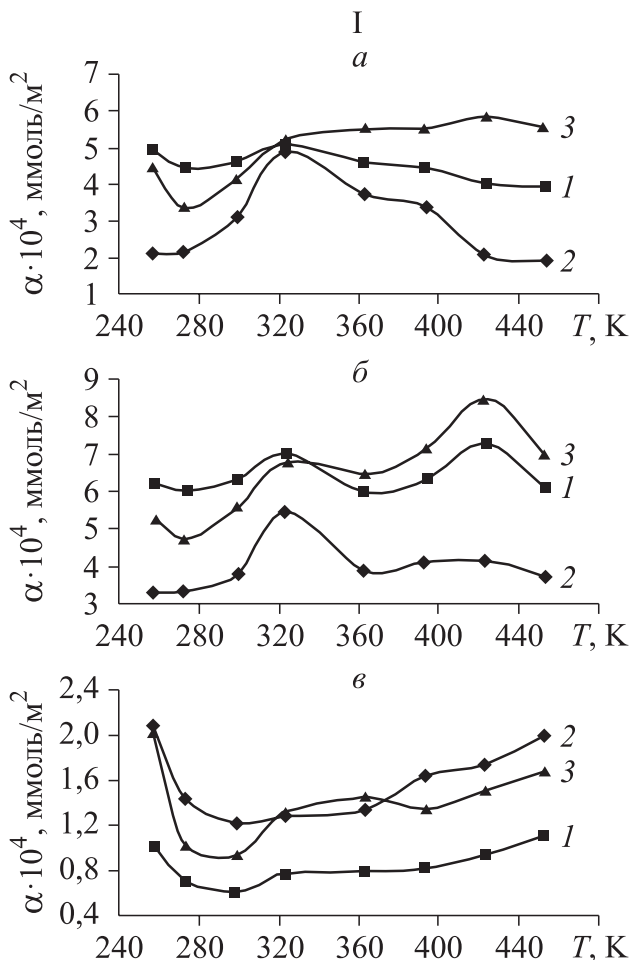


Рис. 4.16. Температурные зависимости величин адсорбции CO (1), O_2 (2) и смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ (3) на CdTe (*a*), $(\text{CdTe})_{0.95}(\text{ZnSe})_{0.05}$ (*б*) и ZnSe (*в*) при $P_n = 15$ Па (I); равновесные изотермы адсорбции CO на компонентах системы $\text{CdTe}-\text{ZnSe}$, содержащих 0 (*a*), 5 (*б*), 10 (*в*), 15 (*г*) и 100 (*д*) мол.% ZnSe , при температурах: 257 (1), 273 (2), 323 (3), 423 (4), 453 (5) (II); равновесные изотермы адсорбции O_2 на компонентах системы $\text{CdTe}-\text{ZnSe}$, содержащих 0 (*a*), 5 (*б*), 10 (*в*), 15 (*г*) и 100 (*д*) мол.% ZnSe , при температурах: 257 (1), 273 (2), 323 (3), 423 (4), 453 (5) (III); равновесные изотермы адсорбции $\text{CO} + \text{O}_2$ на компонентах системы $\text{CdTe}-\text{ZnSe}$, содержащих 0 (*a*), 5 (*б*), 10 (*в*), 15 (*г*) и 100 (*д*) мол.% ZnSe , при температурах: 257 (1), 273 (2), 323 (3), 423 (4), 453 (5) K (IV).

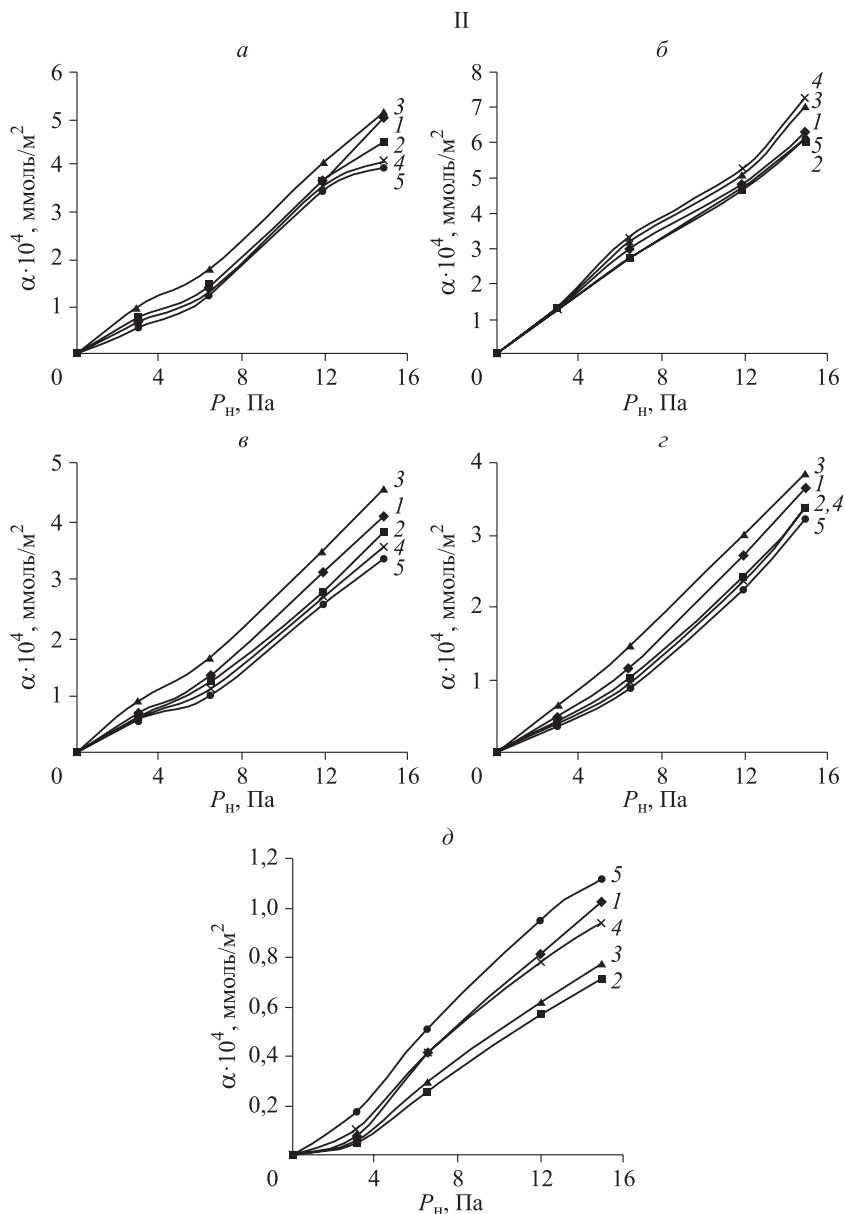


Рис. 4.16. Продолжение.

III

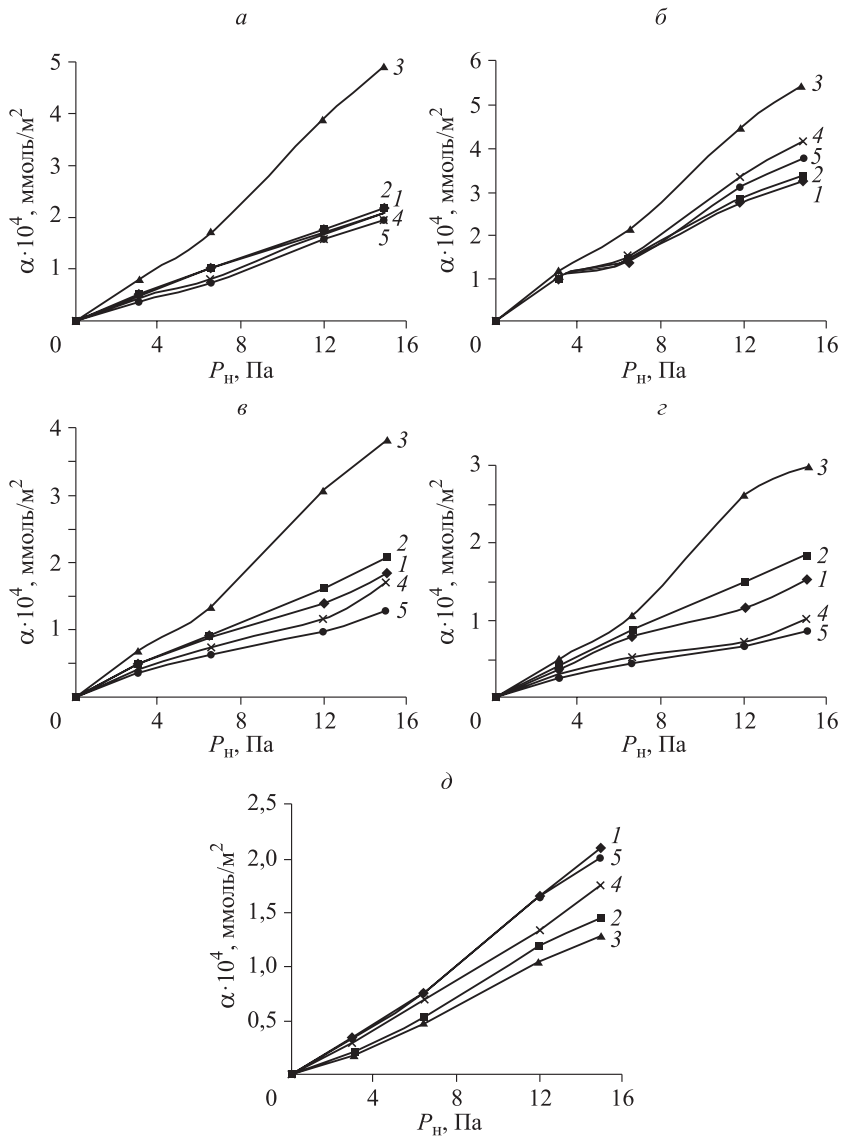


Рис. 4.16. Продолжение.

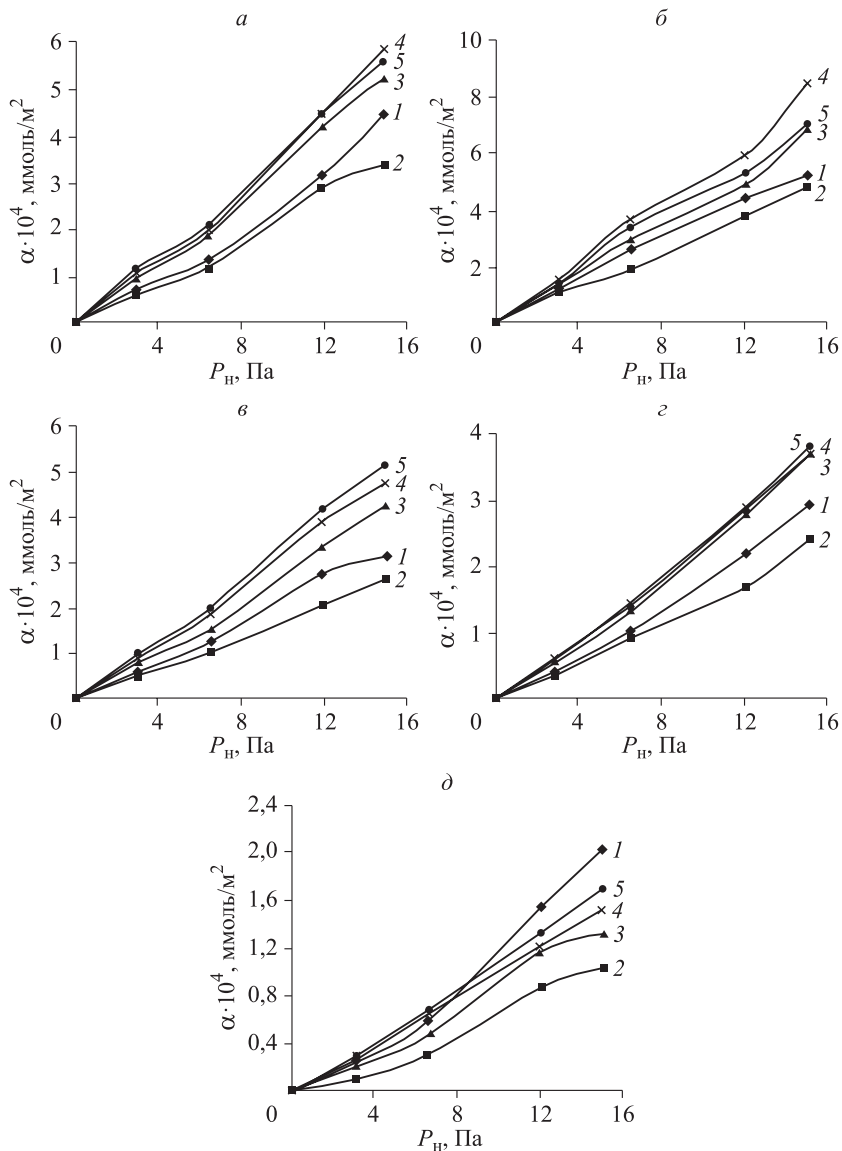


Рис. 4.16. Окончание.

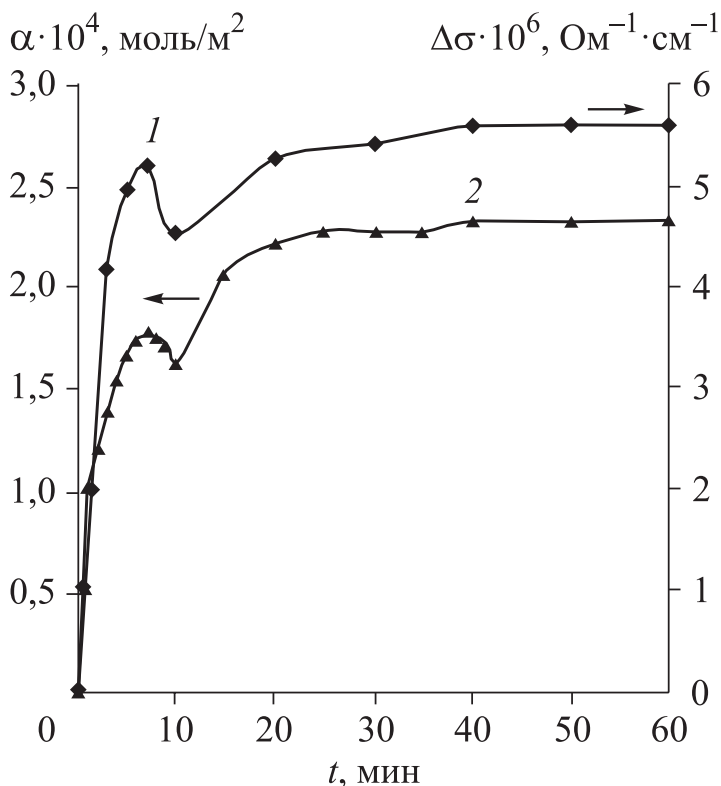


Рис. 4.17. Кинетические изотермы адсорбции (1) на нанопленке $(\text{CdTe})_{0.95}(\text{ZnSe})_{0.05}$ и изменения ее электропроводности (2) в атмосфере CO ($P_{\text{H}} = 15$ Па, $T = 323$ К).

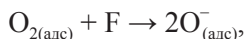
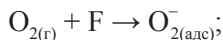
родный характер поверхности и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров.

С таким утверждением согласуются результаты исследований кислотно-основных свойств поверхности данных адсорбентов. Выполненные с использованием методов определения pH изоэлектрического состояния, механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии они указали на наличие на поверхностях нескольких типов кислотных центров, ответственными за которые должны выступать, как и на других алмазоподобных полупроводниках [9, 13, 133], координационно-ненасы-

щенные атомы с окружающими их вакансионными дефектами (люйсовские центры) и адсорбированные молекулы H_2O , группы OH^- (бренстедовские центры).

Из анализа полученных результатов адсорбционных исследований, с учетом кислотно-основных свойств поверхностей адсорбентов, электронного строения молекул адсорбатов, их «поведения» на других алмазоподобных полупроводниках [7, 9, 10], следует: адсорбция CO , NH_3 протекает по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцепторов преимущественно поверхностных атомов А (со свободными d - и p -орбиталями и с более выраженными металлическими свойствами) и в качестве доноров – молекул адсорбатов. Образование донорно-акцепторных связей подтверждают ИК-спектры, содержащие, в частности, после адсорбции CO полосы в области $2090\text{--}2180\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4.15).

Кислород, как и в [9, 10, 134], адсорбируется по ион-радикальному механизму:



где F – вакансия атома В (Te, Se), захватившая электрон (F-центр). Не исключено взаимодействие кислорода со сверхстехиометричными атомами В с образованием связей $\text{O}_2^{\delta-}\text{Te}^{+\delta}$ или $\text{O}_2^{\delta-}\text{Se}^{+\delta}$.

Сопоставление адсорбционных свойств бинарных компонентов и твердых растворов системы $\text{CdTe}\text{--}\text{ZnSe}$ выявило следующее: с увеличением мольного содержания теллурида кадмия величины адсорбции CO , O_2 и их смесей преимущественно возрастают в последовательности $\text{ZnSe} \rightarrow (\text{ZnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x} \rightarrow \text{CdTe}$, проходя через максимум, отвечающий твердому раствору состава $(\text{CdTe})_{0,95}(\text{ZnSe})_{0,05}$.

Соотношения между величинами индивидуальной и совместной адсорбции при различных температурных условиях неодинаковы (см. рис. 4.16). При адсорбции смесей газов проявляются как фактор сверхаддитивности, так и правило вытеснения.

Проявление фактора сверхаддитивности позволяет говорить о наличии химического взаимодействия между CO и O_2 при их совместном присутствии в соответствующих температурных условиях. Что касается относительной роли газов в смеси, то наиболее

активным на CdTe и твердых растворах оказался оксид углерода, на ZnSe – кислород. Такой факт позволяет считать возможным протекание реакции по ударному механизму.

О преимущественно донорном действии молекул-адсорбатов свидетельствуют результаты измерения электропроводности.

Электрофизические исследования

В плане выяснения природы, механизма адсорбции газов, а также в связи с поиском новых высокочувствительных, селективных материалов для сенсоров-датчиков, необходимых для контроля и защиты окружающей и технологических сред, интерес представляют, наряду с первоочередными прямыми адсорбционными исследованиями, исследования влияния адсорбированных газов на электропроводность адсорбентов.

Электропроводность (σ) измеряли зондовым компенсационным методом [6, 11] в вакууме и в условиях адсорбции оксида углерода, аммиака.

Обращает на себя внимание рост электропроводности адсорбентов в условиях ожидаемой химической адсорбции CO, NH₃ и тем значительнее, чем выше температура и давление в обозначенных пределах (рис. 4.18). Сам факт изменения электропроводности при контакте адсорбентов с газами указывает на изменение электронного состояния поверхности, что возможно при наличии химического взаимодействия в системах адсорбент–адсорбат. Здесь *несомненный интерес представляет и внешний вид кинетических кривых изменения электропроводности* (кривых заряжения поверхности):

$$\Delta\sigma = f(t).$$

Его сходство с внешним видом кинетических кривых адсорбции

$$\alpha_T = f(t)$$

(см. рис. 4.17) свидетельствует о преобладающей роли в кинетике заряжения поверхности адсорбционных состояний и о том, что молекулы адсорбата блокируют активные центры, ответственные и за адсорбцию, и за поверхностную проводимость.

А это подтверждает в данном случае неоднократно обнаруженное при исследовании поверхностей алмазоподобных полупровод-

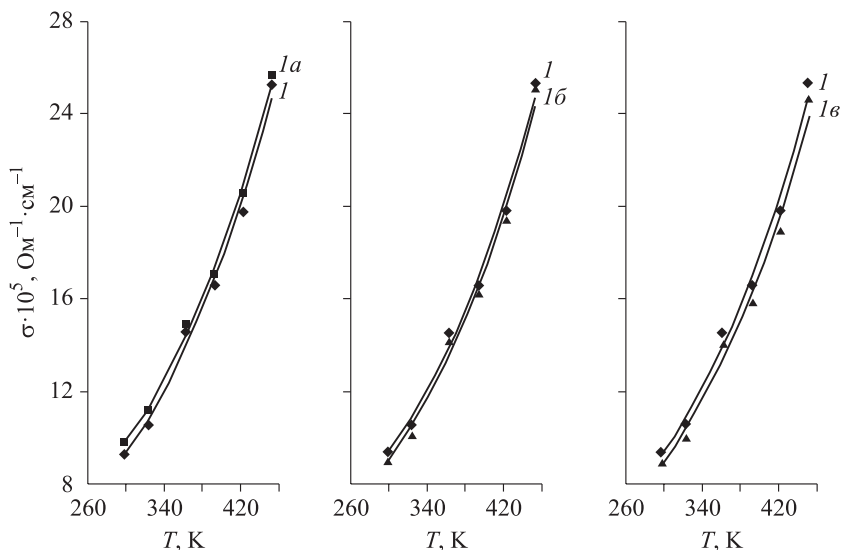


Рис. 4.18. Температурные зависимости электропроводности нанопленки $(\text{CdTe})_{0.95}(\text{ZnSe})_{0.05}$ в вакууме (l), атмосфере CO (la), O_2 (lb) и смеси $\text{CO} + 2\text{O}_2$ ($lб$) при $P_{\text{н}} = 15$ Па.

ников [9–13, 134] одинаковое происхождение активных центров адсорбции и поверхностных состояний.

В пользу такого утверждения говорит и отмеченный параллелизм зависимостей кислотно-основная характеристика–состав, адсорбционная характеристика–состав (рис. 4.19), позволивших, в свою очередь, выявить наиболее активные компоненты системы по отношению к CO и NH_3 , предложенные в качестве материалов первичных преобразователей сенсоров-датчиков. При выборе материалов и определении условий работы созданных на их основе сенсоров-датчиков учитывались обратимость процессов химической адсорбции и селективность поверхности по отношению к выбранным газам.

При различной координационной ненасыщенности поверхностных атомов (тем более, в многокомпонентных системах) возможно образование нескольких донорно-акцепторных связей, различающихся степенью делокализации электронов и прочностью, что согласуется с наличием на ряде изобар адсорбции, преимуще-

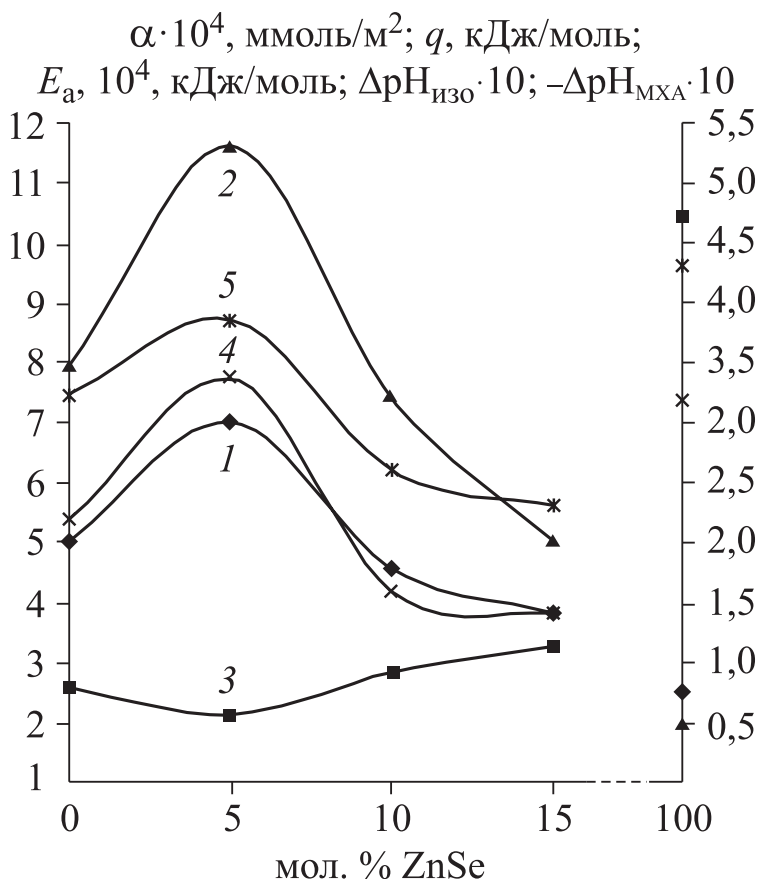


Рис. 4.19. Концентрационные зависимости величин адсорбции α (1), дифференциальной теплоты q_a (3) и энергии активации E_a (2) адсорбции CO; $\Delta p H_{\text{ИЗО}}$ после экспонирования в CO (4); изменения pH при диспергировании в воде ($\Delta p H_{\text{МХА}}$) (5) на компонентах системы CdTe–ZnSe ($T = 323$ K, $P_{\text{H}} = 15$ Па).

ственно на твердых растворах, более одного восходящих участков и упомянутых полос в ИК-спектрах (см. рис. 4.15), неодиночных и частично смещенных в сторону меньших частот при адсорбции CO на твердых растворах. (Смещение полос в сторону меньших частот означает упрочнение соответствующих связей [135].)

Исследование роли габитуса и размерных эффектов в протекании адсорбции

Для проведения таких исследований были выбраны в качестве адсорбентов наноразмерные пленки наиболее активного компонента – твердого раствора $(\text{CdTe})_{0,95}(\text{ZnSe})_{0,05}$, в качестве адсорбата – оксид углерода.

Относительно влияния габитуса. Отмечаем:

- повышенную адсорбционную активность пленок (на 2–3 порядка по сравнению с порошками, соответственно $\alpha \cdot 10^4$ ммоль/ м^2 и $\alpha \cdot (10\text{--}10^2)$ ммоль/ м^2). Величина адсорбции СО растет с уменьшением геометрического размера пленки адсорбента (рис. 4.20, 4.21).

- Качественное совпадение адсорбционных характеристик порошков и пленок толщиной 60–730 нм, в частности, сходство кривых температурной зависимости величин адсорбции, что является дополнительным подтверждением вывода [1, 9] о сохранении локальных активных центров алмазоподобных полупроводников, ответственных за адсорбционные и каталитические процессы, при изменении габитуса образцов.

- Влияние индивидуальных особенностей наночастиц, что находит отражение как в повышенной адсорбционной активности наноразмерных пленок (на порядок), по сравнению с пленкой толщиной 730 нм, так и в видоизменении кривых $\alpha_p = f(T)$ (см. рис. 4.20). Уменьшение толщины пленки с 60 до 19 нм приводит к снижению температуры начала химической активированной адсорбции до 257 К. При этом на кривых температурной зависимости величины адсорбции появляется дополнительный максимум, свидетельствующий о проявлении новой формы адсорбированного СО.

Относительно возможных причин отмеченных размерных эффектов. К ним следует отнести:

- увеличение степени дефектности поверхности при снижении линейных размеров адсорбентов, на что указали изображения поверхности пленок, полученные методом атомно-силовой микроскопии, а также расчеты параметров шероховатости (рост среднего арифметического отклонения профиля (R_a) при снижении толщины пленки).

- Увеличение доли поверхностных атомов адсорбентов. Так, в результате расчетов, выполненных по методике [136], было установлено: с уменьшением линейного размера частиц твердого рас-

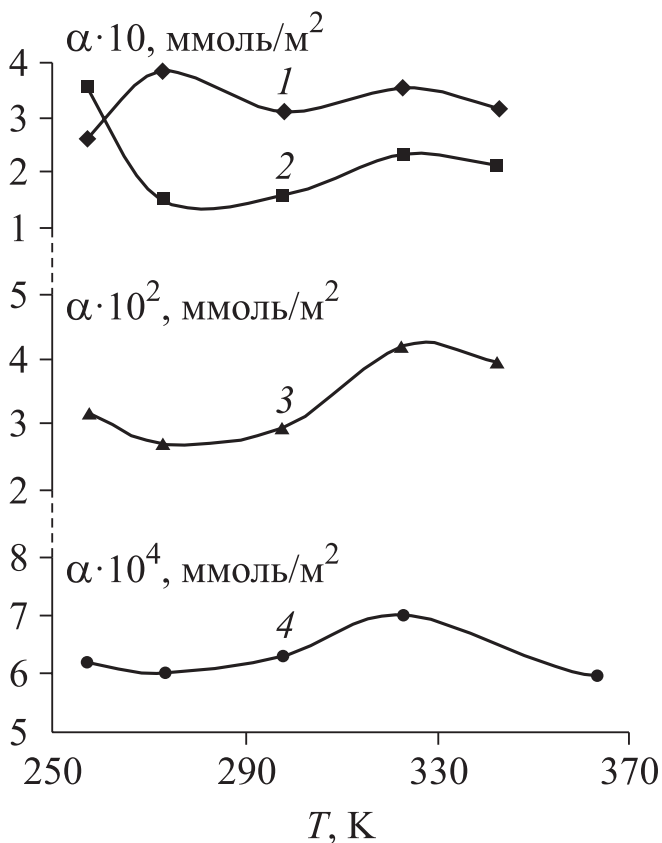


Рис. 4.20. Температурные зависимости величин адсорбции СО на пленках толщиной 19 (1), 60 (2), 730 нм (3) и порошке ($d_{\text{сред}} = 26073$ нм) (4) твердого раствора $(\text{CdTe})_{0.95}(\text{ZnSe})_{0.05}$ при $P_{\text{H}} = 15$ Па.

твора $(\text{CdTe})_{0.95}(\text{ZnSe})_{0.05}$ растет доля поверхностных атомов. Аналогичным образом изменяется и адсорбционная активность по отношению к СО (см. рис. 4.20).

- Квантовые размерные эффекты. Известно, что наноструктуры, к числу которых относятся наноразмерные пленки твердого раствора $(\text{CdTe})_{0.95}(\text{ZnSe})_{0.05}$, имеют одно или более измерений с уменьшенным масштабом длин. Это приводит к квантованию энергии носителей, соответствующих движениям в таких измере-

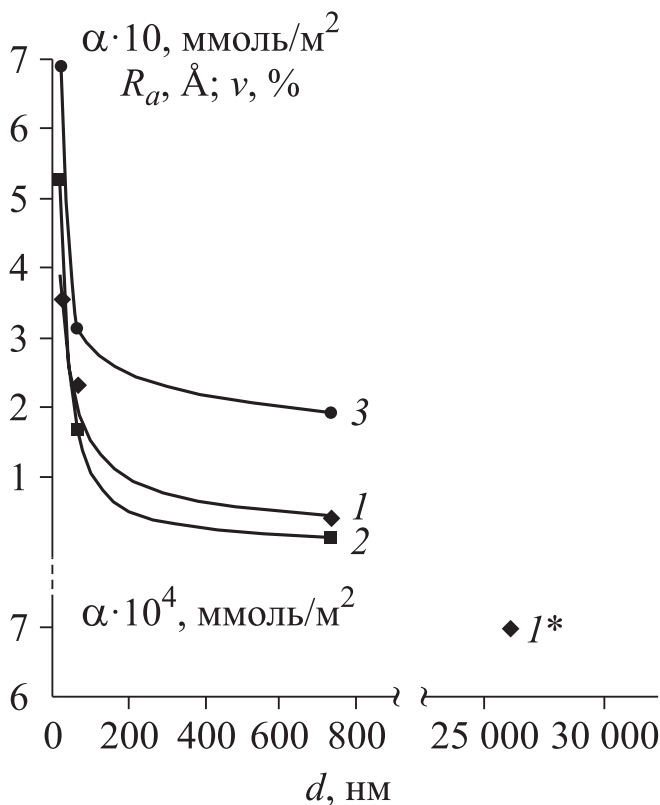


Рис. 4.21. Зависимости величин адсорбции СО (α) при $T = 323 \text{ К}$, $P_{\text{H}} = 15 \text{ Па}$ (1, I^*), объема поверхностного слоя адсорбента (V) (2) и среднего арифметического отклонения профиля (R_a) (3) от линейных размеров пленки (1–3) и порошка (I^*) твердого раствора $(\text{CdTe})_{0.95}(\text{ZnSe})_{0.05}$.

ниях [129, 137, 138], что не может не сказаться на поверхностных свойствах (в частности, адсорбционных и каталитических) таких объектов. Так, по данным [139], максимумы каталитической активности наночастиц во многих случаях приходится на область проявления квантовых размерных эффектов.

В связи с вышесказанным, представлялось целесообразным произвести оценку границ проявления данных эффектов применительно к исследованным объектам, в частности, к наноразмер-

ным пленкам твердого раствора $(\text{CdTe})_{0,9}(\text{ZnSe})_{0,05}$. Для этого была использована методика, описанная в [136]. В результате установлено: проявление квантовых размерных эффектов возможно при толщинах пленки 18,5–23 нм, что, по-видимому, обуславливает повышенную адсорбционную активность пленки толщиной 19 нм, а также снижение температуры начала химической активированной адсорбции и проявление новой формы адсорбированного CO , по сравнению с другими образцами (см. рис. 4.20).

Сходство и специфические особенности в поведении твердых растворов по сравнению с исходными бинарными соединениями (CdTe , ZnSe)

Сопоставление изученных кислотно-основных, адсорбционных, электрофизических, оптических свойств твердых растворов и бинарных компонентов системы CdTe – ZnSe позволило установить сходство и различие в их поведении.

О сходстве свидетельствуют аналогичный вид опытных зависимостей (кислотно-основных, адсорбционных характеристик, ИК-спектров), порядок величин $\text{pH}_{\text{изо}}$, адсорбции, теплоты и энергии активации адсорбции, сохранение механизмов и основных закономерностей, соответственно одинаковая природа активных центров изученных явлений.

На различие и, тем самым, специфические особенности твердых растворов указывают энергетически более выгодное протекание на них адсорбции (уменьшение энергии активации, по сравнению с E_a на ZnSe), наличие экстремумов, наиболее выраженных на диаграммах кислотно-основная характеристика–состав, адсорбционная характеристика–состав (см. рис. 4.19).

При этом максимумам адсорбционной активности отвечают минимумы $\text{pH}_{\text{изо}}$ и энергий активации, максимумы концентрации кислотных центров и теплот адсорбции, приходящиеся на твердый раствор состава $(\text{CdTe})_{0,95}(\text{ZnSe})_{0,05}$. О специфических особенностях твердых растворов свидетельствуют также содержание и последовательность в расположении ИК-спектров поверхности компонентов системы (см. рис. 4.15). Отклонения от линейных зависимостей свойство–состав нашли объяснение в [6, 8, 108].

В итоге, выявленные тесная взаимосвязь между изученными кислотно-основными, адсорбционными, электрофизическими,

оптическими свойствами, а также взаимосвязь между установленными зависимостями их изменений с составом (с учетом влияния габитуса и размерных эффектов) позволило сделать заключение о возможности оценки на основе анализа диаграмм состояния физико-химическое или физическое свойство–состав адсорбционной (и каталитической) активности компонентов исследованной системы CdTe–ZnSe и ей подобных по отношению к выбранным газам и целесообразности их использования в сенсорах-датчиках, а также в роли катализаторов и, прежде всего, в роли катализаторов обезвреживания в соответствующих реакциях [6, 12, 13, 140].

Так, на основе диаграмм кислотно-основная характеристика–состав удалось предсказать, а на основе диаграмм адсорбционная характеристика–состав найти наиболее активные (по отношению к CO, NH₃) компоненты, послужившие материалами для создания активных и селективных сенсоров-датчиков, прошедших лабораторные испытания.

Каталитические исследования

Одним из путей поиска новых катализаторов является получение на основе относительно изученных бинарных соединений типа A^{III}B^V, A^{II}B^{VI}, A^IB^{VII} новых систем, которые, сохраняя многие свойства исходных бинарных соединений, обнаруживают иные, отличительные качества, ценные для новой, в том числе нанотехники, полупроводникового катализа [1, 6, 13]. К таким системам следует отнести полупроводниковые твердые растворы, а к их типичным представителям – твердые растворы теллурида кадмия и селенида цинка.

Назначение поиска определило выбор изучаемой реакции – реакция окисления оксида углерода (II).

Катализаторами служили порошки ($S_{уд} = 0,5–1,4 \text{ м}^2/\text{г}$) и пленки ($d = 30–60 \text{ нм}$) CdTe, ZnSe, их твердых растворов замещения (CdTe)_x(ZnSe)_{1-x} ($x = 0,15, 0,10, 0,05$), полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [6]. Пленки готовили дискретным термическим напылением в вакууме ($P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, $T_{конд} = 298 \text{ К}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [7, 12, 122, 123].

Каталитические исследования осуществляли безградиентными импульсным проточным и проточно-циркуляционным методами [10, 11, 13] в условиях, исключающих влияние процессов массо- и теплопередачи: $T = 298\text{--}453\text{ K}$; $P = 101\text{--}103\text{ кПа}$; объемная скорость газа-носителя 24 мл/мин; объем импульса 0,4 мл.

В качестве газа-носителя использовали преимущественно аргон (для сравнения – воздух). *Газы-реагенты* (CO , O_2) получали по известным методикам [131] с последующим хроматографическим анализом. Реакционные смеси готовили в соотношении: $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 2$. Начальное содержание CO – $(1,7\text{--}1,8) \cdot 10^{-5}$ моль.

Удельную каталитическую активность определяли по удельной скорости реакции при заданных температуре и составе реакционной смеси. О протекании реакции судили по уменьшению в ней содержания CO и увеличению содержания CO_2 , которое определяли хроматографически и по поглощению продукта реакции 0,1 н раствором NaOH с последующим титрованием 0,1 н раствором HCl . Для предварительной оценки температурных областей протекания и дальнейшего выяснения механизма изучаемой реакции были проведены исследования индивидуальной и совместной адсорбции участников реакции (методами волюмометрическим и пьезокварцевого микровзвешивания с чувствительностью до $1,23 \cdot 10^{-11}\text{ г/(\text{см}^2\text{ Гц})}$ [11]) в интервалах температур 243–493 К и давлений 3–26 Па. Детали выполненных каталитических и адсорбционных экспериментов описаны в [6, 7, 10, 11, 13].

Основные результаты прямых каталитических исследований, проведенных после предварительной оценки температурных областей индивидуальной и совместной адсорбции участников изучаемой реакции, представлены на рис. 4.22–4.24. Обращает на себя внимание заметное каталитическое превращение CO (x_{CO}) на компонентах системы $\text{CdTe}\text{--}\text{ZnSe}$, за исключением ZnSe , уже при комнатной температуре. Так, степень превращения CO при 298 К на CdTe и твердых растворах $(\text{CdTe})_{0,95}(\text{ZnSe})_{0,05}$, $(\text{CdTe})_{0,90}(\text{ZnSe})_{0,10}$, $(\text{CdTe})_{0,85}(\text{ZnSe})_{0,15}$ составляет соответственно 73,7, 78,5, 69,5, 68,1 мол.%. (Селенид цинка при комнатной температуре каталитической активности не проявил.)

С повышением температуры x_{CO} преимущественно возрастает, достигая максимального значения при 423–453 К (на твердом растворе $(\text{CdTe})_{0,95}(\text{ZnSe})_{0,05}$ x_{CO} при 423 К $\approx x_{\text{CO}}$ при 390 К, т. е.

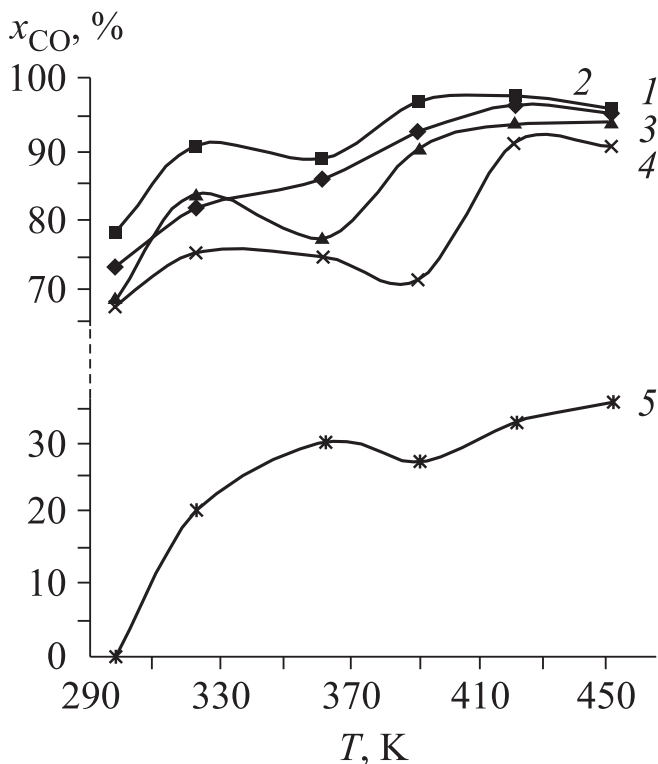


Рис. 4.22. Температурные зависимости степени превращения CO в реакции окисления CO на компонентах системы CdTe–ZnTe, содержащих 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 100 (5) мол.% ZnSe.

мах x_{CO} практически достигается еще раньше) (см. рис. 4.22). Максимальная степень каталитического превращения CO составляет: на CdTe – 96,6; (CdTe)_{0,95}(ZnSe)_{0,05} – 97,9; (CdTe)_{0,90}(ZnSe)_{0,10} – 94,2; (CdTe)_{0,85}(ZnSe)_{0,15} – 91,2; ZnSe – 35,8. Для сравнения: на катализаторе окисления оксида углерода, включающем диоксиды марганца и свинца, степень превращения CO в 45 % достигается при 473 К [140], на хромсодержащих катализаторах (в составе оксиды хрома, кобальта, циркония и других металлов) x_{CO} в 85 % достигается при 486 К [141].

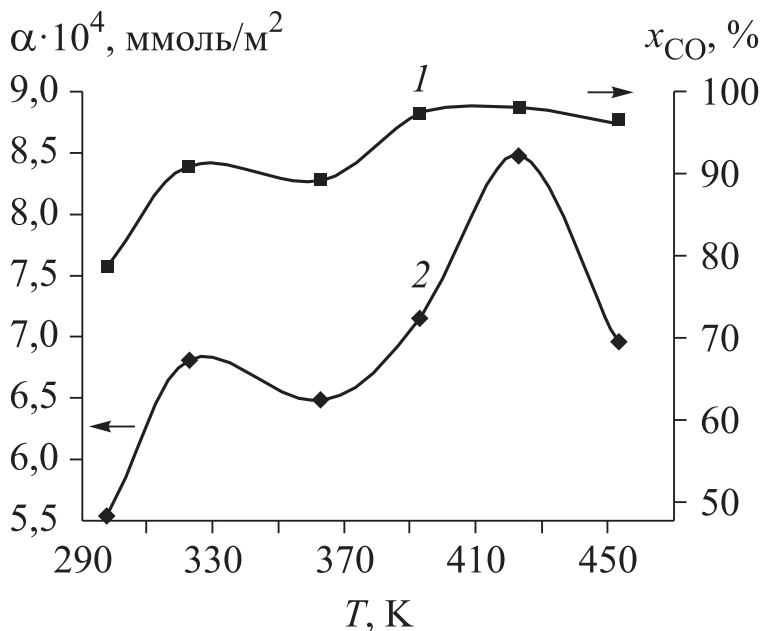


Рис. 4.23. Температурные зависимости степени превращения CO (1) и величины адсорбции смеси газов CO : O₂ = 1 : 2 (2) при P_н = 15 Па на (CdTe)_{0.95}(ZnSe)_{0.05}.

По нарастанию активности изученные катализаторы можно расположить в ряд: ZnSe → (CdTe)_{0.85}(ZnSe)_{0.15} → (CdTe)_{0.90}(ZnSe)_{0.10} → CdTe → (CdTe)_{0.95}(ZnSe)_{0.05} (см. рис. 4.22). То есть наиболее активным оказался твердый раствор состава (CdTe)_{0.95}(ZnSe)_{0.05}.

В частности, для этого катализатора на рис. 4.23 продемонстрировано уже отмеченное соответствие между характером кривых температурной зависимости адсорбции смеси CO + O₂ и степени превращения CO.

Как следует из рис. 4.23, наибольшим величинам адсорбции смеси CO + O₂ отвечают и наибольшие степени превращения, максимумы адсорбции и степени превращения приходятся на одни и те же температуры (320 и 423 К).

Представленная информация подтверждает предварительно высказанные на основе адсорбционных исследований прогнозы

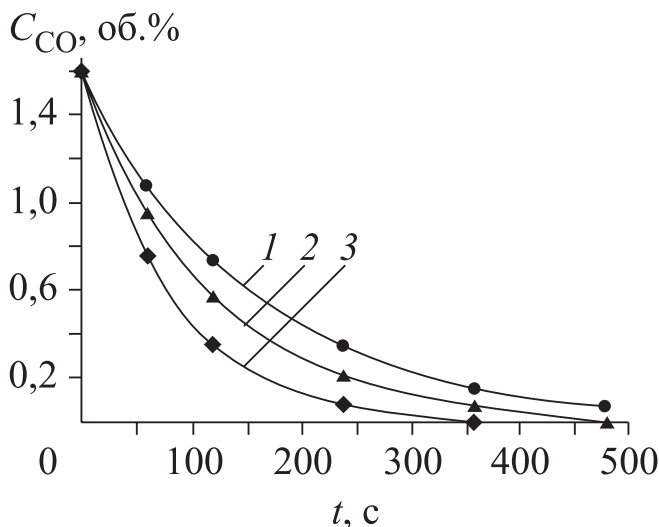


Рис. 4.24. Зависимости изменения концентрации оксида углерода (II) от времени на твердом растворе $(\text{CdTe})_{0,95}(\text{ZnSe})_{0,05}$ при 298 (1), 323 (2) и 423 К (3).

о протекании реакции окисления СО на исследуемых объектах и указывает на целесообразность использования такого подхода в гетерогенном катализе, по крайней мере, на алмазоподобных полупроводниках.

Были выполнены также исследования (проточно-циркуляционным методом) кинетических закономерностей данной реакции. Типичные результаты представлены на рис. 4.24.

Кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением реакции первого порядка [142]:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Средние значения константы скорости (K_{cp}), рассчитанные с использованием этого уравнения, составляют $(5 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-2}) \text{ c}^{-1}$, значения аррениусовской энергии активации $E_a - (6,7 - 12,3) \text{ кДж/моль}$. В зависимости от состава K_{cp} и E_a изменяются в противоположных последовательностях (см. рис. 4.24).

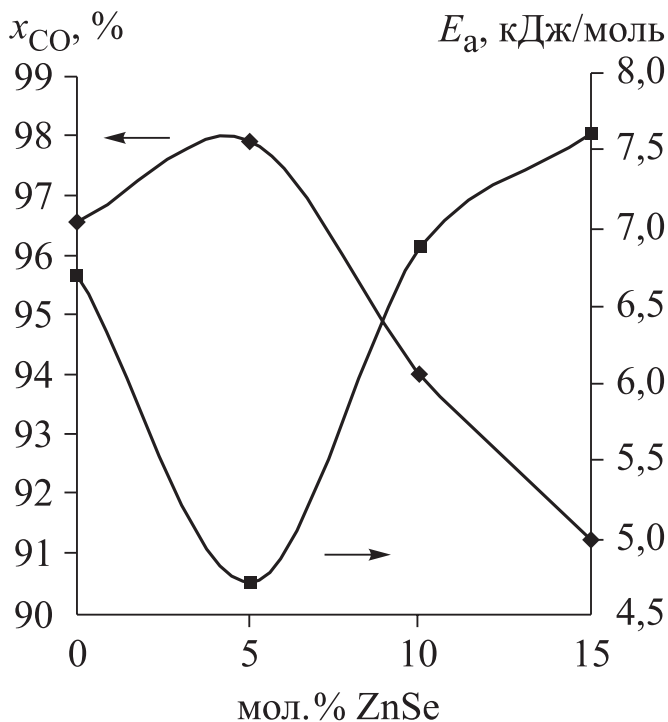


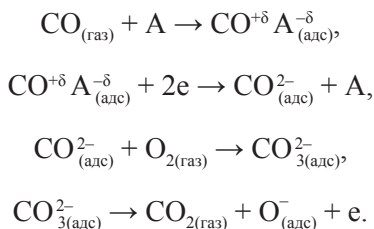
Рис. 4.25. Зависимости от состава системы CdTe–ZnSe степени превращения CO (x_{CO}) при 423 К и энергии активации реакции окисления CO (E_a).

Согласно рис. 4.25, максимальной каталитической активности отвечают наименьшие затраты энергии, и соответственно реакция окисления CO энергетически наиболее выгодно протекает на твердом растворе состава $(\text{CdTe})_{0,95}(\text{ZnSe})_{0,05}$, что отличает его от других известных катализаторов [140, 141, 143, 144].

Корреляции, представленные на рис. 4.23, 4.25, как и уже отмеченные выше, дополнительно подтверждают принципиальную возможность прогнозирования каталитических свойств на основе результатов адсорбционных исследований.

Совокупное рассмотрение результатов выполненных в данной работе адсорбционных и каталитических исследований с учетом ранее сделанных выводов о механизмах адсорбционных и катали-

тических процессов на алмазоподобных полупроводниках [6, 7, 9, 10, 13] позволяет заключить: реакция окисления CO на катализаторах системы CdTe–ZnSe, как и адсорбция смеси CO + O₂, протекает преимущественно по ударному механизму. Его можно представить следующей схемой:



Привлекающая к себе внимание высокая активность изученных катализаторов уже при комнатной температуре, а также отсутствие в составах дорогостоящих металлов (Pt, Pd, Au) позволяют рекомендовать их в качестве низкотемпературных, относительно недорогих катализаторов обезвреживания CO (угарного газа).

4.3. СИСТЕМА CdTe–ZnTe

4.3.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–ZnTe

Порошки твердых растворов получали по разработанной технологии при температуре ниже температуры плавления бинарных компонентов [6, 8, 130, 149]. Исходными материалами служили смеси порошков CdTe и ZnTe разного процентного состава. О завершении процесса диффузии судили по результатам рентгенографических исследований. Продукты синтеза представляли собой компактные поликристаллические слитки на дне ампулы, подвергавшиеся затем измельчению. Удельная поверхность порошков ($S_{\text{уд}}$), найденная методом БЭТ, составляла $1,5 \pm 0,05 \text{ м}^2/\text{г}$ (для CdTe, ZnTe) и $2 \pm 0,07 \text{ м}^2/\text{г}$ (для $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$). Состав полученных твердых растворов изменялся в пределах 10–50 мол.% ZnTe.

Пленки твердых растворов получали методами лазерного и дискретного термического распыления в вакууме [7, 12, 122, 123,

136, 145]. Варьирование состава системы при лазерном распылении достигалось программированным сканированием лазера по поверхностям мишени. Толщину пленок задавали и определяли по условиям напыления. Толщина пленок составляла $(2-1,5) \cdot 10^{-2}$ мкм.

Для уточнения элементного (и соответственно компонентного) состава пленок использовали электронную лазерную масс-спектрометрию (на установке ЭМАЛ-2) [65–68], а для установления их структуры – рентгенографический анализ, который проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, $T = 293 \text{ K}$). По соответствующим формулам [102, 105, 125] рассчитывали параметры кристаллов с кубической решеткой сфалерита и гексагональной решеткой вюрцита (a , c). Погрешности расчетов оценивали методом наименьших квадратов.

Результаты этих исследований использовали и для аттестации твердых растворов, наряду с результатами ниже описанных исследований.

Рентгенографические, термографические, масс-спектрометрические, РФЭ-спектроскопические, электрофизические исследования твердых растворов

Согласно рентгенографическим исследованиям, в системе CdTe-ZnTe образуются твердые растворы замещения с кубической решеткой сфалерита: линии на их рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном своем числе, зависимости значений параметра решетки (a), межплоскостного расстояния (d_{111}), рентгеновской плотности (ρ_r) от состава близки к линейным (табл. 4.5, рис. 4.26).

Обращает также на себя внимание отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, соответствующих непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных линий, что свидетельствует о полном завершении синтеза твердых растворов.

Результаты рентгенографических исследований дополняют и подтверждают результаты определений стехиометрического состава компонентов системы методом электронной лазерной масс-спектрометрии [65, 66, 145], ***термографических, РФЭС-исследований, измерения электропроводности*** [65–68].

Таблица 4.5

Значения параметра кристаллических решеток (a), межплоскостного расстояния (d_{111}), объема (V) и массы (M) элементарных ячеек, рентгеновской плотности (ρ_r), рассчитанной по экспериментальным данным, и плотности, взятой из справочника (ρ_0) [124], компонентов системы CdTe–ZnTe

Состав системы	a , нм	d_{111} , нм	V , нм ³	M , г/моль	$\rho_r \times 10^3$, кг/м ³	$\rho_0 \times 10^3$, кг/м ³
CdTe	0,6482	0,3741	0,2723	960	3525	3531
(CdTe) _{0,1} (ZnTe) _{0,9}	0,6405	0,3702	0,2628	941,19	3581	3529
(CdTe) _{0,2} (ZnTe) _{0,8}	0,6372	0,3684	0,2587	922,38	3565	—
(CdTe) _{0,3} (ZnTe) _{0,7}	0,6326	0,3661	0,2532	903,56	3568	3528
(CdTe) _{0,4} (ZnTe) _{0,6}	0,6306	0,3651	0,2508	884,75	3527	—
(CdTe) _{0,5} (ZnTe) _{0,5}	0,6260	0,3627	0,2453	865,96	3530	3522
(CdTe) _{0,6} (ZnTe) _{0,4}	0,6223	0,3608	0,2410	847,13	3515	—
(CdTe) _{0,7} (ZnTe) _{0,3}	0,6206	0,3599	0,2390	828,32	3465	3476
(CdTe) _{0,8} (ZnTe) _{0,2}	0,6172	0,3581	0,2351	809,50	3443	—
(CdTe) _{0,9} (ZnTe) _{0,1}	0,6123	0,3556	0,2296	790,69	3423	3437
ZnTe	0,6108	0,3548	0,2279	771,88	3386	3395

Хотя на *термограммах твердых растворов* изучаемой системы, полученных в вакууме, вплоть до температур фазовых превращений, экстремумы отсутствуют, закономерно изменяются с составом форма и положение экстремумов (от характерных для теллурида цинка к характерным для теллурида кадмия), а также термоустойчивость компонентов на термограммах их окисления на воздухе.

РФЭ-спектры показывают пропорциональное содержание основных компонентов системы: линии спектров, соответствующие металлическим составляющим, при изменении состава изменяются пропорционально относительно друг друга. При этом суммарное содержание металлов на поверхности отвечает количеству теллура. Аналогичную картину дают энерго-, масс-спектрометрические исследования.

Коррелирует с концентрационными зависимостями названных свойств компонентов системы и *концентрационная зависимость электропроводности* (см. ниже).

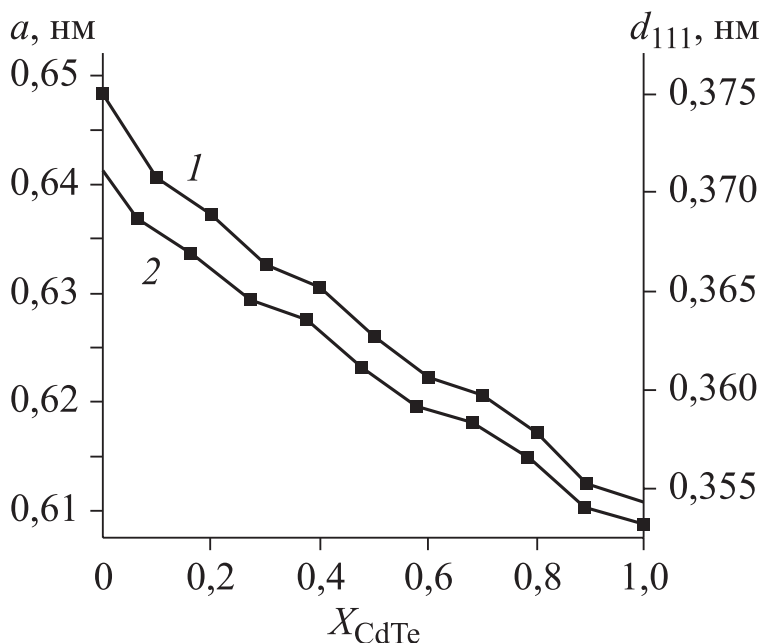


Рис. 4.26. Зависимости параметра решетки a (1) и межплоскостного расстояния d_{111} (2) от состава системы CdTe–ZnTe (X_{CdTe} – мольная доля CdTe).

4.3.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–ZnTe

Химический состав поверхностей компонентов системы ZnTe–CdTe

Как показали термодесорбционные (масс-спектроскопические) исследования, качественный примесный состав поверхности всех компонентов системы, экспонированных на воздухе, одинаков. В фоновых масс-спектрах при $T = 298$ К и давлении остаточных газов $P = 10^{-5}$ – 10^{-6} Па преимущественно присутствуют массовые линии (m/e) водородных соединений углерода (14, 16), гидроксильных групп и воды (17, 18), CO и N₂ (28), CO₂ (44) (рис. 4.27). Относительное содержание продуктов термодесорбции зависит от состава компонентов и температуры.

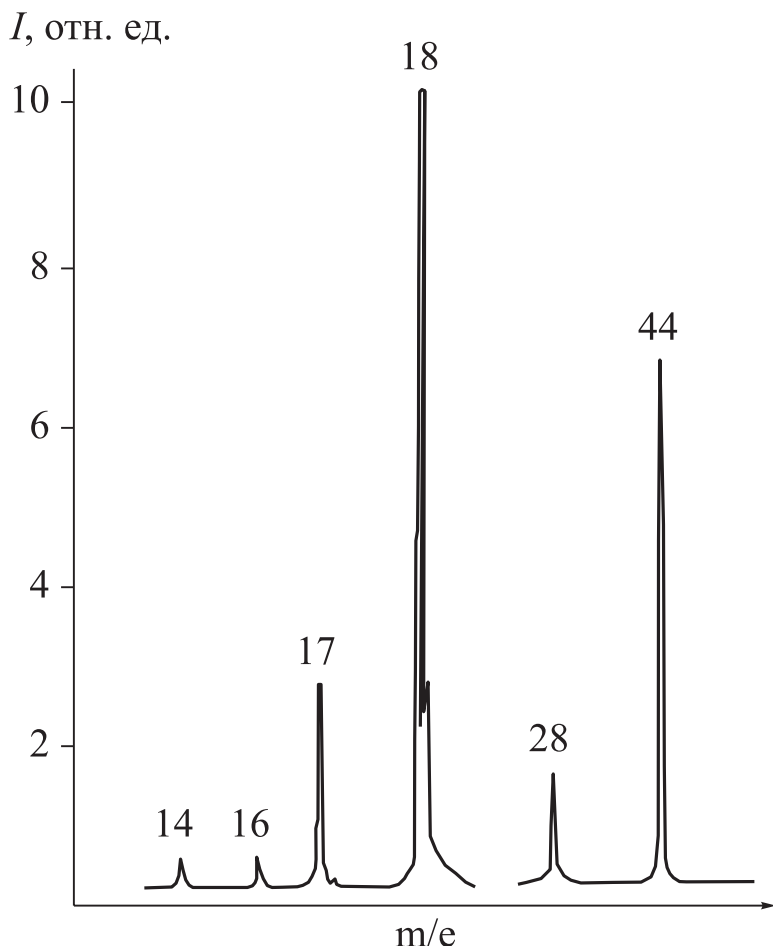


Рис. 4.27. Фоновый масс-спектр с поверхности порошка твердого раствора $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ при $T = 298 \text{ K}$ после вакуумирования в течение часа.

После длительного вакуумирования при комнатной температуре десорбируются органические вещества как слабо связанные с поверхностью: из масс-спектров последовательно исчезают сначала линия 14, затем 16 (рис. 4.28, 4.29). Остальные массовые линии сохраняются со значительным уменьшением их интенсивности.

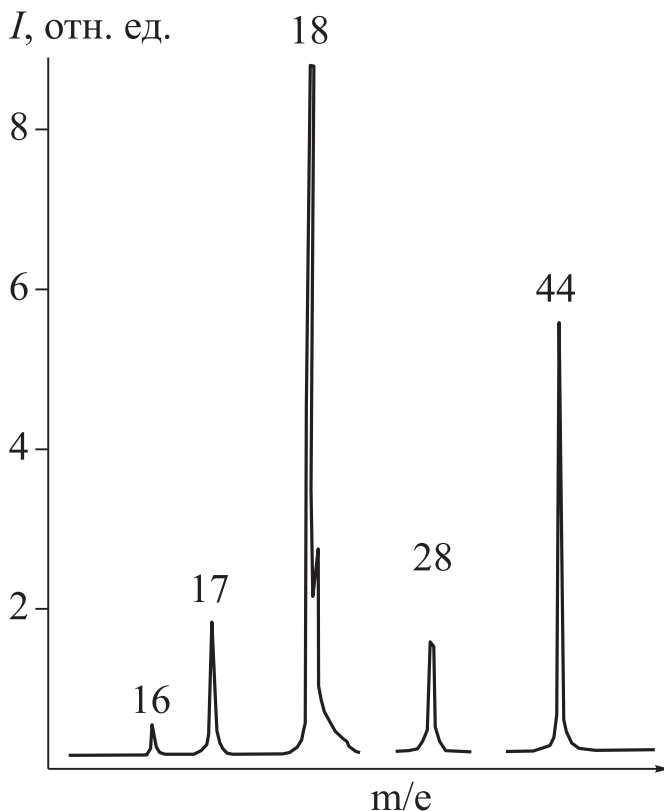


Рис. 4.28. Фоновый масс-спектр с поверхности порошка твердого раствора $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ при $T = 298 \text{ K}$ после вакуумирования в течение 4 ч.

С повышением температуры вакуумирования до 400 К происходит существенное удаление адсорбированных примесей до пренебрежимо малого (рис. 4.30). При этом на поверхности остаются гидроксильные группы, вода, $\text{CO} + \text{N}_2$ и CO_2 .

ИК-спектры поверхностей бинарных компонентов и твердых растворов системы $\text{ZnTe}-\text{CdTe}$, длительно экспонированных на воздухе (рис. 4.31), содержат полосы валентных колебаний связей $\text{Te}-\text{O}$ ($600-615 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{O}$ ($1090-1100^{-1}$, $2300-2350 \text{ см}^{-1}$), валентных и деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ ($2950, 980 \text{ см}^{-1}$), полосы групп OH^- и воды ($1850, 730-750 \text{ см}^{-1}$) [133].

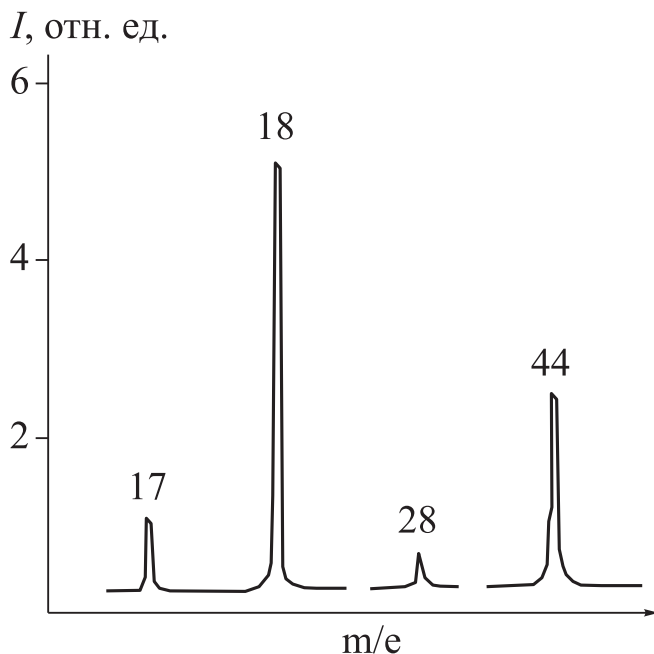


Рис. 4.29. Фоновый масс-спектр с поверхности порошка твердого раствора $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ при $T = 298$ К после вакуумирования в течение 6 ч.

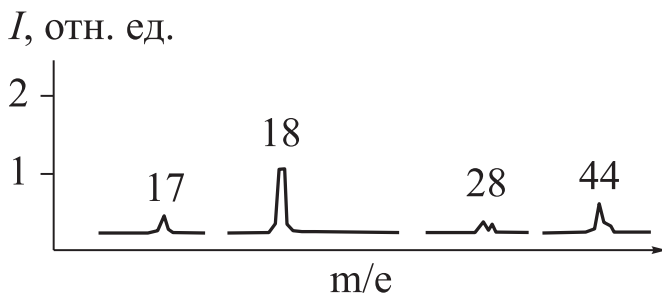


Рис. 4.30. Фоновый масс-спектр с поверхности порошка твердого раствора $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ при $T = 298$ К после прогрева в вакууме при 400 К.

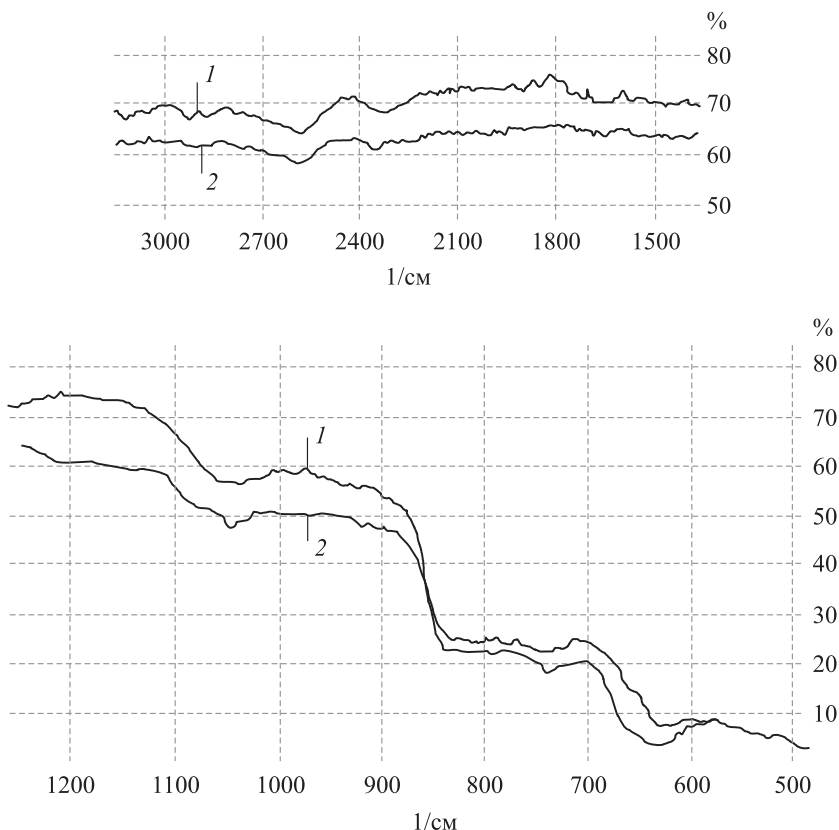


Рис. 4.31. ИК-спектры МНПВО поверхностей пленок CdTe (1) и твердого раствора $Zn_{0.3}Cd_{0.7}Te$ (2) после контакта их с атмосферой при комнатной температуре.

Прогрев образцов в вакууме сопровождается заметным снижением интенсивности основных полос ИК-спектров (рис. 4.32).

Контакт с парами воды приводит к появлению в ИК-спектрах (см. рис. 4.32) широкой полосы в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Одновременное присутствие в них полосы деформационных колебаний $1610\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, характерных только для молекулярно адсорбированной воды, позволяет утверждать об образовании координационных связей молекул воды с поверхностными атомами [9]. Со-

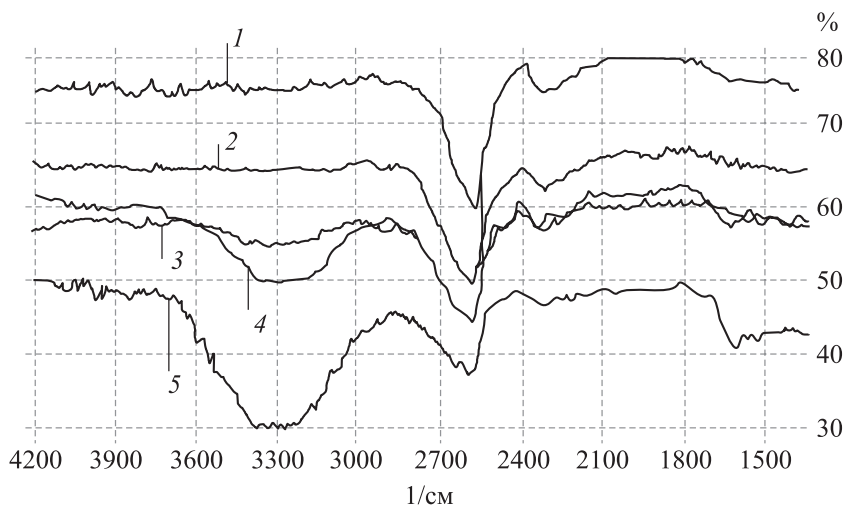


Рис. 4.32. ИК-спектры МНПВО поверхности пленки твердого раствора $\text{Zn}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$, экспонированной в атмосферных условиях (1), вакууме (2), парах воды (4, 5) и прогретой в вакууме после контакта с парами воды (3).

хранение в ИК-спектрах полос 3300–3400 и 1610–1640 см^{-1} при прогреве систем адсорбент–адсорбированная вода в вакууме до 350–450 К свидетельствует о высокой прочности этих связей.

Таким образом, результаты ИК-спектроскопических исследований химического состава поверхности компонентов системы ZnTe – CdTe (и механизма адсорбции воды) находятся в хорошем согласии с результатами масс-спектрометрических исследований, подтверждая и дополняя их.

Согласно РФЭ-спектрам (рис. 4.33), на поверхностях компонентов системы, помимо остовных элементов и примесей, обусловленных биографией образцов, присутствуют углерод и кислород (линии C 1s и O 1s). Они удаляются только после аргоновой обработки поверхности, сохраняясь даже после длительной термовакуумной обработки. Это свидетельствует о присутствии на поверхностях, наряду с чистыми остовными элементами, и их оксидных фаз, что подтверждается также возникновением дополнительных пиков и химическим сдвигом в РФЭ-спектрах (см. рис. 4.33).

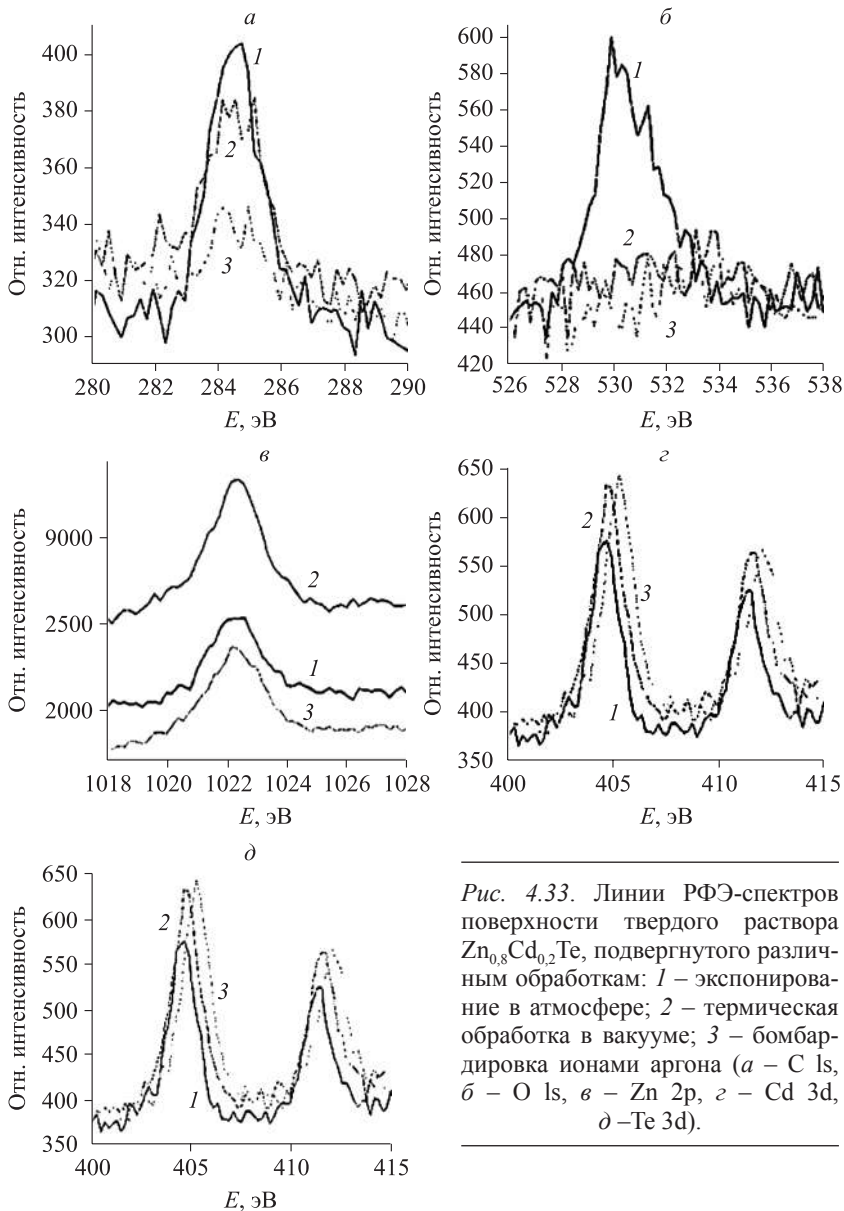


Рис. 4.33. Линии РФЭ-спектров поверхности твердого раствора $\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$, подвергнутого различным обработкам: 1 – экспонирование в атмосфере; 2 – термическая обработка в вакууме; 3 – бомбардировка ионами аргона (*a* – C 1s, *б* – O 1s, *в* – Zn 2p, *з* – Cd 3d, *д* – Te 3d).

Кисотно-основные свойства поверхностей

На основе термодесорбционных и электрофизических измерений установлено: поверхность теллурида цинка содержит больше кислотных центров, нежели поверхность теллурида кадмия и твердых растворов.

Количество соответствующих центров оценивали по величинам степени заполнения поверхности адсорбентов (порошков) аммиаком и диоксидом углерода (спектры ТДС) и по величинам изменения электропроводности адсорбентов (тонких пленок) под влиянием тех же адсорбатов.

Аналогично различаются компоненты системы CdTe–ZnTe и по силе кислотных и основных центров. Об этом свидетельствуют значения кинетических параметров, полученных на основе термодесорбционных исследований (табл. 4.6).

Таблица 4.6

**Косвенные характеристики силы кислотно-основных центров
компонентов системы CdTe–ZnTe**

Состав системы (мол. доли)	Адсорбат	Степени заполнения поверхностей адсорбционными формами $\theta \cdot 10^5$, %			1E_d	2E_d	3E_d
		1	2	3			
ZnTe	CO ₂	6	0,1	—	60	73	—
Cd _{0,5} Zn _{0,5} Te	CO ₂	50	37	6	83	100	105
CdTe	CO ₂	44	0,1	—	77	85	—
ZnTe	NH ₃	90	9	4	90	96	125
Cd _{0,5} Zn _{0,5} Te	NH ₃	50	5	3	87	95	115
CdTe	NH ₃	200	41	2	84	102	141
ZnTe	H ₂ O	51	28	—	75	83	—
Cd _{0,5} Zn _{0,5} Te	H ₂ O	200	7	6	85	98	105
CdTe	H ₂ O	800	22	8	85	101	106

Примечание. iE_d – энергия активации десорбции i -й адсорбционной формы, Дж/моль.

Адсорбционно-десорбционные исследования поверхностей

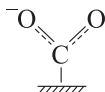
Адсорбционно-десорбционные исследования проводили по отношению к диоксиду углерода, аммиаку, воде в режимах программированного нагрева в интервале температур 295–650 К с привлечением масс-спектрометрической регистрации продуктов десорбции. В основу кинетического анализа спектров термодесорбции была взята модель дискретно-неоднородной поверхности с оптимизацией параметров десорбционных комплексов симплекс-методом. Для выяснения механизма и закономерностей взаимодействия молекул газов с поверхностью использовали также методы ИК-спектроскопии поглощения, ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), измерения электропроводности.

Адсорбция диоксида углерода

Проведенные термодесорбционные исследования с последующим моделированием механизма десорбции свидетельствуют в пользу химической природы адсорбции CO_2 и позволяют выделить ее парциальные составляющие – разные адсорбционные формы. Энергии активации десорбции этих форм (E_d), пропорциональные теплотам адсорбции, составляют от 60 до 105 кДж/моль, уменьшаясь с увеличением степени заполнения поверхности. Причем диоксид углерода десорбируется с поверхностей CdTe и ZnTe в виде двух фаз (с E_d , равной 60–73 и 77–85 кДж/моль), с поверхностей твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ – в виде трех фаз (с E_d , равной 83, 100, 105 кДж/моль) (см. табл. 4.6). Проявление нескольких форм десорбции CO_2 и уменьшение энергии активации десорбции с увеличением степени заполнения указывают на энергетическую неоднородность поверхностей и наличие центров разной активности.

Следует отметить, что десорбция всех фаз подчиняется уравнению первого порядка, т. е. адсорбция CO_2 недиссоциативна. Недиссоциативный характер адсорбции CO_2 подтверждают результаты ИК-спектроскопических исследований. Они позволили также детализировать механизм адсорбции. Так, обнаруженные

в ИК-спектрах систем адсорбент–адсорбат две серии полос 2370, 1265 и 1632, 1385 см⁻¹ логично отнести соответственно к линейной молекулярной $A^{-\delta} \leftarrow O = C^{+\delta} = O$ и карбоксилатной



структурам. В первом случае проявляются электронно-донорные, во втором – электронно-акцепторные свойства молекул CO₂. В указанных структурах прочность связей молекул CO₂ с активными центрами неодинакова: при термовакuumировании линейная структура легче удаляется с поверхности, нежели карбоксилатная. Это можно объяснить неодинаковой степенью локализации свободных носителей при образовании связей.

Присутствие в спектрах термодесорбции CO₂ с поверхностей твердых растворов третьей фазы, отвечающей третьей адсорбционной форме ($T_{\max} = 470$ К, $E_d = 100$ кДж/моль, частотный фактор порядка 10¹³ с⁻¹), можно связать с участием в термодесорбции остаточной оксидной фазы, наличие которой было установлено и, в частности, методом РФЭС [12]. В соответствии с [12], адсорбция CO₂ на поверхностном оксиде должна сопровождаться образованием карбонатных структур, разлагающихся при термодесорбции. В пользу такого предположения следует заметить, что тепловой эффект разложения CdCO₃, составляющий 101,1 кДж/моль, согласуется с энергией активации десорбции третьей фазы.

Адсорбция аммиака

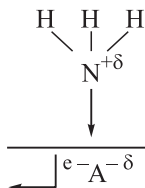
Адсорбция аммиака на компонентах системы CdTe–ZnTe, как и адсорбция CO₂, имеет преимущественно химическую природу. На это указывают наличие «адсорбционного гистерезиса» на кривых $\alpha_p = f(T)$, значительные величины энергии активации десорбции (84–141 кДж/моль), убывающие с ростом степени заполнения поверхности, результаты термодесорбционных и ИК-спектроскопических исследований.

Так, согласно термодесорбционным исследованиям, на поверхности твердых растворов Cd_xZn_{1-x}Te образуются три недиссоциативные формы прочносвязанного аммиака, различающиеся значениями энергии активации десорбции в указанном интервале

(84–141 кДж/моль) (см. табл. 4.6). В ИК-спектрах, кроме полос поглощения аммиака, связанного водородной связью, обнаружены полосы поглощения 3365, 3280, 1578 см^{-1} , характерные для молекул аммиака, координационно-связанных с электронно-акцепторными (льюисовскими) центрами. Образование связи происходит за счет смещения неподеленной пары электронов атома азота на свободные орбитали акцепторов, в роли которых, как и на других алмазоподобных полупроводниках [6, 7, 9], выступают металлические атомы А. В результате образуется поверхностный диполь $A^{-\delta} \leftarrow NH_3^{+\delta}$.

Прочность образующейся связи зависит от эффективного заряда δ поверхностного атома, зависящего, в свою очередь, от его координационного окружения (поверхностные ОН-группы, соседние дефекты, оксидная фаза) и, соответственно, координационной насыщенности.

С возникновением поверхностного диполя увеличивается вероятность захвата свободного электрона из объема полупроводника близлежащим дефектом с превращением последнего в парамагнитный центр по схеме:



Адсорбция воды

Согласно термодесорбционным исследованиям, адсорбированная на поверхности компонентов системы CdTe–ZnTe вода может находиться в нескольких формах: от физически адсорбированных и слабосвязанных водородной связью молекул до донорно-акцепторных и ион-радикальных структур. Десорбция последних сопровождается энергией активации ${}^iE_d \geq 75$ кДж/моль (энергия водородной связи молекул воды составляет 20 кДж/моль).

Обращает на себя внимание близость значений энергии активации десорбции менее прочных адсорбционных форм (1E_d и 2E_d) воды, аммиака, диоксида углерода и более прочных (высокотемпературных адсорбционных форм (3E_d) воды и диоксида угле-

рода. Причем ${}^3E_{\text{d H}_2\text{O}}$ и ${}^3E_{\text{d CO}_2}$ на 10–35 кДж/моль меньше ${}^3E_{\text{d NH}_3}$ (см. табл. 4.6).

При одинаковых условиях суммарное заполнение поверхности молекулами воды значительно больше суммарных заполнений молекулами диоксида углерода и аммиака. Это можно объяснить амфотерностью молекул воды и, соответственно, их способностью адсорбироваться как на кислых, так и на основных центрах (электронно-донорных и электронно-акцепторных).

При выяснении характера адсорбции воды полезными оказались результаты кинетического анализа спектров термодесорбции воды (рис. 4.34, 4.35, табл. 4.7). Его проводили на основе модели, использованной в [146–149], представляющей собой модель с дискретной неоднородностью поверхности и включающей адсорбционное предсостояние для описания затянутой кинетики спада десорбции в отдельных фазах. Согласно этой модели, каждый из адсорбционных центров образует совместно с адсорбированной молекулой десорбционный комплекс, которому соответствует отдельная фаза десорбции в форме единичного пика.

Скорость всего десорбционного процесса $\vartheta(t)$ представляется суммой скоростей десорбции из i -х десорбционных комплексов

$$\sum \vartheta(t) = N_m \sum_i d\theta_i / dt,$$

где t – время, с; N_m – концентрация молекул в монослое; $\theta_i = N_m$ – заполнение i -го комплекса; N_i – поверхностная концентрация адсорбата в i -м комплексе.

Кинетика десорбции отдельных комплексов определяется скоростями взаимных переходов молекул между предсостоянием (отличающимся слабыми адсорбционными связями), хиадсорбированным состоянием и газовой фазой. Когда скорость перехода из предсостояния в хиадсорбированное состояние исключительно мала, процесс десорбции для каждого i -го комплекса в приближении к квазистационарности можно описать уравнением Поляни–Вигнера

$$\frac{d\theta_i}{dt} v_i \theta_i n_i \exp(-E_{d_i} / RT),$$

где v_i – частотный фактор, E_{d_i} – энергия активации десорбции, n_i – порядок процесса десорбции, R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль К)), T – температура, К.

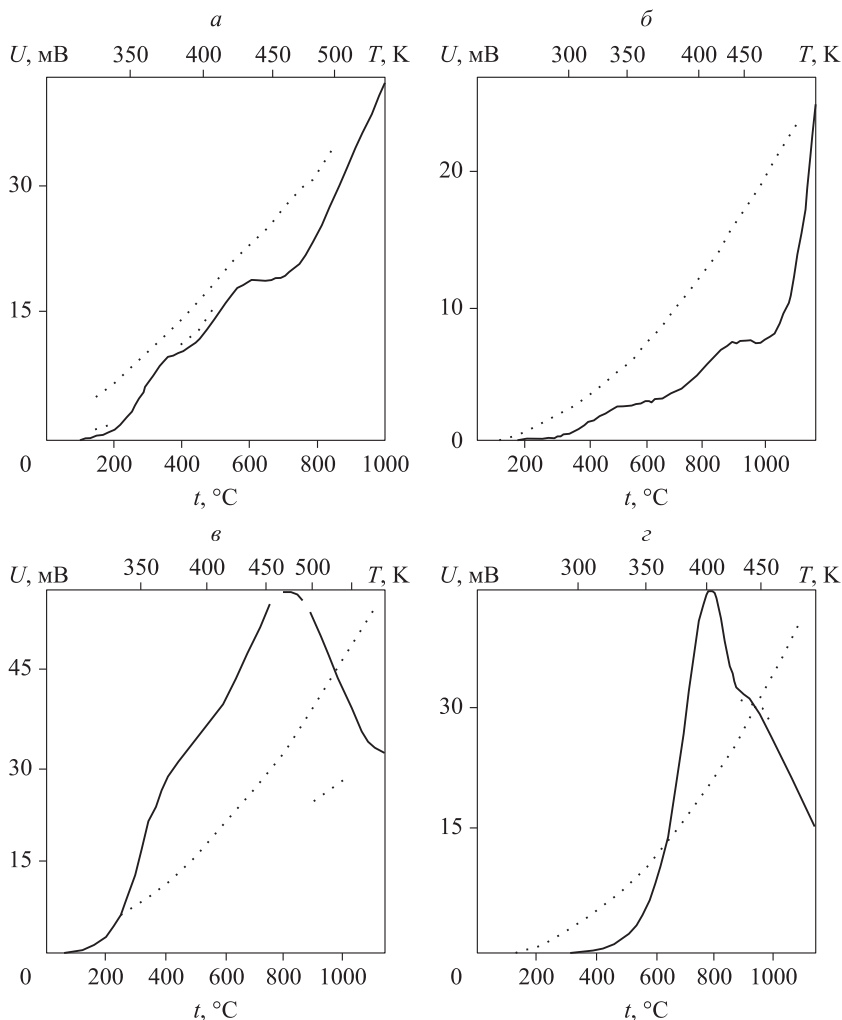


Рис. 4.34. Спектры термодесорбции воды с поверхностей компонентов системы CdTe–ZnTe после экспонирования их на воздухе в течение 2 ч при 298 К (плавные пунктирные линии изображают зависимости температуры образцов от времени нагревания):

a – CdTe, *б* – $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}$, *в* – $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, *г* – ZnTe.

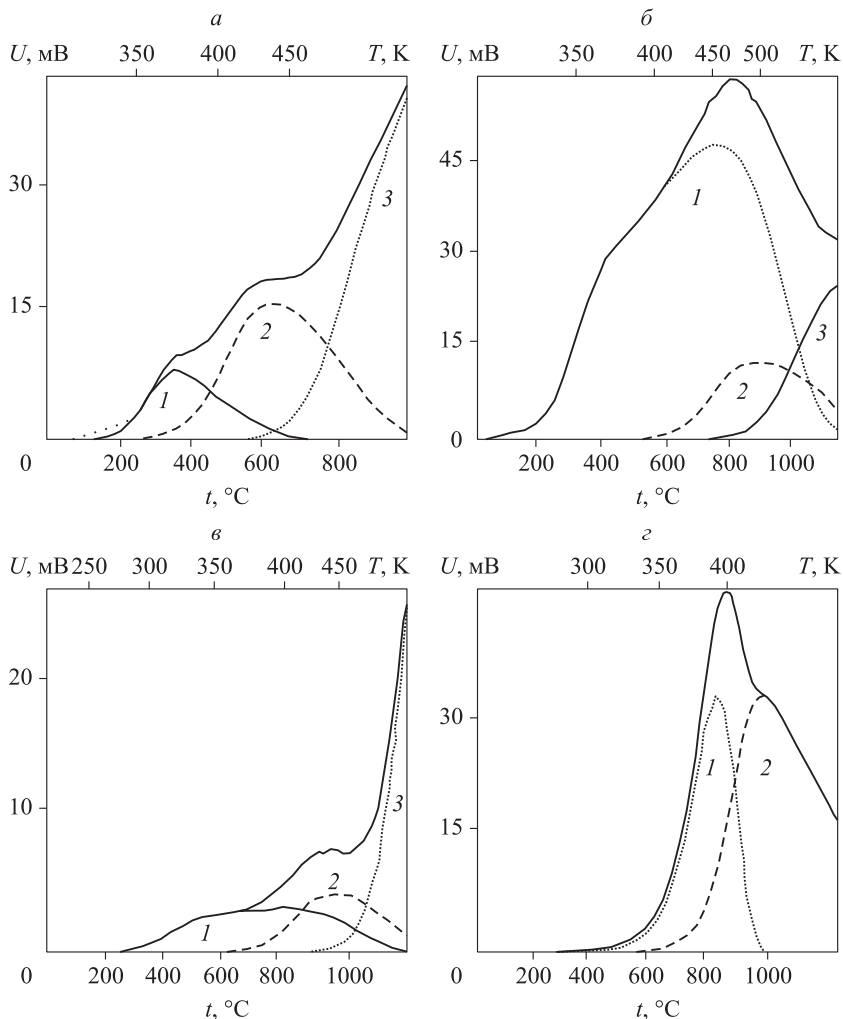


Рис. 4.35. Спектры термодесорбции воды с поверхностей компонентов системы CdTe–ZnTe и их парциальные составляющие, рассчитанные методом оптимизации:

a – CdTe, *б* – $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, *в* – $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}$, *г* – ZnTe. 1–3 – номера десорбционных комплексов «десорбционный центр–адсорбированная молекула».

Таблица 4.7

**Кинетические параметры десорбции воды с поверхностей
компонентов системы CdTe–ZnTe, экспонированных на воздухе
($n = 1$, $m/e = 18$)**

Комплекс	ν , с^{-1}	E_d , кДж/моль	ν_p , с^{-1}	E_p , кДж/моль	$\theta_0 \times 10^5$
CdTe					
1	$9,96 \times 10^{12}$	105,7	$9,83 \times 10^{10}$	74,4	8
2	$2,0 \times 10^8$	84,8	$1,0 \times 10^6$	44,5	22
3	$3,3 \times 10^6$	101	$3,3 \times 10^6$	40,5	800
$\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$					
1	$9,96 \times 10^{12}$	106,7	$4,78 \times 10^{10}$	64,35	100
2	$2,0 \times 10^8$	94,7	$1,0 \times 10^6$	47,50	18
3	$3,3 \times 10^6$	105	$3,3 \times 10^6$	50,0	330
$\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Te}$					
1	$9,96 \times 10^{12}$	99,8	$9,43 \times 10^{10}$	64,0	7
2	$2,0 \times 10^8$	85,7	$1,0 \times 10^6$	44,5	6
3	$3,3 \times 10^6$	105	$3,3 \times 10^6$	48,0	200
ZnTe					
1	$1,01 \times 10^8$	74,9	$1,2 \times 10^8$	72,07	28
2	$1,01 \times 10^8$	83,1	$1,01 \times 10^8$	60,30	51

Решение дифференциальных уравнений проводили численным методом Рунге–Кутты. Параметры десорбционных комплексов оптимизировали симплекс-методом – методом численной оптимизации, основанной на минимизации отклонения расчетного ТД-спектра от экспериментального, путем варьирования параметров этих комплексов. Основными кинетическими параметрами десорбции в рамках использованной модели являются: n – порядок; E_d , кДж/моль, – энергия активации десорбции; E_p , кДж/моль, – энергия активации адсорбированного предсостояния; θ_0 – начальное заполнение поверхности; ν , с^{-1} , – частотный фактор десорбции ν_p , с^{-1} , – частотный фактор адсорбционного предсостояния.

Компьютерное моделирование десорбционного процесса показало, что экспериментальные ТД-спектры H_2O удовлетворительно описываются моделью дискретных адсорбционных центров. Близкие значения энергии активации и частотных факторов десорбционных комплексов с параметрами поверхностных состояний исследуемых полупроводников, приведенными в [11], позволяют говорить о лимитировании десорбции скоростью электронного обмена с поверхностью. Это подтверждают низкие значения частотного фактора десорбции (см. табл. 4.7).

Как следует из рис. 4.35, вода десорбируется в двух (на ZnTe) и трех (на $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, CdTe) формах, различающихся температурами максимумов десорбции, зависящих, в свою очередь, от состава адсорбентов.

Сопоставление кинетических параметров термодесорбции (n , E_d , E_p , θ_0) для компонентов системы CdTe-ZnTe позволяет говорить о родственности их поверхностных активных центров и неодинаковой концентрации (см. табл. 4.7). При суммарной оценке наибольшее количество адсорбатов десорбируется с поверхности твердого раствора $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, наименьшее – с поверхности ZnTe .

За исключением некоторых особенностей в поведении поверхности теллурида кадмия, в целом все основные закономерности адсорбционного взаимодействия изученных газов сохраняются при переходе от бинарных соединений к твердым растворам, что можно объяснить близостью химической и электронной природы замещающих друг друга в кристаллической решетке атомов цинка и кадмия.

Электрофизические свойства поверхностей

На рис. 4.36–4.38 представлены типичные для компонентов системы CdTe-ZnTe зависимости электропроводности от парциального давления адсорбата и состава при заданной температуре.

Изменения электропроводности компонентов-адсорбентов при контакте с обозначенными газами подтверждают химическую природу их адсорбции. При этом тангенс угла наклона касательной к кривой электропроводности, характеризующий ее чувствительность к данному газу, имеет разные значения, в зависимости от его природы, состава адсорбента и температуры, при которой проводятся измерения.

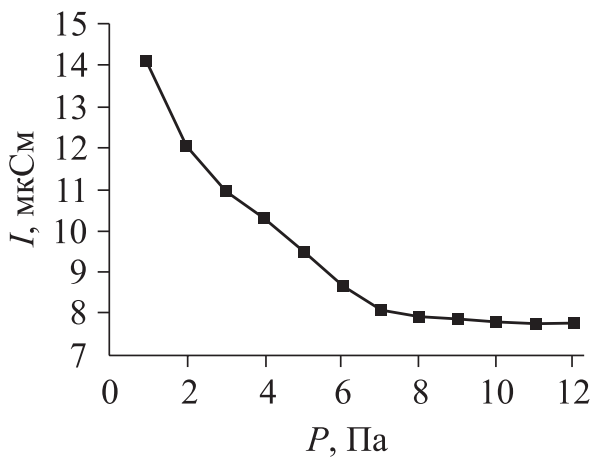


Рис. 4.36. Зависимость электропроводности тонкой пленки $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ от давления CO_2 при 298 К.

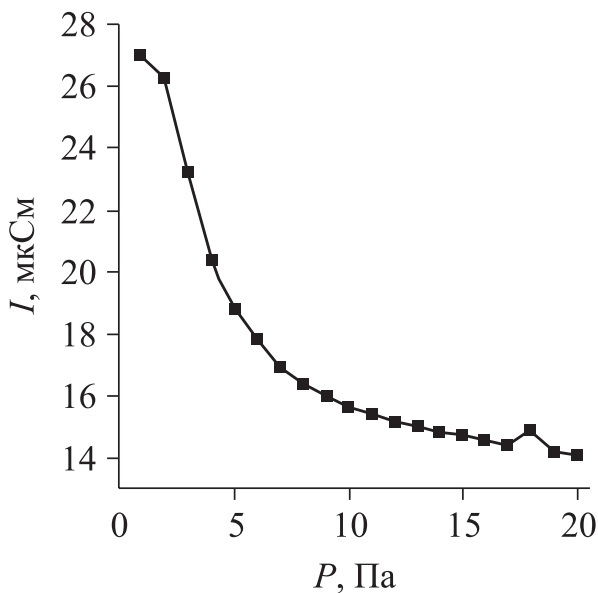


Рис. 4.37. Зависимость электропроводности тонкой пленки $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ от давления CO_2 при 353 К.

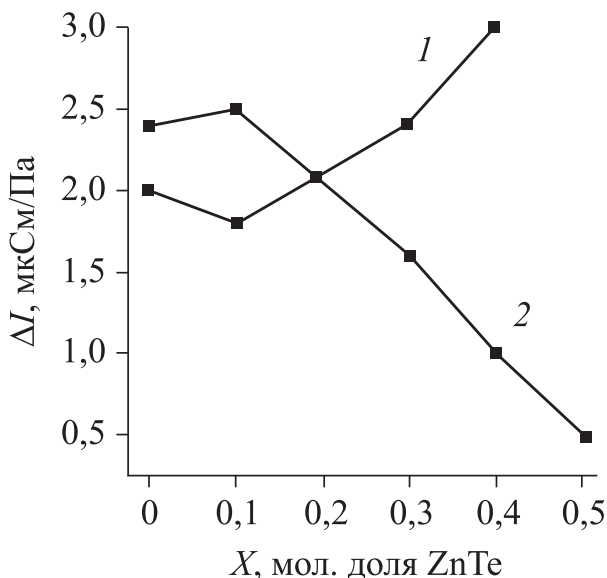


Рис. 4.38. Зависимости от состава изменения электропроводности компонентов системы CdTe–ZnTe в условиях адсорбции NH_3 (1) и CO_2 (2).

На основе анализа зависимостей изменений электропроводности в условиях адсорбции газов удалось обнаружить наиболее чувствительный адсорбент – первичный преобразователь сенсора-датчика на микропримеси CO_2 . Созданный сенсор-датчик успешно прошел лабораторные испытания.

В качестве чувствительных адсорбентов – первичных преобразователей сенсоров-датчиков на микропримеси различных газов, закрепленных патентами, были использованы также материалы на основе других изученных нами систем [1, 6, 7, 12, 133, 150–155] при сравнительном рассмотрении с известными материалами и датчиками других авторов (см., например, [156–159]).

Глава V

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДсорбентов НА ОСНОВЕ СИСТЕМ CdTe–CdS^{VI}

5.1. СИСТЕМА CdTe–CdS

5.1.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–CdS

Выбор метода, оптимальных условий и режима получения твердых растворов системы CdTe–CdS основывался на имеющихся сведениях о физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (CdTe, CdS) и самой системы ([1, 6, 7, 16, 20, 22, 27, 29, 51, 52, 55, 64, 96, 124, 160], табл. 5.1).

При близости по своей химической природе, одинаковом (ковалентно-ионном) типе связи CdTe и CdS различаются степенью ее ионности и структурами: CdTe кристаллизуется в структуре сфалерита, CdS – в структуре вюрцита. Отсюда логично ожидать образования в системе CdTe–CdS широкой области твердых растворов замещения [16, 19, 27, 29, 96, 124].

Таблица 5.1

Физико-химические свойства CdTe и CdS

Соединение	Температура плавления $T_{пл}$, °C	Теплота образования ΔH^{298} , кДж/моль	Энтропия S^{298} , кал/(К · моль)	Теплоемкость C_p^{298} , кал/(К · моль)	Плотность ρ , г/см ³	Тип кристаллической структуры	Параметр решетки, Å	Разность электро- отрицательностей $\Delta\chi$	Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ
CdTe	1092	24	22,7	11,99	5,86	Сфалерит Вюрцит	5,81	0,4	1,51
CdS	1475	–159,9	71,1	47,32	4,82	Вюрцит	4,57	0,8	2,42

Таблица 5.2

**Программа нагрева при синтезе твердых растворов
системы CdTe–CdS**

Температура нагрева, °C	Время нагрева, ч
300	7,5
400	33
500	38
700	22,5
900	18
1000	2

Для получения твердых растворов замещения системы CdTe–CdS обоснованно был выбран метод изотермической диффузии [1, 6], модернизированный применительно к данной конкретной системе. Исходными компонентами служили порошкообразные CdTe и CdS. Они растирались в агатовой ступке, тщательно перемешивались, запаивались в эвакуированные кварцевые ампулы, затем подвергались постепенному нагреву и дальнейшему отжигу при температуре ниже температуры плавления CdTe (табл. 5.2).

Время диффузии определяли экспериментально по результатам рентгенографического анализа. По ним также судили об образовании твердых растворов замещения.

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-3 (CuK_α-излучение, $\lambda = 0,154178$ и $0,139217$ нм, $T = 293$ К) и Advanced D8 powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER AXS (Германия) с использованием CuK_{α,β}-излучения ($\lambda = 0,154056$ нм, $T = 293$ К). Погрешность определения параметров (a , c) оценивали методом наименьших квадратов.

Как показал рентгенографический анализ (рис. 5.1), в полученных твердых растворах имеется в основном одна фаза: линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе. Согласно положению основных линий на рентгенограммах и распределению по их интенсивностям, CdS имеет структуру сфалерита, CdTe и твердые растворы – структуру вюрцита. Рассчитанные по соответствующим формулам [102, 103, 125] значения параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской

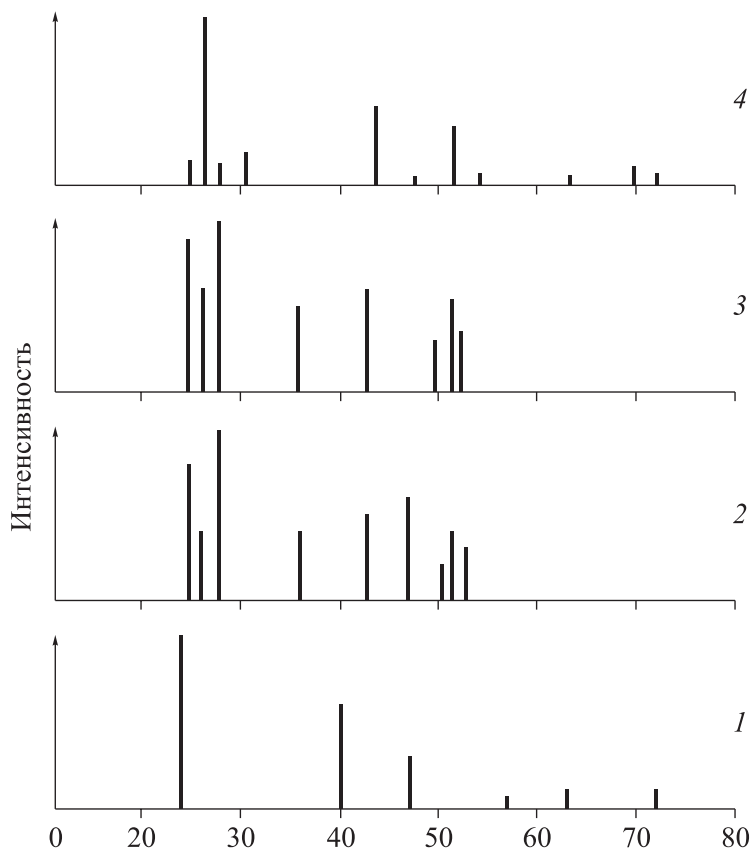


Рис. 5.1. Штрих-рентгенограммы компонентов системы CdTe–CdS:
 1 – CdTe; 2 – $(\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,16}$; 3 – $(\text{CdTe})_{0,76}(\text{CdS})_{0,24}$; 4 – CdS.

плотности (ρ_r) компонентов системы CdTe–CdS представлены в табл. 5.3. Результаты выполненных расчетов указывают на практически линейную зависимость значений параметров решеток и преимущественное увеличение рентгеновской плотности с повышением содержания CdS, что характерно для твердых растворов замещения.

Образование твердых растворов замещения в системе CdTe–CdS подтверждено также результатами других исследований, о чем речь пойдет ниже.

Таблица 5.3

**Значения параметров кристаллических решеток (a , c),
межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r)
компонентов системы CdTe–CdS**

X (мольная доля CdS)	Тип кристал- лической решетки	a , Å	c , Å	d_{hkl}				ρ_r г/см ³
				111	220	200	004	
0	Кубиче- ская	$6,476 \pm 0,010$	—	3,742	2,290	—	—	3,80
0,16	Гексаго- нальная	$4,14 \pm 0,1$	$6,75 \pm 0,028$	—	—	1,80057	1,68873	7,44
0,24	Гексаго- нальная	$4,05 \pm 0,16$	$6,8 \pm 0,013$	—	—	1,78194	1,6994	7,62
1	Гексаго- нальная	$4,151 \pm 0,007$	$6,713 \pm 0,011$	—	—	$1,791 \pm 0,005$	$1,6790 \pm 0,0028$	4,83

Электронно-микроскопические исследования

Эти исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, оборудованном безазотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром JED-2300 [104]. Объекты исследований представляли собой преимущественно тонкодисперсные порошки CdTe, CdS и полученных твердых растворов замещения $(\text{CdTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 0,84, 0,76, 0,5, 0,39$ мол.).

Основными результатами электронно-микроскопических исследований (рис. 5.2–5.7, табл. 5.4) явились установленные элементный состав, структура поверхностей, коэффициенты полидисперсности (K_n), найденные средние размеры (d_{cp}) и средние числа (n_{cp}) наиболее представленных частиц бинарных полупроводников и твердых растворов системы CdTe–CdS.

Элементный состав удовлетворительно согласуется с мольным составом (см. табл. 5.4); поверхности поликристаллически с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты, сочетающие в себе зерна различных размеров (см. рис. 5.2–5.7). Коэффициенты полидисперсности, средние размеры и средние числа наиболее представленных частиц составляют соответственно: 0,97–0,99, 1–5 мкм, 1–10 ч.

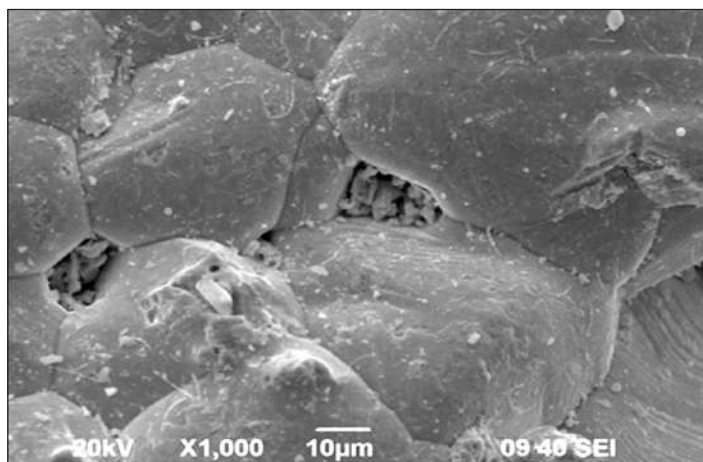


Рис. 5.2. SEM-изображение порошка CdTe в режиме фазового контраста.

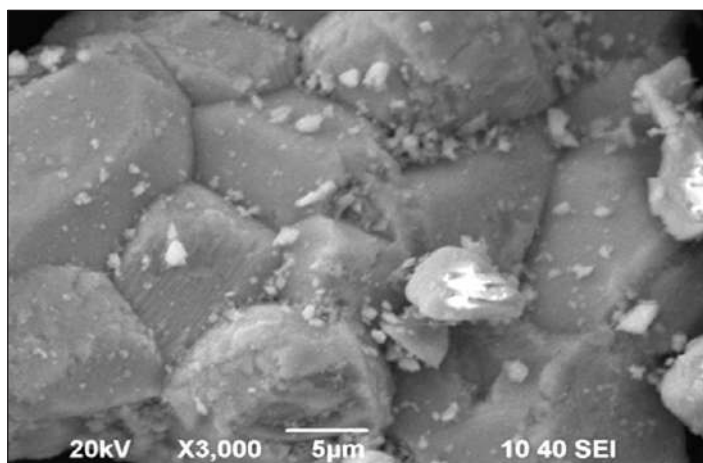


Рис. 5.3. SEM-изображение порошка твердого раствора CdTe_{0.84}CdS_{0.16} в режиме фазового контраста.

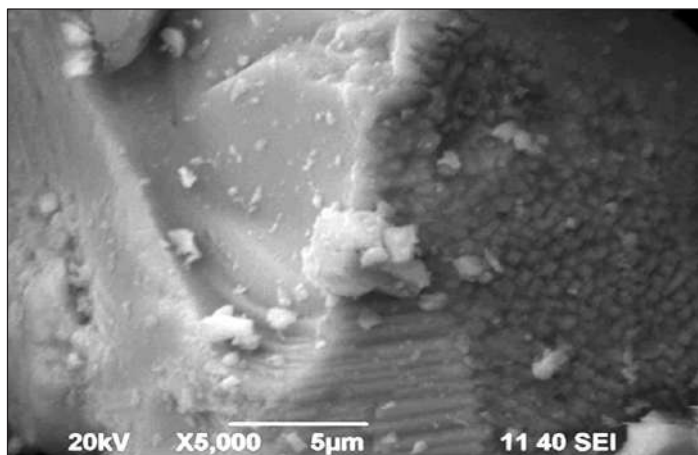


Рис. 5.4. SEM-изображение порошка твердого раствора $\text{CdTe}_{0.76}\text{CdS}_{0.24}$ в режиме фазового контраста.

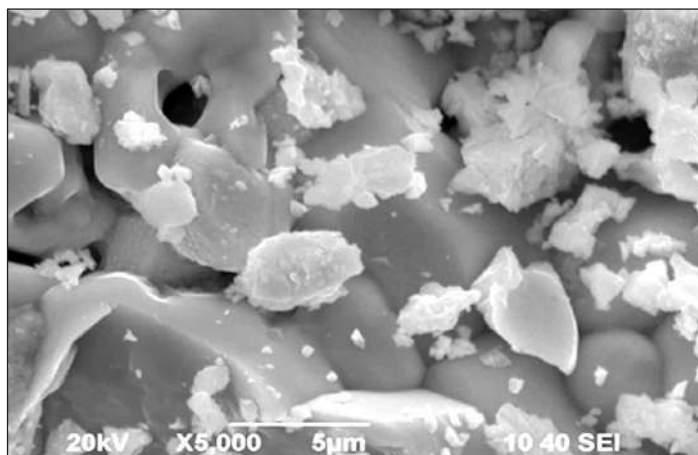


Рис. 5.5. SEM-изображение порошка твердого раствора $\text{CdTe}_{0.5}\text{CdS}_{0.5}$ в режиме фазового контраста.

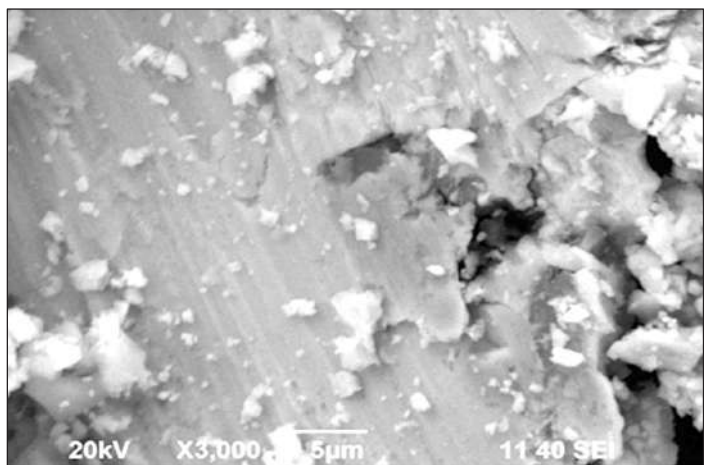


Рис. 5.6. SEM-изображение порошка твердого раствора $\text{CdTe}_{0.4}\text{CdS}_{0.6}$ в режиме фазового контраста.

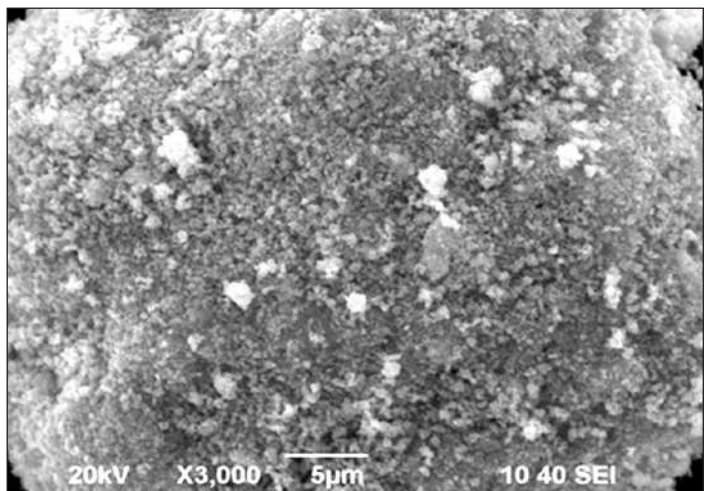


Рис. 5.7. SEM-изображение порошка CdS в режиме фазового контраста.

Результаты дисперсионного анализа

Мольный состав	Средний размер – среднечисленный диаметр частиц (d_{cp}), мкм	Среднее число частиц в интервале 1–5 мкм	Коэффициент полидисперсности (K_n)	Уточненный элементный состав
CdS	2,0	9	0,65	$Cd_{0,81}S_{0,12}$
$(CdTe)_{0,4}(CdS)_{0,6}$	2,3	8	0,72	$Cd_{0,6}Te_{0,28}S_{0,12}$
$(CdTe)_{0,5}(CdS)_{0,5}$	1,8	6	0,63	$Cd_{0,55}Te_{0,35}S_{0,1}$
$(CdTe)_{0,76}(CdS)_{0,24}$	2,1	3	0,88	$Cd_{0,41}Te_{0,54}S_{0,05}$
$(CdTe)_{0,84}(CdS)_{0,16}$	13,6	1	0,9	$Cd_{0,37}Te_{0,6}S_{0,03}$
CdTe	11,8	2	0,71	$Cd_{0,28}Te_{0,72}$

Оптические исследования

Объекты исследований представляли собой порошки и наноразмерные пленки CdTe, CdS и их твердых растворов $(CdTe)_x(CdS)_{1-x}$ ($x = 0,61, 0,5, 0,24, 0,16$).

Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (CdTe, CdS) в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, близких к температуре плавления более летучего компонента (CdTe) [6, 160].

Пленки твердых растворов и бинарных соединений получали дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{конд} = 298$ К, $P = 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов (АТ-среза, собственная частота колебаний 8 МГц) с последующим отжигом в парах сырьевого материала [7, 12, 36, 123, 136].

ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре инфракрасном ИнфралЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО (материал кристалла – германий, спектральный диапазон 800–4000 cm^{-1}); УФ-спектры – на спектрофотометре UV-250 1PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISR-240A (спектральный диапазон 190–900 нм, разрешение – 1 нм); КР-спектры (спектры комбинационного рассеяния) – на рамановском фурье-спектрометре BRUKER RFS-100/s (длина волны возбуждающего лазера $\lambda = 785$ нм, мощность – до 100 мВт, спектральное разрешение – 3 cm^{-1}) [7, 11, 105, 112, 122].

ИК-спектроскопические исследования

Результаты ИК-спектроскопических исследований представлены на рис. 5.8. В основном они были использованы для определения химического состава реальной поверхности исследуемых объектов. Как выяснилось, он принципиально не отличается

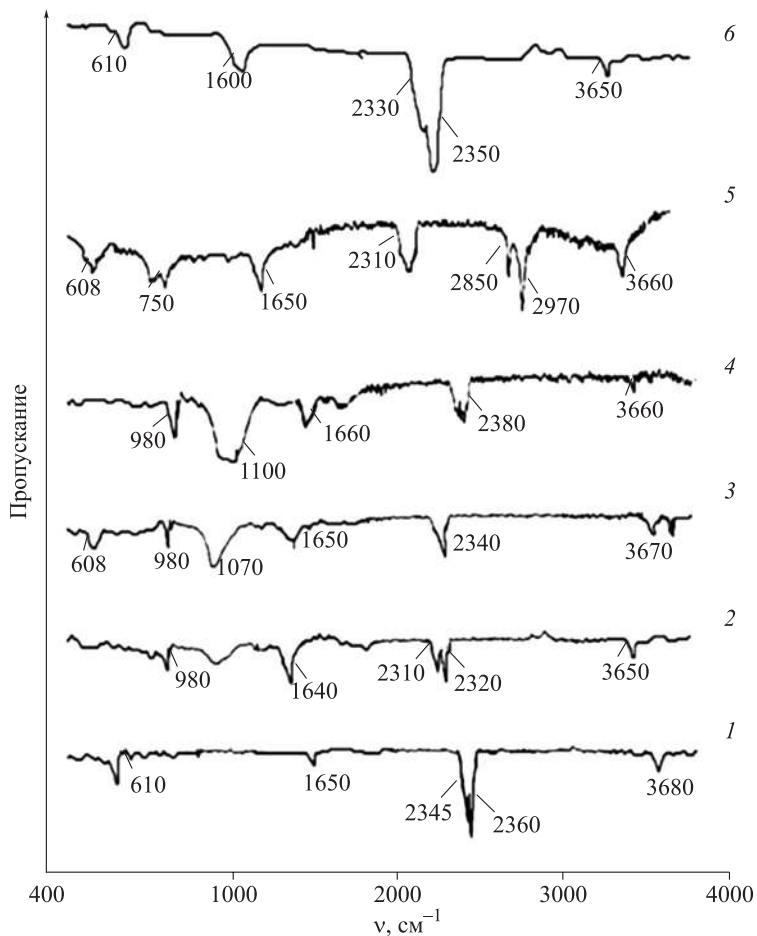


Рис. 5.8. ИК-спектры поверхностей компонентов системы CdTe–CdS, экспонированных на воздухе: CdTe (1); $(\text{CdTe})_{0.84}(\text{CdS})_{0.16}$ (2); $(\text{CdTe})_{0.76}(\text{CdS})_{0.24}$ (3); $(\text{CdTe})_{0.4}(\text{CdS})_{0.6}$ (4); $(\text{CdTe})_{0.5}(\text{CdS})_{0.5}$ (5); CdS (6).

от химического состава реальной поверхности ранее изученных алмазоподобных полупроводников [1, 6, 7, 10].

В аспекте данных исследований интерес представляют обнаруженные закономерности в изменении относительного положения и интенсивности основных ИК-полос поглощения с изменением состава системы CdTe–CdS. К ним, прежде всего, следует отнести полосы валентных колебаний адсорбированных молекул H₂O, CO₂ (см. рис. 5.8, [135, 161–163]).

Такой факт дополнительно подтверждает образование в системе CdTe–CdS твердых растворов замещения и может быть использован, наряду с другой информацией, как ориентир при подборе эффективных материалов и адсорбентов [1, 6].

УФ-спектроскопические исследования

УФ-спектры твердых растворов с избыточным содержанием теллурида кадмия сходны с УФ-спектром сульфида кадмия и при этом имеют ярко выраженное плечо в интервале длин волн 550–725 нм, обусловленное возникновением экситонного эффекта (рис. 5.9, [164]).

Весьма ценным явилось определение на основе УФ-спектров значений важнейшей характеристики полупроводников – ширины запрещенной зоны (ΔE) [11, 106, 127].

Обращает на себя внимание нелинейный характер зависимости $\Delta E = f(X_{\text{CdS}})$ (максимум при 16, минимум при 50 мол.% CdS) (рис. 5.10) при практическом совпадении значений ΔE_{CdS} , ΔE_{CdTe} , найденных в данной работе и известных из литературы [165].

При этом прослеживаются аналогия и взаимосвязь зависимостей ширина запрещенной зоны–состав, рентгеновская плотность–состав (см. рис. 5.10). В основе такой взаимосвязи лежит изменение координационного окружения атомов, их электроотрицательности, ионности связи и, как следствие, неравномерное распределение катион-анионных комплексов, обуславливающее наличие экстремумов на диаграммах свойство–состав.

КР-спектроскопические исследования

При анализе спектров комбинационного рассеяния (рис. 5.11) установлены изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с увеличением содержания CdS,

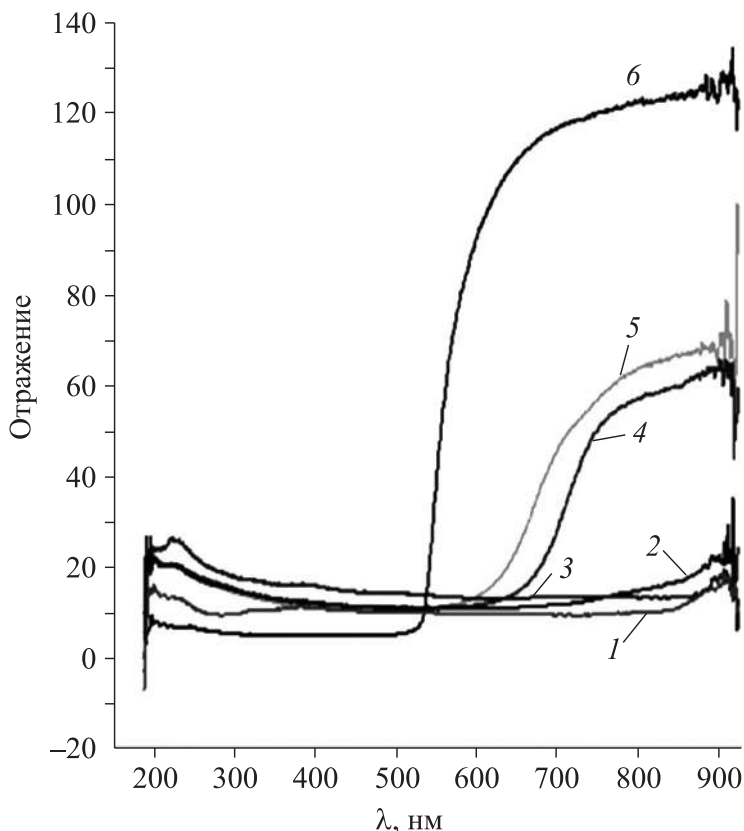


Рис. 5.9. УФ-спектры компонентов системы CdTe–CdS: CdTe (1); $(\text{CdTe})_{0.84}(\text{CdS})_{0.16}$ (2); $(\text{CdTe})_{0.76}(\text{CdS})_{0.24}$ (3); $(\text{CdTe})_{0.4}(\text{CdS})_{0.6}$ (4); $(\text{CdTe})_{0.5}(\text{CdS})_{0.5}$ (5); CdS (6).

что является следствием влияния отмеченных выше факторов, включая изменение ширины запрещенной зоны, и дополнительно свидетельствует об образовании в системе CdTe–CdS твердых растворов замещения [1, 106, 122, 128].

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) [122, 128].

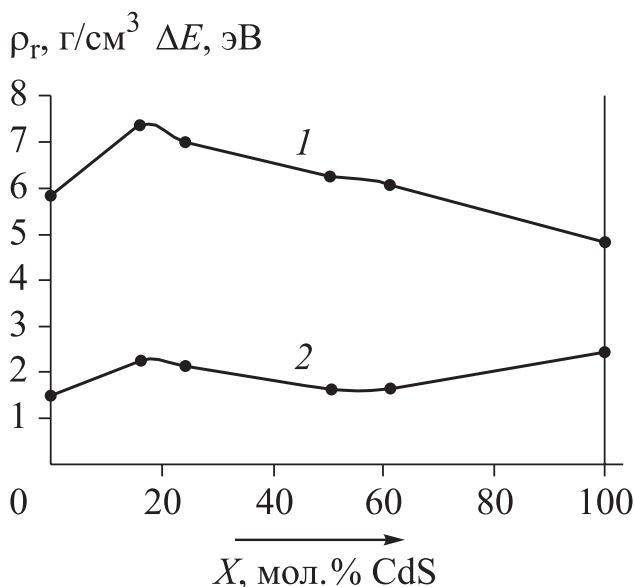


Рис. 5.10. Зависимости от состава рентгеновской плотности (1) и ширины запрещенной зоны (2) компонентов системы CdTe–CdS.

Механизм люминесценции можно истолковать, опираясь на основные положения зонной теории твердого тела [11, 127], и представить ниже приведенной схемой (рис. 5.12).

Согласно таковой, при комбинационном рассеянии свет и вещество обмениваются энергией. В результате частота рассеянного света может как уменьшаться (при этом энергия переходит от света к веществу – стоксово рассеяние), так и увеличиваться (при этом энергия переходит от вещества к свету – антистоксово рассеяние).

Если в начале процесса молекула находилась в невозбужденном колебательном состоянии ($\nu = 0$), то под действием кванта падающего света ($\hbar\omega_0$) она переходит в возбужденное колебательное состояние ($\nu = 1$). Таким образом, рассеянный квант имеет энергию $\hbar\omega'$, удовлетворяющую равенству

$$\hbar\omega' = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_k, \quad (5.1)$$

где $\hbar\omega_k$ – энергия молекулы в первом возбужденном колебательном состоянии.

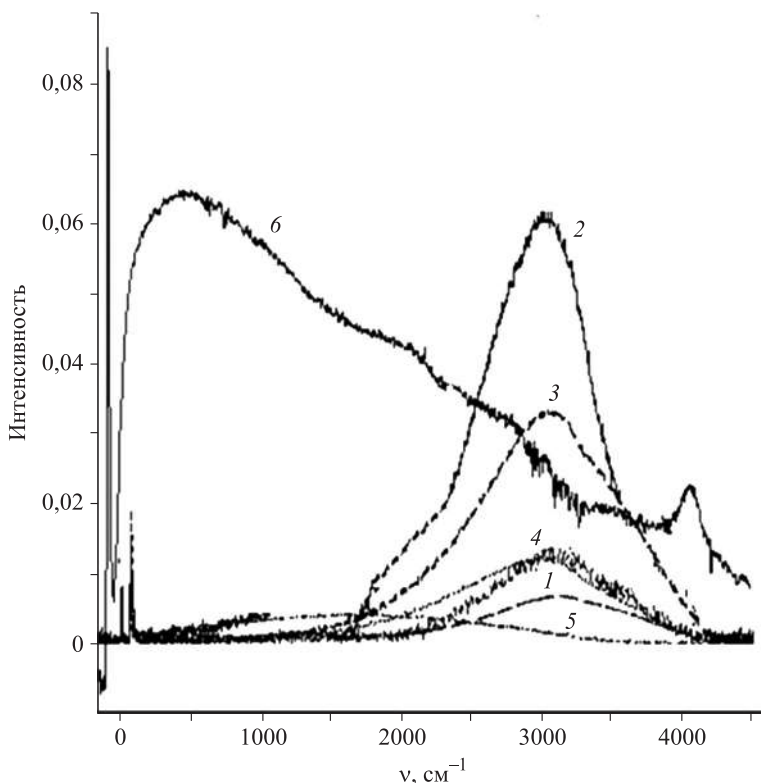


Рис. 5.11. Спектры комбинационного рассеяния поверхностей компонентов системы CdTe–CdS: CdTe (1); $(\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,16}$ (2); $(\text{CdTe})_{0,76}(\text{CdS})_{0,24}$ (3); $(\text{CdTe})_{0,4}(\text{CdS})_{0,6}$ (4); $(\text{CdTe})_{0,5}(\text{CdS})_{0,5}$ (5); CdS (6).

Если в начале процесса молекула находилась в возбужденном колебательном состоянии, то при комбинационном рассеянии она может перейти в невозбужденное состояние (переход $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$). Тогда рассеянный квант $\hbar\omega''$ будет больше падающего, в соответствии с равенством

$$\hbar\omega'' = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_k. \quad (5.2)$$

В нашем случае при возбуждении излучением лазера наблюдается только стоксов сдвиг, т. е. пики существуют только в диапазоне $0\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

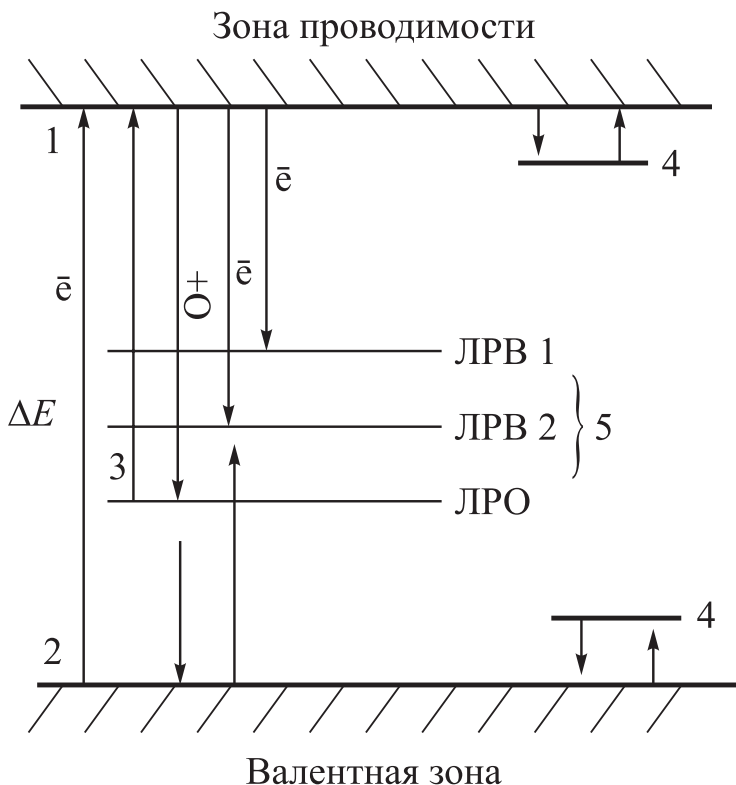


Рис. 5.12. Схема энергетических переходов (1–5), возникающих при межзонной рекомбинационной люминесценции в сложных полупроводниках («ЛРВ 1», «ЛРВ 2» – ловушки рекомбинации с возбужденными уровнями, «ЛРО» – ловушка рекомбинации с основным уровнем).

В соответствии с предложенным механизмом, возникает длительное свечение, продолжающееся до тех пор, пока все электроны не прорекомбинируют с ионизационными центрами.

Целесообразно также отметить, что рассчитанные на основе КР-спектров средние энергии, соответствующие межзонным переходам и характеризующие ширину запрещенной зоны, находятся в хорошем согласии с результатами определения ширины запрещенной зоны по УФ-спектрам (см. рис. 5.9, [106]).

На основе выполненных исследований установлены определенные закономерности в изменении кристаллохимических, оптических и электрофизических (ΔE) свойств с изменением состава системы CdTe–CdS. При этом по отношению к одним свойствам больше проявляется фактор статистичности, а по отношению к другим – экстремальности [1, 6].

5.1.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–CdS

Химический состав поверхностей

Согласно ИК-спектрам (см. рис. 5.8), поверхности бинарных соединений (CdTe, CdS) и твердых растворов $(\text{CdTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$, экспонированных на воздухе, содержат преимущественно адсорбированные молекулы воды и гидроксильные группы (полосы 1650, 3650–3680, 730–750 см^{-1}), углеродсодержащие соединения (полосы 1100 см^{-1} (C–O), 2340–2350 (CO_2), 2950 и 980 см^{-1} (C–H)), собственные оксиды (полоса 610 см^{-1} (B–O)) [6, 7, 9, 10, 161–163].

После термической вакуумной обработки до минимального газовыделения поверхности практически полностью освобождаются от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидов [6, 7, 9, 10].

Экспонирование в атмосфере CO сопровождается увеличением интенсивности полосы валентных колебаний адсорбированных молекул CO_2 (2340–2350 см^{-1}) (рис. 5.13).

Обращает на себя внимание и относительное положение основных полос в ИК-спектрах компонентов системы CdTe–CdS различного состава (см. рис. 5.8, 5.13). Оно косвенно подтверждает образование в ней твердых растворов замещения и влияние состава на кислотно-основные свойства поверхности.

Кислотно-основные свойства поверхностей

Объекты исследований представляли собой порошки CdTe, CdS и твердых растворов $(\text{CdTe})_{1-x}(\text{CdS})_x$ ($x = 0,61, 0,5, 0,24, 0,16$), полученных методом изотермической диффузии бинарных соединений в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах при температурах, близких к температуре плавления более легкоплавкого компонента (CdTe) [6, 160].

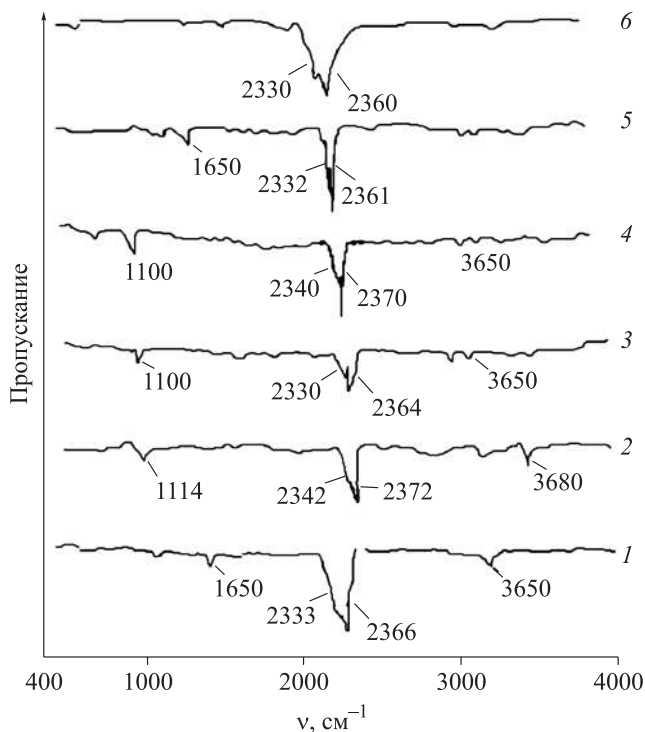


Рис. 5.13. ИК-спектры поверхностей CdTe (1);
 $(\text{CdTe})_{0.84}(\text{CdS})_{0.16}$ (2); $(\text{CdTe})_{0.76}(\text{CdS})_{0.24}$ (3);
 $(\text{CdTe})_{0.4}(\text{CdS})_{0.6}$ (4); $(\text{CdTe})_{0.5}(\text{CdS})_{0.5}$ (5); CdS (6),
 экспонированных в CO.

Кислотно-основные свойства поверхностей изучали методами гидролитической адсорбции (определение pH изоэлектрического состояния – $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии [7, 10, 114].

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.

Использование совокупности названных методов позволило оценить природу, силу, концентрацию кислотных центров поверхностей компонентов системы CdTe–CdS, экспонированных на воздухе, в аммиаке, оксиде углерода (II).

Значения $pH_{\text{изо}}$ исходных поверхностей (экспонирование на воздухе) отвечают слабокислой области, изменяясь с составом в последовательности $\text{CdTe} \rightarrow (\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,16} \rightarrow (\text{CdTe})_{0,76}(\text{CdS})_{0,24} \rightarrow (\text{CdS})_{0,5}(\text{CdTe})_{0,5} \rightarrow (\text{CdTe})_{0,4}(\text{CdS})_{0,6} \rightarrow \text{CdS}$ от 5,9 (для CdTe) до 6,5 (для CdS) (табл. 5.5, рис. 5.14).

Плавное изменение $pH_{\text{изо}}$ с составом (см. рис. 5.14) дополнительно подтверждает образование в системе CdTe–CdS 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 воздействиях аммиака характер зависимости $pH_{\text{изо}}$ от состава сохраняется, но при этом происходит подщелачивание поверхностей (см. рис. 5.14). Такое поведение водородного показателя можно объяснить, опираясь на известные положения о механизмах взаимодействия различных газов с поверхностью алмазоподобных полупроводников [6, 7, 9].

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

Таблица 5.5

Значения pH изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы CdTe–CdS, экспонированных на воздухе (а), в NH_3 (б) и CO (в)

Мольная 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

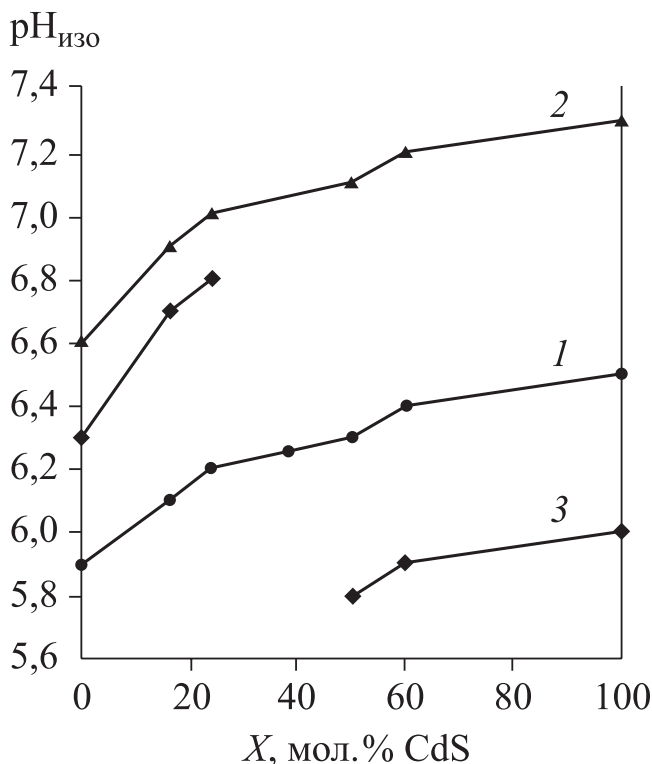
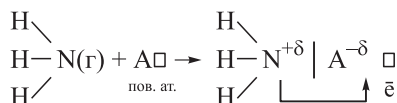


Рис. 5.14. Концентрационные зависимости рН изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы CdTe–CdS, экспонированных на воздухе (1) и в атмосферах NH₃ (2), CO (3).

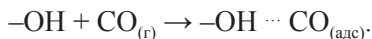
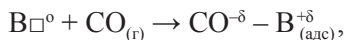
но координационно-ненасыщенные атомы А (Cd) с определенным участием вакансий атомов В (Te, S):



Воздействия оксида углерода (II) на водородный показатель оказались неоднозначными: значения pH_{изо} смещаются как в слабощелочную (при избытке в системе CdTe–CdS теллурида кадмия), так и в слабокислую (при $x_{\text{CdS}} \geq 0,5$) области (см. рис. 5.14). Отме-

ченное поведение $pH_{\text{изо}}$ логично связать с электронной структурой и двойственной функцией молекул CO [6, 7, 9].

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 поверхности компонентов системы CdTe–CdS содержат 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 с образованием связей $CO^{+\delta}-A^{-\delta}$ льюисовские кислотные центры на поверхностях частично гасятся. Это, скорее всего, и приводит к смещению $pH_{\text{изо}}$ в щелочную область. Смещение $pH_{\text{изо}}$ 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 металла А (кислотными центрами Льюиса), с атомами В с образованием связей $CO^{-\delta}-B^{+\delta}$ и с поверхностными гидроксильными группами (кислотными центрами Бренстеда) с образованием водородных связей (при относительно больших степенях заполнения поверхностей).

Высказанные соображения о природе кислотных центров, о механизмах кислотно-основных взаимодействий подтверждают *результаты механохимических исследований* (рис. 5.15). Они демонстрируют изменение pH среды в зависимости от времени диспергирования в воде крупнодисперсных порошков CdTe, CdS и твердых растворов $(CdS)_x(CdTe)_{1-x}$, экспонированных на воздухе. Для разных составов диспергируемых полупроводников отмечается и подкисление (при $x_{\text{Cds}} \geq 0,5$), и подщелачивание (при $x_{\text{Cds}} \leq 0,5$) среды.

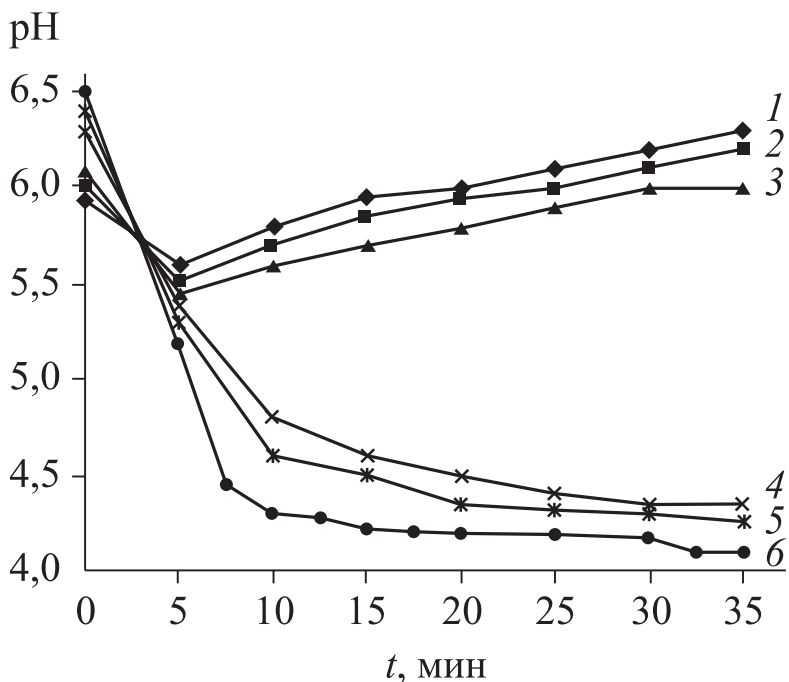
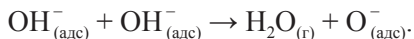


Рис. 5.15. Кинетические изотермы диспергирования в воде крупно-дисперсных порошков компонентов системы CdTe–CdS, содержащих 0 (1); 16 (2); 24 (3); 50 (4); 61 (5); 100 (6) мол.% CdS.

Такие явления можно объяснить, опираясь на соображения, высказанные в [6, 10, 12], и ИК-спектры (см. рис. 5.8, 5.13). В данном случае при диспергировании CdTe, $(\text{CdTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$, CdS в воде возможно образование ионов TeO_4^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , имеющих, согласно [6, 10, 12], поверхностное происхождение: они являются продуктами взаимодействия воды с поверхностными атомами полупроводника по описанному в [10, 12] механизму. А именно, адсорбированные молекулы воды (на их присутствие указывают ИК-спектры) десорбируются по схеме:



Частицы H^+ и O^- взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами Te и S, находящимися на вновь образованной поверхности, с образованием кислот H_2TeO_4 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , которые в процессе механохимического воздействия переходят в раствор. Подщелачивание среды (увеличение pH) при диспергировании CdTe и твердых растворов с его избытком – $(\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,16}$, $(\text{CdTe})_{0,76}(\text{CdS})_{0,24}$ можно связать с гидролизом ионов TeO_4^{2-} и SO_3^{2-} , являющихся остатками слабых кислот.

Существенным дополнением к описанным результатам явились *результаты неводного кондуктометрического титрования* (рис. 5.16, табл. 5.6). Они позволили подтвердить природу, определить концентрацию кислотных центров на поверхностях компонентов системы CdTe–CdS и оценить их изменение под воздействием оксида углерода (II). Наличие на дифференциальных кривых неводного кондуктометрического титрования всех изученных компонентов, экспонированных на воздухе, трех пиков (см. рис. 5.16), свидетельствует о существовании на поверхностях различных типов кислотных центров и подтверждает образование в твердых растворах катион-анионных комплексов, распределенных неравномерно [6, 166]. Последнее означает: определенному составу системы соответствуют свои, различающиеся 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) [9, 10, 12].

Логично предположить, что за первый пик ответственны льюисовские кислотные центры, а за второй и третий – бренстедовские. Подтверждением являются результаты измерения pH изoeлектрического состояния поверхностей (табл. 5.14): 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 CdTe–CdS имеет экстремальный характер, с максимумом при $X_{\text{CdS}} = 0,16$ (рис. 5.17). То есть твердый раствор указанного состава обладает наибольшей концентрацией кислотных центров ($4,6 \cdot 10^{-3}$ г-экв./г).

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

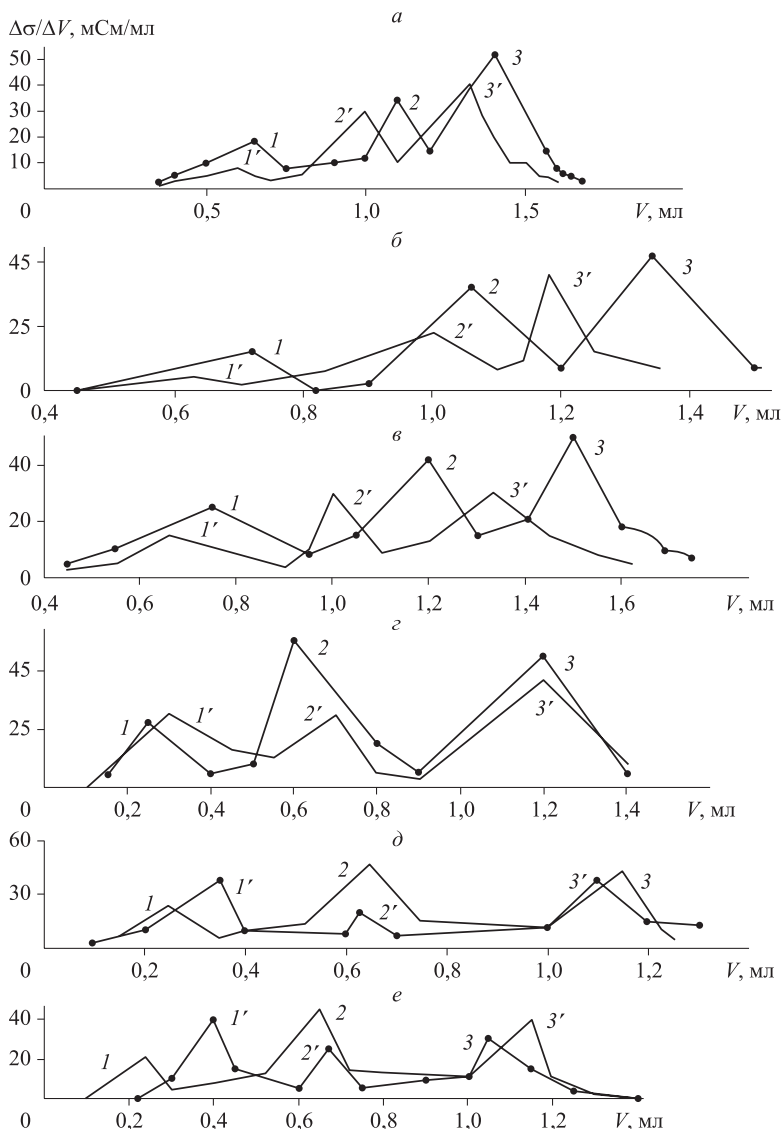


Рис. 5.16. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы CdTe–CdS: CdTe (*a*); $(\text{CdTe})_{0.84}(\text{CdS})_{0.16}$ (*б*); $(\text{CdTe})_{0.76}(\text{CdS})_{0.24}$ (*в*); $(\text{CdTe})_{0.5}(\text{CdS})_{0.5}$ (*г*); $(\text{CdTe})_{0.4}(\text{CdS})_{0.6}$ (*д*); CdS (*е*); экспонированных на воздухе (1, 2, 3) и в атмосфере CO (1', 2', 3').

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

Молярная доля CdS (X_{CdS})	Концентрация кислотных центров ($C \cdot 10^3$, г-экв./г)					
	Пик 1		Пик 2		Пик 3	
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>
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

Отмеченные явления, свидетельствующие также о наибольшей адсорбционной активности твердого раствора $(\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,16}$, объяснимы при учете предложенного ранее механизма адсорбции оксида углерода (II) на алмазоподобных полупроводниках [9].

Таким образом, методами гидролитической адсорбции (измерения pH изoeлектрического состояния – $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии изучены кислотно-основные свойства поверхностей бинарных (CdTe, CdS) и тройных $((\text{CdTe})_x(\text{CdS})_{1-x})$ компонентов системы CdTe–CdS, экспонированных 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. Изложенные на основе выполненных исследований факты, их трактовки о природе, силе, концентрации кислотных центров, кислотно-основных взаимодействиях на поверхностях полупроводников системы CdTe–CdS, о влиянии на кислотно-основные характеристики состава системы, газов (NH_3 , CO) важны не только для подтверждения ранее предложенных ме-

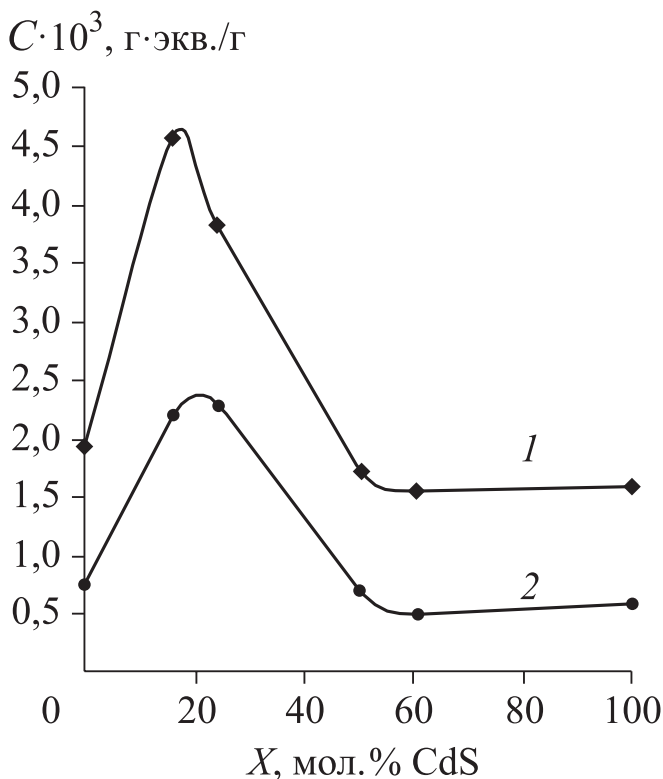


Рис. 5.17. Зависимости от состава значений общей концентрации кислотных центров на поверхностях компонентов системы CdTe–CdS, экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере CO (2).

ханизмов адсорбционного (и каталитического) взаимодействий, но и для поиска новых перспективных 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 $(\text{CdTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$ с избыточным содержанием CdTe, оказавшиеся наиболее чувствительными либо к оксиду углерода (II), либо к аммиаку.

Адсорбционные свойства

Адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания (предельная чувствительность $1,23 \cdot 10^{-11}$ г/(см² · Гц)), ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО), измерения электропроводности [6, 7, 9, 11, 267, 268] в интервалах температур 250–453 К и давлений 4–13 Па.

Адсорбенты представляли собой наноразмерные пленки CdTe, CdS и их твердых растворов (CdTe)_x(CdS)_{1-x} ($x = 0,61, 0,5, 0,24, 0,16$). Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (CdTe, CdS) в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах при температурах, близких к температуре плавления более легкоплавкого компонента (CdTe) [6, 260].

Об образовании твердых растворов судили по результатам рентгенографических (на дифрактометрах ДРОН-3, CuK_{α,β}-излучение и Advanced D8 powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER AXS (Германия), CuK_α-излучение) и косвенно – ИК-спектроскопических (фурье-спектрометр инфракрасный ИнфраЛюм ФТ-02 с приставкой МНПВО) исследований, определения кислотно-основных свойств поверхностей (методами гидролитической адсорбции, механохимии, неводного кондуктометрического титрования).

Пленки твердых растворов и бинарных соединений получали дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298$ К, $P = 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов (АТ-среза, собственная частота колебаний 8 МГц) с последующим отжигом в парах сырьевого материала [7, 12, 122, 123]. На этих же образцах одновременно исследовали (зондовым методом) изменения электропроводности и соответственно заряджение поверхности под влиянием адсорбированных газов [7, 9, 11].

Адсорбаты (CO, NH₃) получали по известным методикам [131].

Относительная ошибка адсорбционных измерений не превышала 2 % при удовлетворительной воспроизводимости результатов, которую проверяли дублированием опытов. Расчеты и статистическую обработку результатов проводили с помощью ЭВМ.

Обратимся к результатам этих исследований.

Величины адсорбции газов (CO и NH_3) на всех компонентах системы CdTe-CdS составляют 10^{-5} – 10^{-4} моль/ м^2 . Изобары, равновесные и кинетические изотермы адсорбции ($\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(t)$) каждого данного газа (CO и NH_3) имеют сходный характер на бинарных соединениях (CdS , CdTe) и твердых растворах (рис. 5.18–5.20).

Уже внешний вид изобар адсорбции позволяет сделать вывод о протекании физической адсорбции при температурах ниже 303 К (NH_3), 323 К (CO) и химической активированной при более высоких температурах. Подтверждением служат результаты анализа равновесных и кинетических изотерм адсорбции, расчеты энергий активации и теплот адсорбции.

В области предполагаемой химической адсорбции *равновесные изотермы описываются* в основном уравнением Лэнгмюра (спрямляемость в координатах $P/(\alpha-P)$), свидетельствуя о мономолекулярности адсорбционного слоя, *кинетические изотермы* $\alpha_T = f(t)$ – уравнением Рогинского–Зельдовича–Еловича (спрямляемость в координатах $a - RT \lg t$), справедливым применительно к поверхностям с равномерно-неоднородным характером распределения [132]. Выполнение уравнения Лэнгмюра, выведенного им (1916 г.) с использованием идеальной кинетической модели [11, 169], на неоднородной поверхности можно объяснить взаимной компенсацией противоположных эффектов, обусловленных энергетической неоднородностью поверхности и взаимодействием адсорбированных молекул, всегда одновременно действующих в реальной адсорбционной системе [7, 9, 170].

Подчинение кинетических изотерм уравнению Рогинского–Зельдовича–Еловича позволило, используя созданный С. З. Рогинским метод «контролирующей полосы» и вытекающее из него уравнение [11, 132]

$$E_\alpha = RT \ln(t + t_0)/\tau_0$$

(t_0 – поправка, которая находится из тангенса угла наклона кинетических изотерм в координатах $\alpha - \lg t$; $\tau_0 = 1/K_0$ – величина, обратная предэкспоненциальному множителю, имеющая размерность времени), рассчитать *средние значения энергии активации адсорбции* при различных заполнениях поверхности (величинах α). Они составляют 27,3–81 кДж/моль (табл. 5.7).

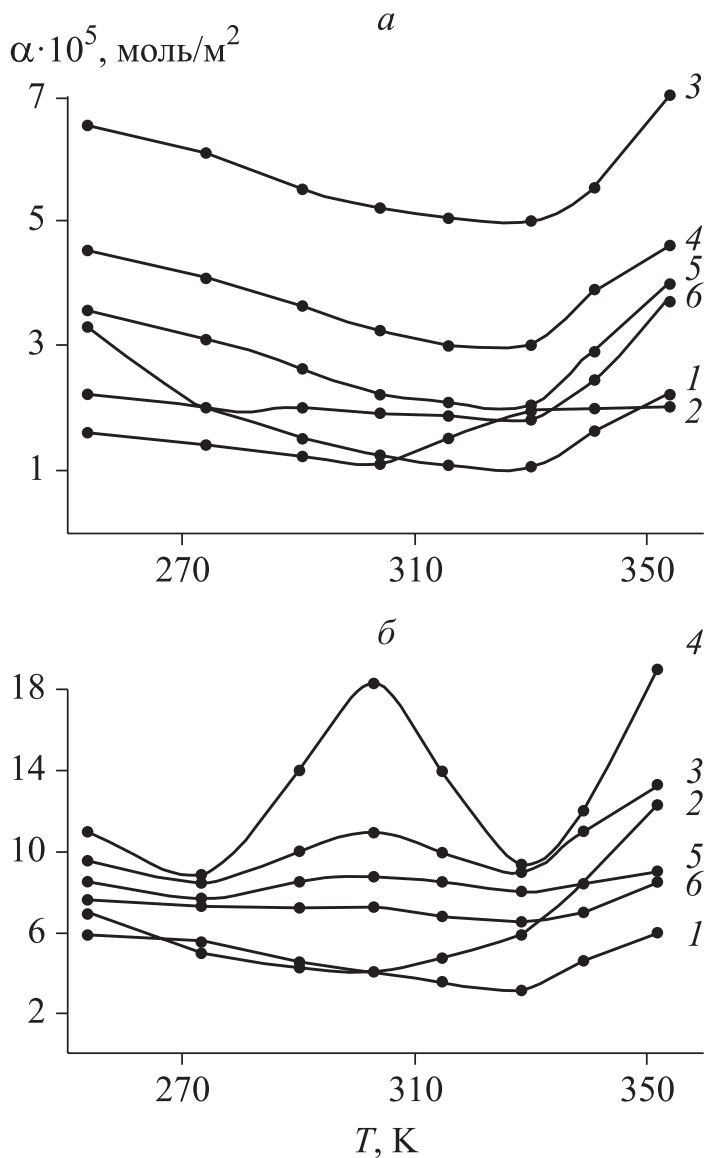


Рис. 5.18. Изобары адсорбции CO (а) и NH₃ (б) на CdS (1), CdTe (2) и твердых растворах (CdTe)_{0,84}(CdS)_{0,16} (3), (CdTe)_{0,76}(CdS)_{0,24} (4), (CdTe)_{0,5}(CdS)_{0,5} (5), (CdTe)_{0,4}(CdS)_{0,6} (6) при $P_{\text{H}} = 13 \text{ Па}$.

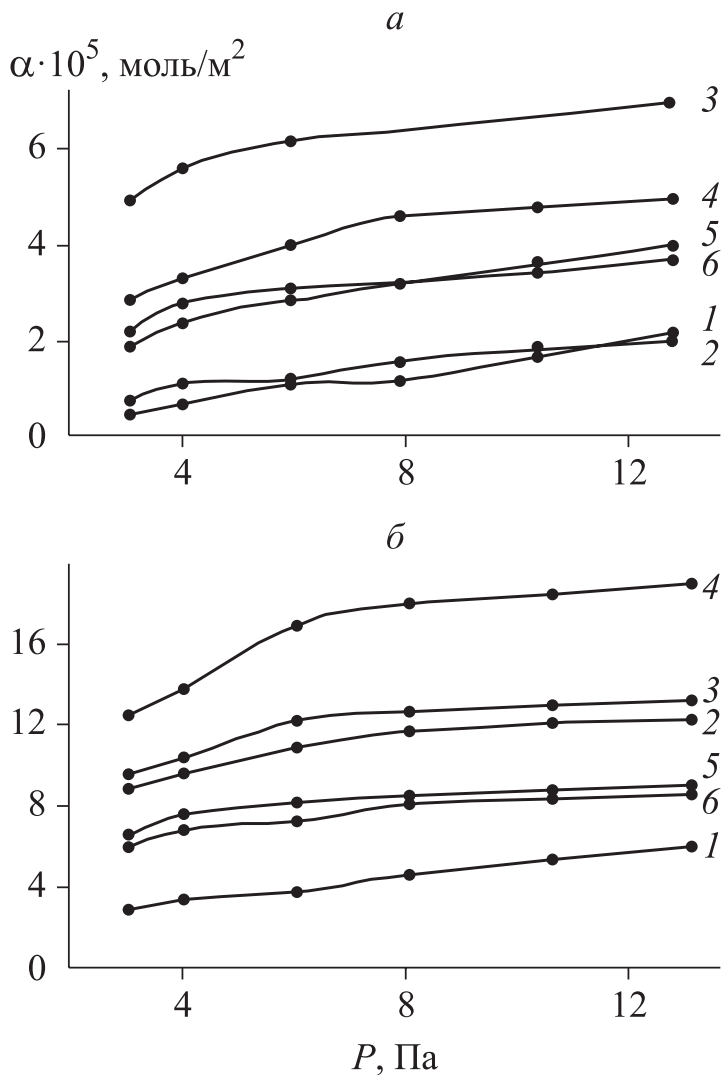


Рис. 5.19. Равновесные изотермы адсорбции CO (*a*) и NH_3 (*б*) на CdS (1), CdTe (2) и твердых растворах $(\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,16}$ (3), $(\text{CdTe})_{0,76}(\text{CdS})_{0,24}$ (4), $(\text{CdTe})_{0,5}(\text{CdS})_{0,5}$ (5), $(\text{CdTe})_{0,4}(\text{CdS})_{0,6}$ (6) при $T = 353 \text{ К}$.

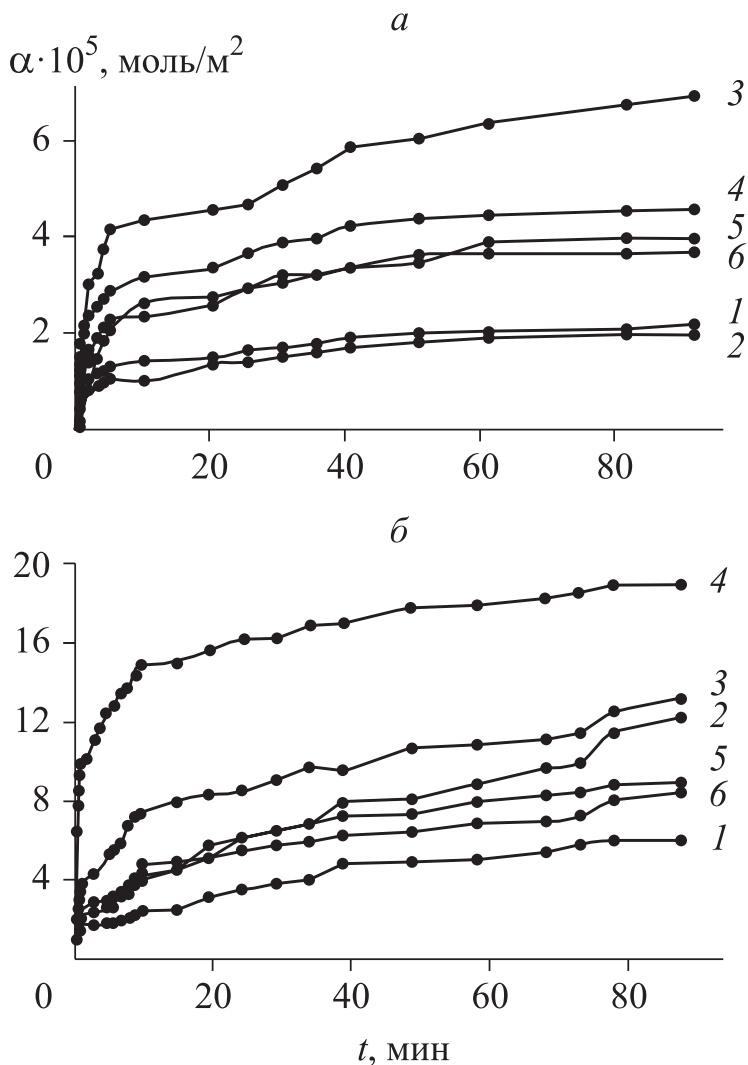


Рис. 5.20. Кинетические изотермы адсорбции CO (а) и NH_3 (б) на CdS (1), CdTe (2) и твердых растворах $(\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,6}$ (3), $(\text{CdTe})_{0,76}(\text{CdS})_{0,24}$ (4), $(\text{CdTe})_{0,5}(\text{CdS})_{0,5}$ (5), $(\text{CdTe})_{0,4}(\text{CdS})_{0,6}$ (6) при $P_{\text{H}} = 13 \text{ Па}$ и $T = 353 \text{ К}$.

Таблица 5.7

Значения энергии активации (E_a) и теплоты (q_a) адсорбции газов на компонентах системы CdTe–CdS в интервалах температур 310–363 К и величин адсорбции $(1,2-45) \cdot 10^{-5}$ моль/м²

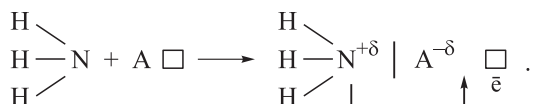
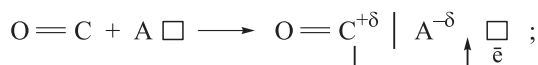
Компонент системы CdTe–CdS	E_a , кДж/моль	q_a , кДж/моль
Аммиак		
CdTe	66,5–81	2,0–8,6
(CdTe) _{0,84} (CdS) _{0,16}	46,4–51,4	2,0–8,9
(CdTe) _{0,76} (CdS) _{0,24}	46,2–50,1	2,0–9,5
(CdTe) _{0,5} (CdS) _{0,5}	47,1–52,6	2,0–8,7
(CdTe) _{0,36} (CdS) _{0,61}	49,1–53,1	2,0–8,4
CdS	50,9–56,6	2,7–8,1
Оксид углерода		
CdTe	29,2–48,5	1,4–6,6
(CdTe) _{0,84} (CdS) _{0,16}	27,3–34,1	5,3–12,0
(CdTe) _{0,76} (CdS) _{0,24}	27,8–36,1	1,8–10,5
(CdTe) _{0,5} (CdS) _{0,5}	28,9–36,9	1,5–9,3
(CdTe) _{0,36} (CdS) _{0,61}	29,1–37,6	1,3–8,9
CdS	30,3–45,4	1,1–6,2

Теплоты адсорбции, рассчитанные по уравнению Клапейрона–Клаузиуса для нисходящих участков изобар $\alpha_p = f(T)$ и полуэмпирическому уравнению, предложенному первым автором [9, 11], для всего исследованного интервала температур, при различных T и α составляют 2–12 кДж/моль (см. табл. 5.7). Небольшие, характерные для алмазоподобных полупроводников теплоты химической адсорбции можно связать с локализацией носителей заряда на адсорбированных молекулах [7, 9, 11].

Рост энергии активации и падение теплоты адсорбции с заполнением поверхности подтверждают неоднородный характер поверхности и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Об этом же свидетельствуют и результаты исследования кислотно-основных свойств поверхностей адсорбентов (см. рис. 5.16, [171, 172]). Выполненные с использованием методов ИК-спектроскопии, гидролитической адсорбции, механохимии, неводного кондуктометрического титрования они указали на наличие на поверхностях, по крайней

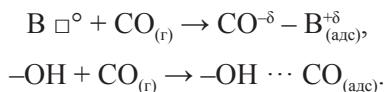
мере, трех типов кислотных центров. Ответственными за них, как и на других алмазоподобных полупроводниках, должны выступать координационно-ненасыщенные атомы, функциональная способность которых (соответственно прочность образующейся связи) зависит от их эффективного заряда, ближайшего координационного окружения и особенно в многокомпонентных системах (соседние ОН-группы, оксидная фаза, дефекты, прежде всего вакансионные).

Из анализа полученных результатов адсорбционных исследований с учетом кислотно-основных свойств поверхностей адсорбентов, электронного строения молекул адсорбатов, их «поведения» на других алмазоподобных полупроводниках [6, 7, 9, 173] следует: адсорбция СО и NH₃ протекает по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцепторов преимущественно поверхностных атомов А (со свободными *d*- и *p*-орбиталями и с более выраженными металлическими свойствами) и в качестве доноров – молекул адсорбатов:



Образование донорно-акцепторных связей подтверждают ИК-спектры, содержащие после адсорбции газов соответствующие полосы (см., например, рис. 5.13 и [135, 161–163]). На возможную роль молекул СО и NH₃ как доноров электронов указали результаты измерения электропроводности (σ) в условиях адсорбции [6, 7, 9, 11, 171, 172].

Вместе с тем, двойственное влияние СО на рН изоэлектрического состояния поверхностей ($\text{pH}_{\text{изо}}$), в зависимости от содержания в системе CdS (см. рис. 5.14, [6, 7, 10], и на электропроводность, в зависимости от толщины пленки адсорбента и давления адсорбата (P_{co}) [6, 7, 9, 174, 175], позволяет говорить о возможном образовании и определенном вкладе дативных и водородных связей:



Образованию нескольких связей, различающихся степенью делокализации электронов и прочностью, способствует также различная координационная ненасыщенность поверхностных атомов (особенно в многокомпонентных системах – твердых растворах), на что указали и дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования (см. рис. 5.16, [171, 172]).

Согласно диаграммам, приведенным на рис. 5.17, 5.21, 5.22, отмечается удовлетворительная согласованность адсорбционных характеристик между собой и с зависимостью от состава концен-

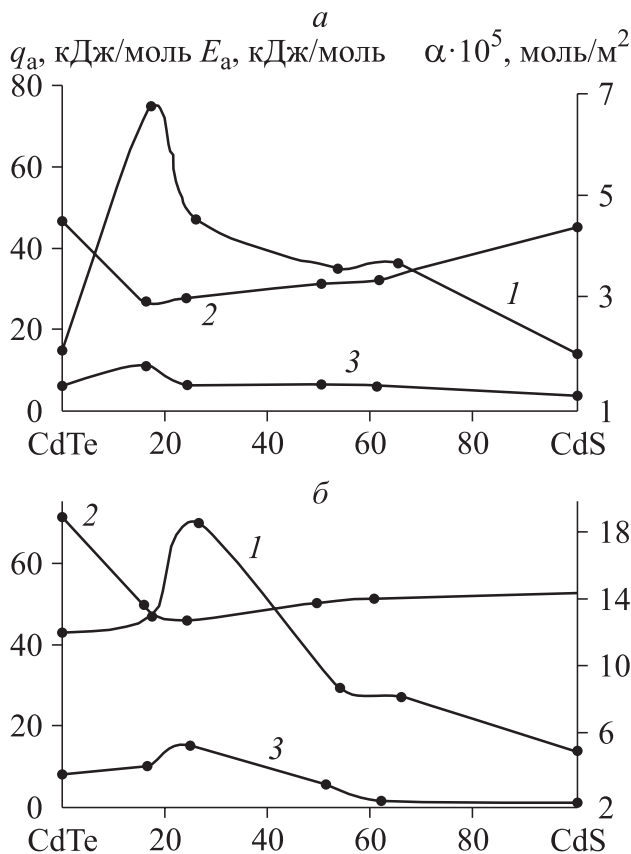


Рис. 5.21. Зависимости величин адсорбции (1), энергии активации (2), теплоты (3) адсорбции CO (а) и NH₃ (б) от состава системы CdTe–CdS.

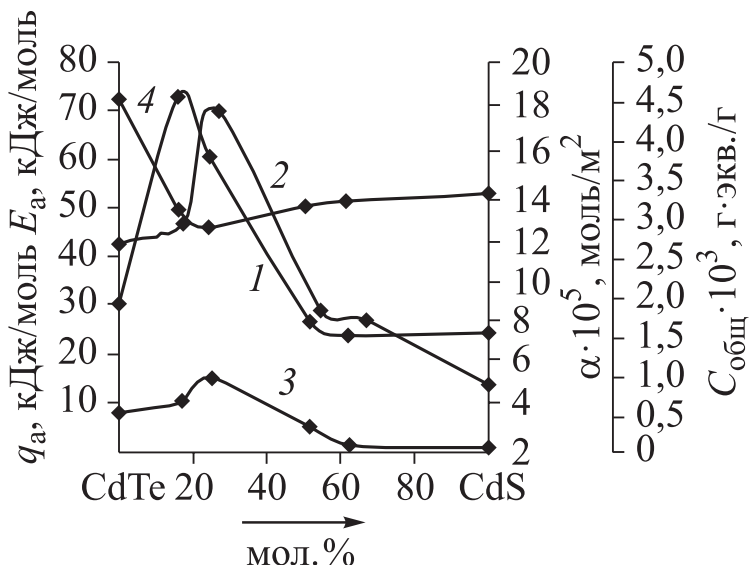


Рис. 5.22. Зависимости от состава компонентов системы CdTe–CdS величин общей концентрации кислотных центров – $C_{\text{общ}}$ (1), адсорбции аммиака – α_{NH_3} (2), теплоты – $q_{\text{a NH}_3}$ (3) и энергии активации – $E_{\text{a NH}_3}$ (4) адсорбции.

трации кислотных центров, что важно для подтверждения выводов о природе активных центров, механизме адсорбции и для прогнозирования адсорбционных и каталитических свойств по кислотно-основным [6, 7, 9, 10].

При обсуждении механизма адсорбции необходимо учесть и роль коллективных (электронных) свойств поверхности полупроводниковых адсорбентов.

Наблюдаемое изменение электропроводности в процессе адсорбции CO (рис. 5.23) и соответственно заряджение поверхности свидетельствует о зависимости адсорбционной способности молекул CO не только от локального фактора (химических свойств молекул адсорбата и активного центра), но и коллективного (электронного), который определяется положением уровня Ферми и характером энергетического спектра поверхности [7, 11, 127, 175, 176].

Такие особенности донорно-акцепторной связи $\text{CO}^{+\delta}-\text{A}^{-\delta}$ свидетельствуют об участии свободных носителей в элементарном

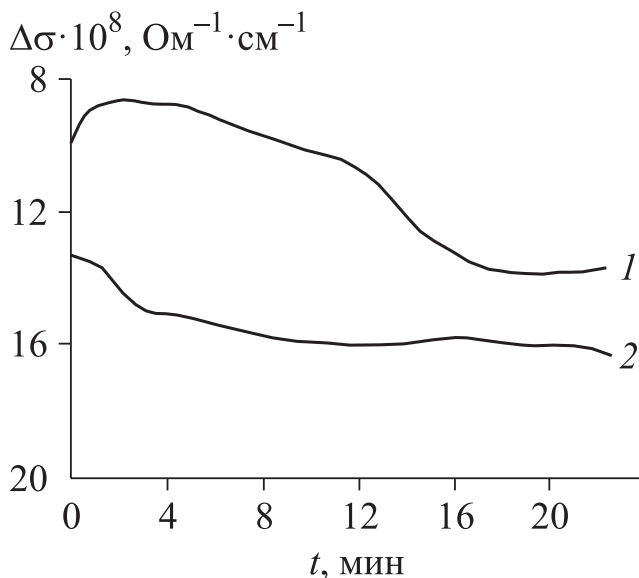


Рис. 5.23. Кинетические изотермы изменения электропроводности монокристалла p -CdTe в условиях адсорбции CO (1) и смеси CO : O₂ = 1 : 2 (2) при $P_{\text{н}} = 10$ Па, $T = 360$ К.

адсорбционном акте. При этом избирательность адсорбции газа определяется локальными свойствами поверхности [1, 7, 9].

Отмечая несомненное участие свободных носителей (коллективного фактора) в элементарном адсорбционном (и соответственно каталитическом) акте, уместно напомнить, что концентрация свободных носителей (электронов – n и дырок – p) в кристаллических телах связана с шириной запрещенной зоны и положением в ней уровня Ферми:

$$n = c \cdot e^{-(E_2 - E_F)/(KT)}; p = c \cdot e^{-(E_1 - E_F)/(KT)},$$

где E_1 и E_2 – энергии, соответствующие потолку валентной зоны и дну зоны проводимости, E_F – энергия Ферми, K – постоянная Больцмана, c – постоянная, зависящая от эффективной массы носителей и температуры.

Отсюда понятен тезис электронной теории адсорбции и катализа Ф. Ф. Волькенштейна: уровень Ферми – регулятор химадсорбционной и каталитической активности [127].

Наиболее интересные факты

Из бинарных полупроводников наиболее активным по отношению к СО в условиях химической адсорбции оказался теллурид кадмия, из многокомпонентных полупроводников – твердый раствор $(\text{CdTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$ с избыточным содержанием теллурида кадмия.

Обращают на себя внимание одинаковые последовательности в изменениях $\text{pH}_{\text{изо}}$ для бинарных полупроводников ($\text{pH}_{\text{изоCdTe}} < < \text{pH}_{\text{изоCdS}}$), величин адсорбции СО на них (при сравнимых условиях $\alpha_{\text{СО/CdTe}} > \alpha_{\text{СО/CdS}}$) и в относительном расположении изобар адсорбции (см. рис. 5.14, 5.24).

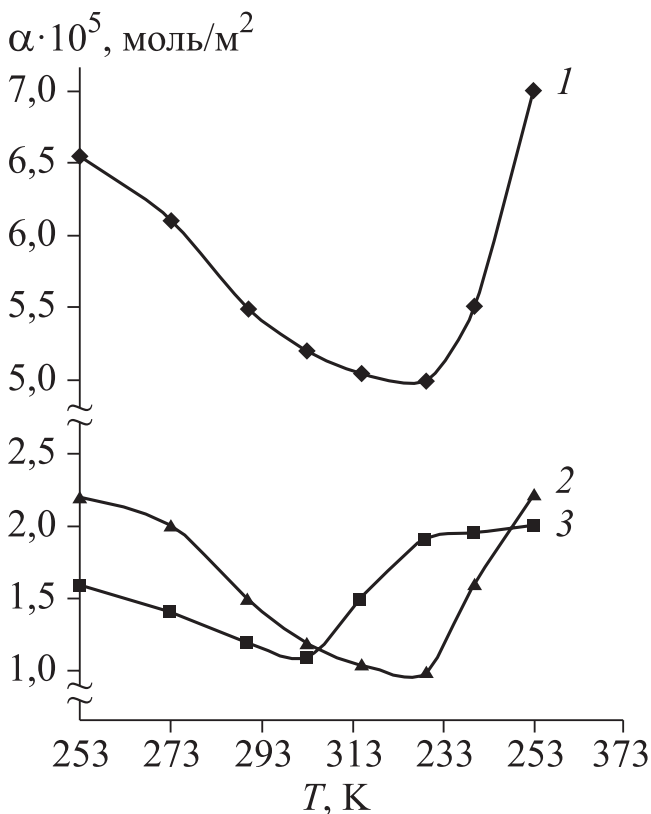


Рис. 5.24. Изобары адсорбции СО на CdTe (3), CdS (2) и твердом растворе $(\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,16}$ (1) при $P_{\text{H}} = 13$ Па.

Сопоставление бинарных компонентов и твердых растворов системы CdTe–CdS как адсорбентов по отношению к выбранным газам позволило обнаружить, наряду со сходством в их поведении, специфические особенности твердых растворов. *На сходство указывают* выше продемонстрированные аналогичный вид опытных зависимостей $\alpha = f(T)$, $\alpha_T = f(p)$, $\alpha_T = f(t)$, порядок величин адсорбции, термодинамических и кинетических характеристик, одинаковые природа активных центров, механизм и закономерности адсорбционных взаимодействий. *На различие* и, тем самым, специфичность твердых растворов *указывают* энергетически более выгодное протекание на них адсорбции (уменьшение энергии активации), наличие экстремумов на диаграммах кислотно-основная характеристика–состав, адсорбционная характеристика–состав (см. рис. 5.17, 5.22). Отклонения от линейных зависимостей свойство–состав нашли объяснения в [1, 6, 8, 108].

Следует дополнительно подчеркнуть: согласно диаграммам, приведенным на рис. 5.17, 5.21, 5.22, отмечается удовлетворительная согласованность адсорбционных характеристик между собой и с зависимостью от состава концентрации кислотных центров, что важно для подтверждения выводов о природе активных центров адсорбции и для прогнозирования адсорбционных свойств по кислотно-основным [1, 6].

Действительно, наличие тесной взаимосвязи между зависимостями кислотно-основная характеристика–состав и адсорбционная характеристика–состав позволяет сделать заключение о возможности оценки чувствительности поверхности адсорбента-полупроводника по отношению к выбранному газу и целесообразности его использования в сенсорах-датчиках, а также в роли катализатора и, прежде всего, катализатора обезвреживания в соответствующих реакциях уже на этапе исследования кислотно-основных свойств [1, 6, 173, 177].

В рассматриваемом случае на основе зависимостей кислотно-основная характеристика–состав удалось предсказать, а на основе зависимостей адсорбционная характеристика–состав найти наиболее активные компоненты (адсорбенты) системы CdTe–CdS по отношению к CO и NH₃. Они послужили материалами для создания сенсоров-датчиков соответственно на микропримеси CO и NH₃, прошедших лабораторные испытания.

В результате комплексного исследования кислотно-основных, адсорбционных, оптических, электрофизических свойств бинарных полупроводников-аналогов (CdTe, CdS), их твердых растворов и с учетом известных объемных физико-химических свойств установлены:

- природа активных центров и механизмы кислотно-основных, адсорбционных, электронных взаимодействий;
- роль локального и коллективного факторов;
- обоснованные взаимосвязанные закономерности в изменениях изученных поверхностных свойств в ряду аналогов CdB^{VI} и в ряду, включающем твердые растворы замещения $(\text{CdTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$, коррелирующие с закономерностями в изменениях объемных физико-химических свойств;
- наиболее активные адсорбенты, предложенные в качестве материалов для газоанализаторов (сенсоров-датчиков) аммиака и оксида углерода (II).

Для расширения возможностей прогнозирования поверхностной активности по отношению к газам различной электронной природы, а отсюда – возможностей поиска новых материалов проведены сравнения изученных свойств, их концентрационных зависимостей свойство–состав: объемных с объемными, поверхностных с поверхностными и объемных с поверхностными.

При сопоставлении объемных физико-химических свойств обращают на себя внимание следующие параллели:

- между средним размером (d_{cp}) и средним числом (n_{cp}) наиболее представленных в исследуемых объектах частиц: максимуму d_{cp} логично отвечает минимум n_{cp} при составе $(\text{CdTe})_{0,84}(\text{CdS})_{0,16}$ (рис. 5.25);
- между значениями ширины запрещенной зоны (ΔE), рентгеновской плотности (ρ_r) и средним размером частиц (d_{cp}): максимумы приходятся на один и тот же состав (84 мол.% CdTe) (см. рис. 5.25).

Здесь, в результате сформировавшейся упаковки частиц (при указанных средних размерах d_{cp} и числах n_{cp}) и изменения ширины запрещенной зоны, изменяются координационное окружение, координационная ненасыщенность атомов, их электроотрицательность, доля ионной связи, а отсюда – неравномерное распределе-

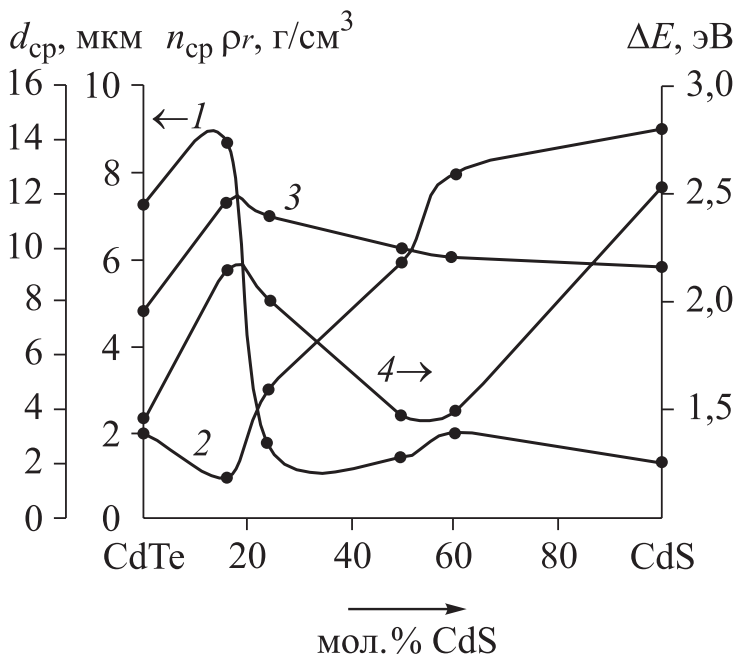


Рис. 5.25. Зависимости от состава среднего размера d_{cp} (1), среднего числа n_{cp} (2) наиболее представленных частиц, рентгеновской плотности ρ_r (3) и ширины запрещенной зоны ΔE (4) компонентов системы CdTe–CdS.

ние катион-анионных комплексов, обуславливающее наличие экстремумов на диаграммах свойство–состав (см. рис. 5.25).

При сопоставлении поверхностных свойств прослеживается корреляция между общей концентрацией кислотных центров ($C_{общ}$) и адсорбционными характеристиками (a_{NH_3} , E_{aNH_3} , q_{aNH_3}): наибольшей $C_{общ}$ отвечают наибольшая a_{NH_3} , соответственно наименьшая E_{aNH_3} и наибольшая q_{aNH_3} , характеризующая наиболее прочную связь адсорбат–адсорбент (см. рис. 5.17, 5.21, 5.22). Причиной такой корреляции заложена в одинаковом происхождении агентов, ответственных за кислотно-основные и адсорбционные взаимодействия, а именно, – в природе активных центров, в роли которых в данном случае выступают преимущественно координационно-ненасыщенные атомы. В пользу таковых свидетельствуют отме-

ченные выше как прямая информация об образовании донорно-акцепторных комплексов $\text{NH}_3^{+\delta}-\text{A}^{-\delta}$ (на основе ИК-спектров), так и косвенная – по воздействиям NH_3 , вызывающим рост σ и $\text{pH}_{\text{изо}}$ (см. рис. 5.8, 5.13, 5.14, 5.23).

Особый интерес представляют соотношения между объемными и поверхностными свойствами, таящие в себе определенные неожиданности. Так, максимальному среднему размеру частиц ($d_{\text{ср}}$) отвечают максимальные величины общей концентрации кислотных центров ($C_{\text{общ}}$), адсорбции (a_{NH_3}), теплоты адсорбции (q_{aNH_3}), соответственно минимальные величины E_{aNH_3} (см. рис. 5.22, 5.25). Это наглядно демонстрирует роль координационно-ненасыщенных атомов как активных центров атомно-молекулярных взаимодействий (кислотно-основных и адсорбционных): при больших размерах частиц их размещается меньше в единице объема кристаллической решетки, отсюда – менее плотное окружение, меньшая взаимонасыщаемость связей, большая координационная ненасыщенность атомов. Кроме того, отмеченные параллели в изменениях объемных и поверхностных свойств доказывают и справедливость прогнозов о поверхностной активности бинарных и более сложных алмазоподобных полупроводников по отношению к газам различной электронной природы, высказываемых не только на основе их кислотно-основных, но и объемных свойств. А отсюда – более короткий, менее затратный путь к поиску новых, оптимальных материалов для газового анализа окружающей и технологических сред.

5.2. СИСТЕМА CdTe–CdSe

5.2.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–CdSe

Для получения твердых растворов использован метод изотермической диффузии [1, 6]. Предварительно исходные бинарные компоненты – порошкообразные CdSe, CdTe измельчали, тщательно перемешивали, затем помещали в эвакуированные, запаянные кварцевые ампулы, подвергали постепенному нагреву и дальнейшему отжигу при температуре ниже температур плавления исходных бинарных компонентов, в высокотемпературной печи

Snol 6.7/1300, по созданной программе. Продукты синтеза представляли собой компактные поликристаллические слитки на дне ампулы. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографического анализа, которые затем использовали для аттестации и определения структуры полученных твердых растворов.

Для аттестации полученных твердых растворов использовали также результаты ИК- и УФ-спектроскопических исследований.

Рентгенографический анализ проводили на приборе Advanced D8 powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER AXS (Германия) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0,154056$ нм, $T = 293$ К), по методике большеугловых съемок [101–103]: регистрация дифрактограмм в диапазоне углов 2θ 10–80°, с интервалом 0,05° и экспозицией 20 с, с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye.

По полученным рентгенограммам и соответствующим формулам [102, 103, 125] рассчитывали значения параметров решеток a (сфалерит) и c (вюрцит), межплоскостных расстояний d_{hkl} и рентгеновской плотности ρ_r компонентов системы, а также судили об их структуре. Погрешность определения параметров (a , c) оценивали методом наименьших квадратов.

ИК-спектроскопические исследования выполняли на фурье-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО (в диапазоне 800–4000 см^{-1}); *УФ-спектроскопические* – на спектрофотометре UV-2501PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISR-240A (в диапазоне 190–900 нм, разрешение – 1 нм) [7, 11, 105, 112].

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики, обработки результатов количественного анализа и компьютерных программ.

Результаты рентгенографических исследований (рис. 5.26–5.28, табл. 5.8, 5.9) свидетельствуют об образовании в системе CdSe-CdTe твердых растворов замещения в заданных областях концентраций: соответствующие им линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе (см. рис. 5.26). Зависимости значений параметров решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) от состава компонентов системы линейны (см. рис. 5.27, табл. 5.8, 5.9).

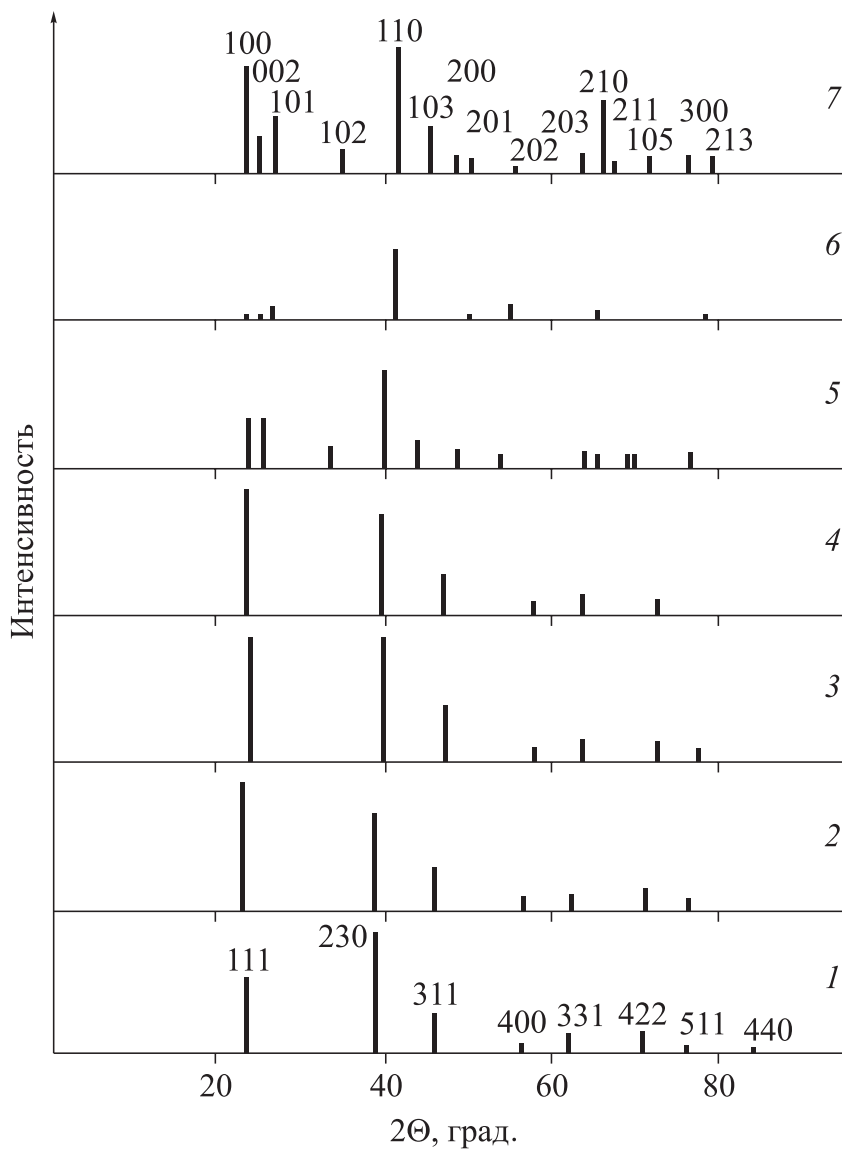


Рис. 5.26. Схемы рентгенограмм компонентов системы CdTe–CdSe, содержащих 0 (1), 15 (2), 25 (3), 50 (4), 75 (5), 85 (6), 100 (7) мол.% CdSe.

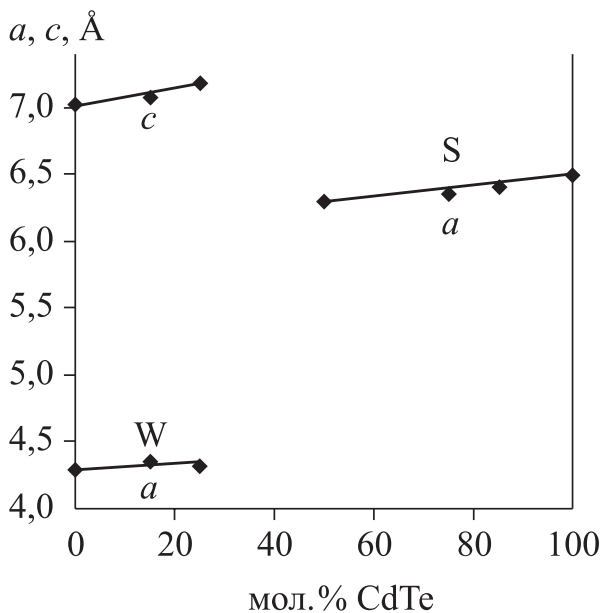


Рис. 5.27. Зависимости от состава значений параметров кристаллических решеток (a , c) компонентов системы CdTe–CdSe (W – вюрцит, S – сфалерит).

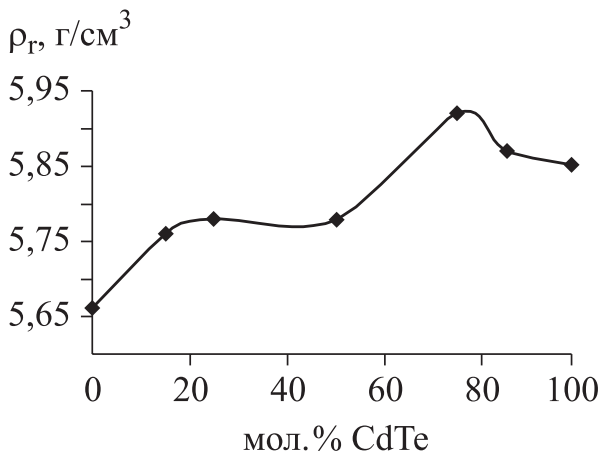


Рис. 5.28. Зависимость от состава рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы.

Таблица 5.8

Значения параметров кристаллических решеток (*a*, *c*) компонентов системы CdTe–CdSe

Состав, мол. доли	Параметры решеток	
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
CdTe	6,482 ± 0,005	—
CdTe _{0,85} Se _{0,15}	6,410 ± 0,008	—
CdTe _{0,75} Se _{0,25}	6,346 ± 0,007	—
CdTe _{0,5} Se _{0,5}	6,281 ± 0,005	—
CdTe _{0,25} Se _{0,75}	4,338 ± 0,006	7,171 ± 0,002
CdTe _{0,15} Se _{0,85}	4,324 ± 0,009	7,069 ± 0,004
CdSe	4,299 ± 0,004	7,020 ± 0,007

Таблица 5.9

Значения межплоскостных расстояний (*d_{hkl}*) и рентгеновской плотности (*ρ_r*) компонентов системы CdTe–CdSe

Состав	d_{hkl} , Å						ρ_r , г/см ³
	вюрцит			сфалерит			
	[002]	[110]	[300]	[111]	[220]	[311]	
CdTe	—	—	—	3,742	2,292	1,954	5,85
CdTe _{0,85} Se _{0,15}	—	—	—	3,701	2,268	1,933	5,87
CdTe _{0,75} Se _{0,25}	—	—	—	3,659	2,241	1,912	5,92
CdTe _{0,5} Se _{0,5}	—	—	—	3,626	2,223	1,894	5,78
CdTe _{0,25} Se _{0,75}	3,585	2,168	1,253	—	—	—	5,78
CdTe _{0,15} Se _{0,85}	3,543	2,168	—	—	—	—	5,76
CdSe	3,510	2,149	1,241	—	—	—	5,66

Имеющие место отклонения от линейной зависимости значений рентгеновской плотности (см. рис. 5.27) допустимы в соответствии с подробным анализом работ по исследованию полупроводниковых твердых растворов замещения, позволившим объяснить такого рода явления [6, 8, 108].

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных линий позволяет говорить о полном завершении процесса синтеза и дополнительно – об образовании твердых растворов.

В соответствии с положением и распределением по интенсивностям основных линий, компоненты системы, в зависимости от состава, имеют либо гексагональную структуру вюрцита (CdSe и твердые растворы с его избытком – $(\text{CdSe})_{0,85}(\text{CdTe})_{0,15}$; $(\text{CdSe})_{0,75}(\text{CdTe})_{0,25}$), либо кубическую структуру сфалерита (CdTe и твердые растворы $(\text{CdSe})_{0,15}(\text{CdTe})_{0,85}$; $(\text{CdSe})_{0,25}(\text{CdTe})_{0,75}$; $(\text{CdSe})_{0,5}(\text{CdTe})_{0,5}$).

На образование твердых растворов указывают также подмеченные особенности ИК-спектров и рассчитанные на основе УФ-спектров значения ширины запрещенной зоны [6, 106, 273].

Так, *в ИК-спектрах*, с изменением состава, полоса в области $2083\text{--}2180\text{ см}^{-1}$, возникающая после адсорбции CO , смещается в сторону меньших частот [6, 273]. **Значения ширины запрещенной зоны** в ряду



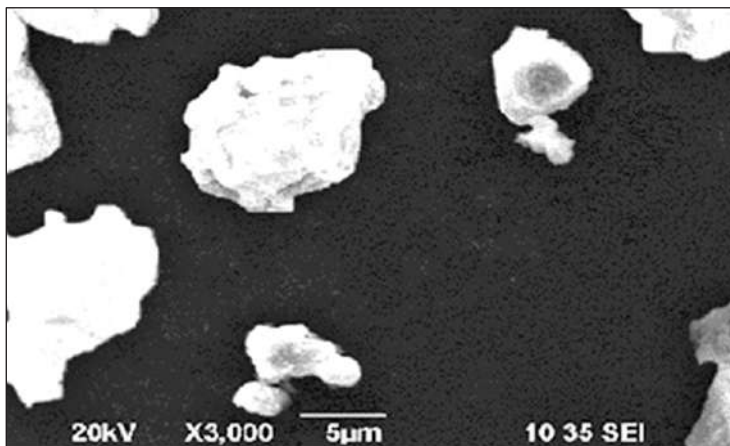
плавно изменяются в интервале $1,51\text{--}1,88\text{ эВ}$.

Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические исследования выполняли на электронном микроскопе JCM-5700, оборудованном безазотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром JED-2300 (с приставкой для энергодисперсионного анализа) [104]. Объектами исследований служили преимущественно тонкодисперсные порошки ($S_{\text{уд}} = 0,405\text{--}0,91\text{ м}^2/\text{г}$) CdTe , CdSe и их твердых растворов замещения $(\text{CdTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 0,85\text{ мол.}$).

Основные результаты этих исследований представлены на рис. 5.29–5.32 и в табл. 5.10. Они позволили определить элементный состав, структуру поверхностей, коэффициенты полидисперсности ($K_{\text{п}}$), средние размеры ($d_{\text{ср}}$) и средние числа ($n_{\text{ср}}$) наиболее представленных частиц твердых растворов и бинарных компонентов системы $\text{CdTe}\text{--}\text{CdSe}$ (табл. 5.10).

a



б

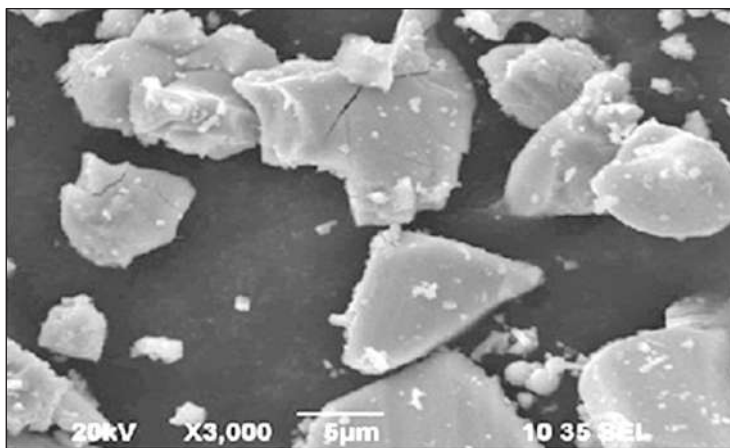
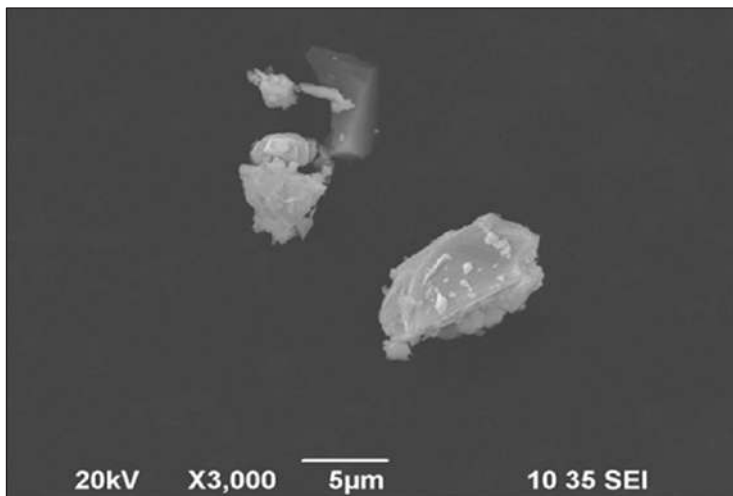


Рис. 5.29. SEM-изображения порошков CdTe (*a*) и CdSe (*б*) в режиме фазового контраста.

a



б

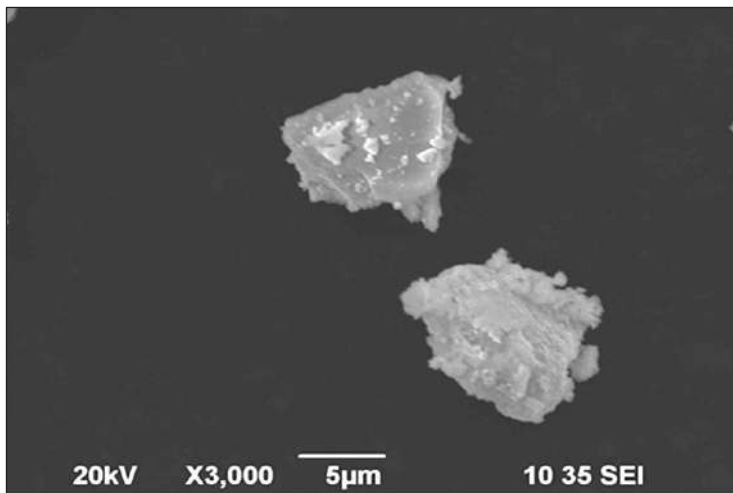
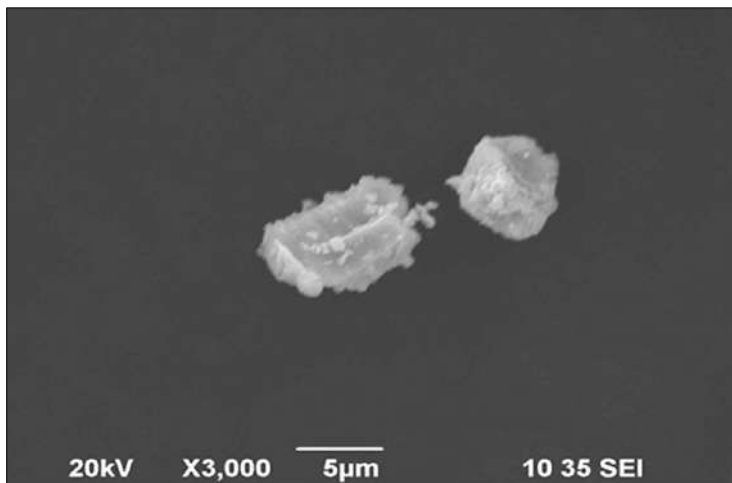


Рис. 5.30. SEM-изображения порошков твердых растворов $(\text{CdTe})_{0.85}(\text{CdSe})_{0.15}$ (*a*) и $(\text{CdTe})_{0.75}(\text{CdSe})_{0.25}$ (*б*) в режиме фазового контраста.

a



б

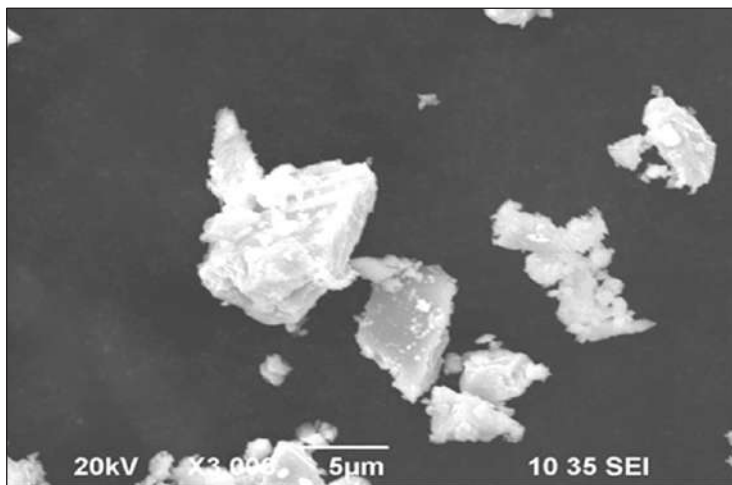


Рис. 5.31. SEM-изображения порошков твердых растворов $(\text{CdTe})_{0,25}(\text{CdSe})_{0,75}$ (*a*) и $(\text{CdTe})_{0,25}(\text{CdSe})_{0,75}$ (*б*) в режиме фазового контраста.

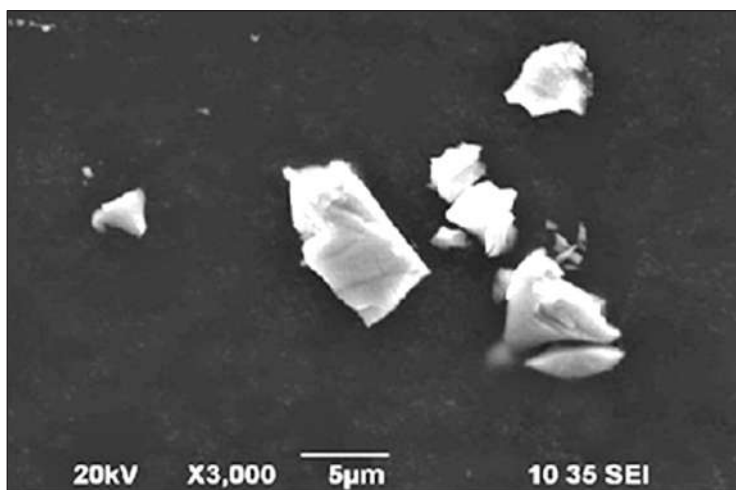


Рис. 5.32. SEM-изображения порошка твердого раствора $(\text{CdTe})_{0,15}(\text{CdSe})_{0,85}$ в режиме фазового контраста.

Таблица 5.10

Результаты дисперсионного анализа

Мольный состав	Уточненный элементный состав	Средний размер – среднечисленный диаметр наиболее представленных частиц $d_{\text{ср}}$, мкм	Среднее число наиболее представленных частиц $n_{\text{ср}}$	Коэффициент полидисперсности $K_{\text{п}}$
CdTe	$\text{Cd}_{0,13}\text{Te}_{0,87}$	5,87	2	0,99
$(\text{CdTe})_{0,85}(\text{CdSe})_{0,15}$	$\text{Cd}_{0,18}\text{Se}_{0,08}\text{Te}_{0,74}$	9,94	2	0,99
$(\text{CdTe})_{0,75}(\text{CdSe})_{0,25}$	$\text{Cd}_{0,21}\text{Se}_{0,14}\text{Te}_{0,65}$	4,72	4	0,58
$(\text{CdTe})_{0,5}(\text{CdSe})_{0,5}$	$\text{Cd}_{0,29}\text{Se}_{0,28}\text{Te}_{0,43}$	4,84	7	0,66
$(\text{CdTe})_{0,25}(\text{CdSe})_{0,75}$	$\text{Cd}_{0,36}\text{Se}_{0,42}\text{Te}_{0,22}$	7,27	2	0,89
$(\text{CdTe})_{0,15}(\text{CdSe})_{0,85}$	$\text{Cd}_{0,39}\text{Se}_{0,48}\text{Te}_{0,13}$	4,39	6	0,84
CdSe	$\text{Cd}_{0,44}\text{Se}_{0,56}$	7,05	4	0,84

5.2.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–CdSe

Кисотно-основные свойства поверхностей

Кисотно-основные свойства поверхностей полупроводников системы CdTe–CdSe исследовали методами гидролитической адсорбции (определение водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности – $pH_{\text{изо}}$), неводного кондуктометрического титрования и механохимии [7, 10, 114].

Исследуемые объекты – порошки ($S_{\text{уд}} = 0,405\text{--}0,91 \text{ м}^2/\text{г}$) CdTe, CdSe и их твердых растворов замещения $(\text{CdTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 0,85$ мол.). Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (CdTe, CdSe) в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах при температуре, близкой к температуре плавления более легкоплавкого бинарного соединения (CdTe), с последующим гомогенизирующим отжигом, по созданной программе [1, 6].

На основе исследований кислотно-основных свойств поверхностей определены сила ($pH_{\text{изо}}$), общая концентрация ($C_{\text{общ}}$) (табл. 5.11), природа кислотных центров.

По силе кислотных центров ($pH_{\text{изо}}$) на исходных поверхностях компоненты системы CdTe–CdSe располагаются в последовательности:



при изменениях значений $pH_{\text{изо}}$ от 6,29 до 6,81.

Таблица 5.11

Кислотно-основные характеристики поверхностей компонентов системы CdTe–CdSe

Компонент системы	$pH_{\text{изо}}$	$C_{\text{общ}}$, мг-ЭКВ./л
CdTe	6,29	2,0
$\text{CdTe}_{0,85}\text{CdSe}_{0,15}$	6,13	2,6
$\text{CdTe}_{0,75}\text{CdSe}_{0,25}$	5,88	2,8
$\text{CdTe}_{0,5}\text{CdSe}_{0,5}$	5,99	4,3
$\text{CdTe}_{0,25}\text{CdSe}_{0,75}$	5,84	4,4
$\text{CdTe}_{0,15}\text{CdSe}_{0,85}$	5,86	3,9
CdSe	6,81	3,4

Последние свидетельствуют о слабокислом характере таких поверхностей и соответственно о *превалирующем вкладе кислотных центров Льюиса*, за которые ответственны координационно-ненасыщенные атомы [9, 10, 12]. Их незауализированная роль была продемонстрирована в процессе механохимических исследований, сопровождающихся снятием ИК-спектров [278]: отмечается присутствие в ИК-спектрах полос остатков кислот H_2TeO_4 , H_2SeO_4 – продуктов взаимодействия среды (воды) с координационно-ненасыщенными атомами полупроводников-адсорбентов при механохимическом диспергировании [10, 12].

Рассчитанные на основе дифференциальных кривых неводного кондуктометрического титрования [173] значения *общей концентрации кислотных центров* ($C_{\text{общ}}$) с составом изменяются экстремально (см. табл. 5.11), что можно объяснить конкурирующим количественным соотношением между центрами Льюиса и Бренстеда.

Обращает на себя внимание и влияние повышенной кислотности поверхности CdTe (по сравнению с CdSe) на кислотность поверхностей твердых растворов (см. табл. 5.11). А в основе лежит закономерное изменение объемных физико-химических свойств бинарных соединений (при переходе от CdTe к CdSe). Здесь, прежде всего, следует говорить о температуре плавления ($T_{\text{пл}}$), ширине запрещенной зоны (ΔE), разности электроотрицательностей (ΔX) (табл. 5.12), которые определяют прочность связей А–В, возможности переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости и локализации их на координационно-ненасыщенных атомах (центрах Льюиса), ответственных за кислотность поверхностей, и степень ионности, а значит, степень гидратации поверхностей.

Таблица 5.12

Значения объемных ($T_{\text{пл}}$, ΔE , ΔX) и поверхностных ($\text{pH}_{\text{изо}}$) свойств исходных бинарных соединений системы CdTe–CdSe

Состав	Температура плавления $T_{\text{пл}}$, °С	Плотность ρ , г/см ³	Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ	Разность электроотрицательностей ΔX	$\text{pH}_{\text{изо}}$
CdTe	1092	5,85	1,51	0,4	6,29
CdSe	1258	5,66	1,88	0,8	6,81

Как видно из табл. 5.12, при росте обозначенных объемных физико-химических свойств растёт и $pH_{\text{изо}}$. Такие параллели в изменениях объемных и поверхностных свойств дополнительно подтверждают определяющую в данном случае роль координационно-ненасыщенных атомов как кислотных центров Льюиса. Они же должны быть ответственными и за адсорбцию молекул типа CO , CO_2 , H_2O [6, 7, 9].

Исходя из значений $pH_{\text{изо}}$ и $C_{\text{общ}}$ (см. табл. 5.11), логично считать наиболее активным по отношению к основным газам твердый раствор замещения состава $(CdTe)_{0,25}(CdSe)_{0,75}$, что нашло подтверждение при прямых адсорбционных исследованиях (см. в [1] и ниже). Этот факт представляет интерес как для выяснения механизмов адсорбции и соответствующей каталитической реакции, так и для полупроводникового газового анализа.

Адсорбционные свойства

Адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания (с чувствительностью до $1,23 \cdot 10^{-11}$ г/(см² · Гц)) и волюмометрическим [11], в интервалах температур 258–477 К и давлений 6–18 Па, а также методами ИК-спектроскопии МНПВО и измерения электропроводности [7, 9, 11].

Объекты исследований – адсорбенты охарактеризованы выше. Используемые в методе пьезокварцевого микровзвешивания пленки получали дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298$ К, $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па; подложки – электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза с собственной частотой колебаний 7–8 МГц) с последующим отжигом в парах исследуемых объектов [7, 12, 36, 123, 136]. На этих же образцах одновременно изучали (зондовым компенсационным методом [11, 179]) изменения электропроводности (σ_s) и соответственно заряджение поверхности в условиях адсорбции.

Газы-адсорбаты получали по известным методикам [131].

На рис. 5.33–5.51 представлены основные типичные опытные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции газов (CO , O_2 , H_2): изобары ($\alpha_p = f(T)$), кинетические изотермы ($\alpha_T = f(t)$), а также сравнительные изобары адсорбции на компонентах системы $CdTe$ – $CdSe$ различного состава.

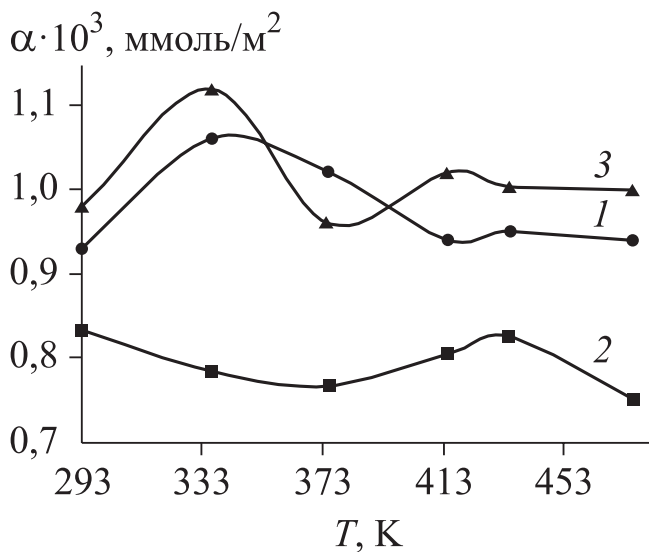


Рис. 5.33. Температурные зависимости величин адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на CdTe при $P_{\text{н}} = 18$ Па.

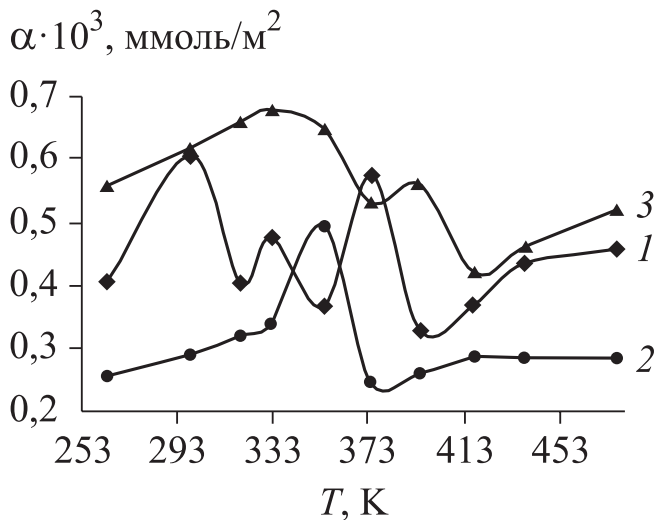


Рис. 5.34. Температурные зависимости величин адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на CdSe при $P_{\text{н}} = 18$ Па.

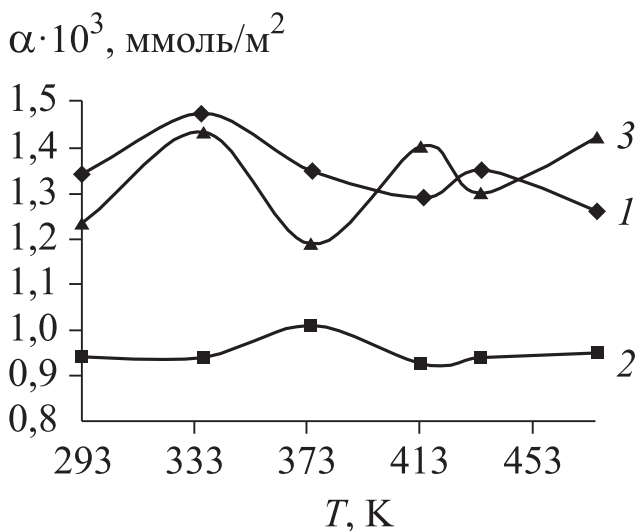


Рис. 5.35. Температурные зависимости величин адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на твердом растворе (CdTe)_{0,85}(CdSe)_{0,15} при $P_{\text{н}} = 18$ Па.

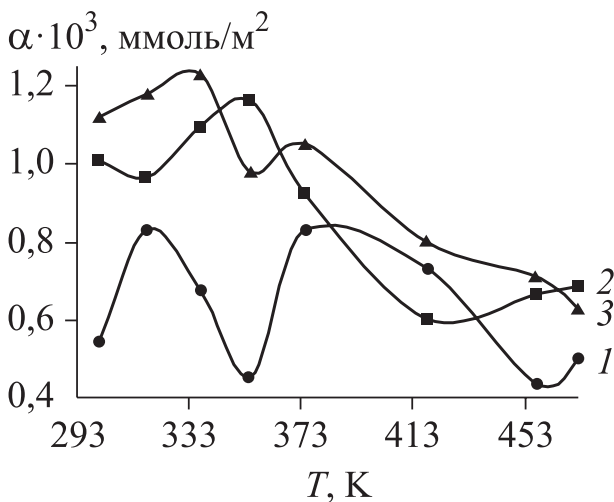


Рис. 5.36. Температурные зависимости величин адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на твердом растворе (CdTe)_{0,5}(CdSe)_{0,5} при $P_{\text{н}} = 18$ Па.

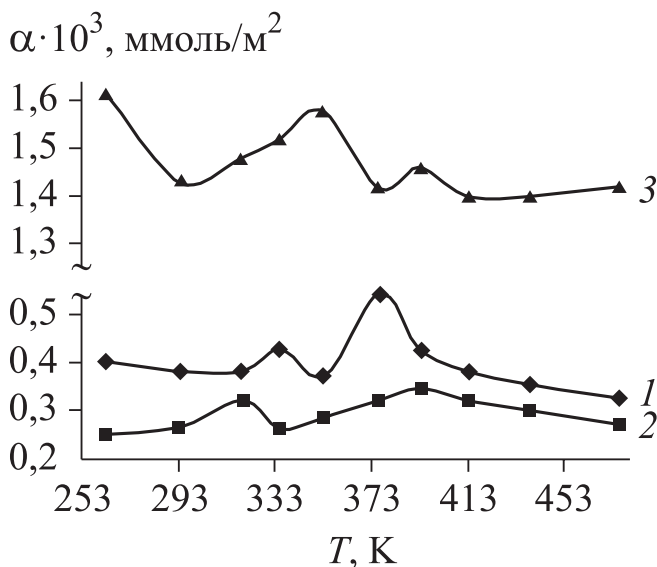


Рис. 5.37. Температурные зависимости величин адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на твердом растворе (CdTe)_{0,15}(CdSe)_{0,85} при P_н = 18 Па.

Уже внешний вид изобар адсорбции газов позволяет сделать предварительный вывод о протекании физической адсорбции при температурах ниже 323 К и химической активированной – при более высоких температурах. Подтверждают этот вывод результаты анализа кинетических изотерм, расчеты энергий активации и теплот адсорбции, измерения электропроводности, ИК-спектры МНПВО.

Так, в областях предполагаемой химической адсорбции кинетические изотермы – $\alpha_T = f(t)$ описываются уравнением Рогинского–Зельдовича–Еловича (спрямляемость в координатах $\alpha - RT \lg t$), справедливым применительно к поверхностям с равномерно-неоднородным характером распределения [11, 132]. Это позволило, используя созданный С. З. Рогинским метод «контролирующей полосы» [132], рассчитать *средние значения энергии активации* адсорбции при различных заполнениях поверхностей (величинах α). Они составляют 27,3–81 кДж/моль.

Теплоты адсорбции, рассчитанные по уравнению, предложенному первым автором [9, 11], при различных температурах (258–

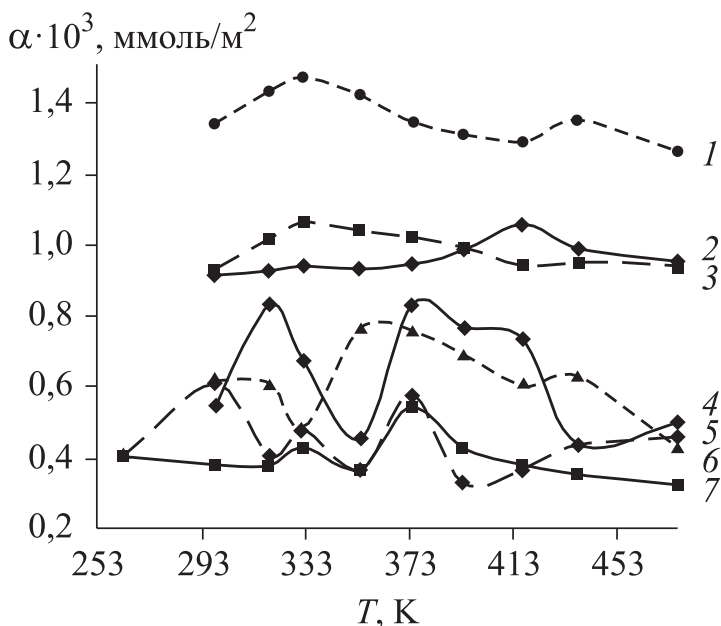


Рис. 5.38. Температурные зависимости величин адсорбции CO (II) на CdSe (5); CdTe (3) и твердых растворах (CdTe)_{0,15}(CdSe)_{0,85} (7); (CdTe)_{0,25}(CdSe)_{0,75} (6); (CdTe)_{0,5}(CdSe)_{0,5} (4); (CdTe)_{0,75}(CdSe)_{0,25} (2); (CdTe)_{0,85}(CdSe)_{0,15} (1) при $P_{\text{H}} = 18$ Па.

477 K), различных величинах адсорбции $((2,56-6,06) \cdot 10^{-4}$ ммоль/м²) и для всех изученных адсорбатов укладываются в пределах 3,8–7,1 кДж/моль, являясь типичными для химической адсорбции на алмазоподобных полупроводниках [1, 6, 7, 9].

Рост энергии активации и падение теплоты адсорбции с заполнением поверхностей подтверждают неоднородный характер поверхностей и присутствие на них различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Об этом же свидетельствуют и результаты исследования кислотно-основных свойств поверхностей адсорбентов, описанные выше. Они указали на наличие на поверхностях, по крайней мере, трех типов кислотных центров, ответственными за которые, как и на других алмазоподобных полупроводниках [1, 6, 7, 9], скорее всего, выступают координационно-ненасыщенные атомы, а также адсорбированные молекулы воды, OH⁻-группы.

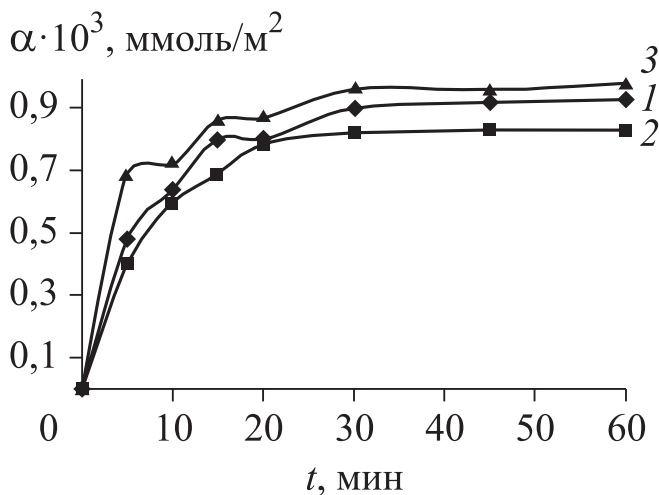


Рис. 5.39. Кинетические изотермы адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на CdTe при T = 293 К, P_н = 18 Па.

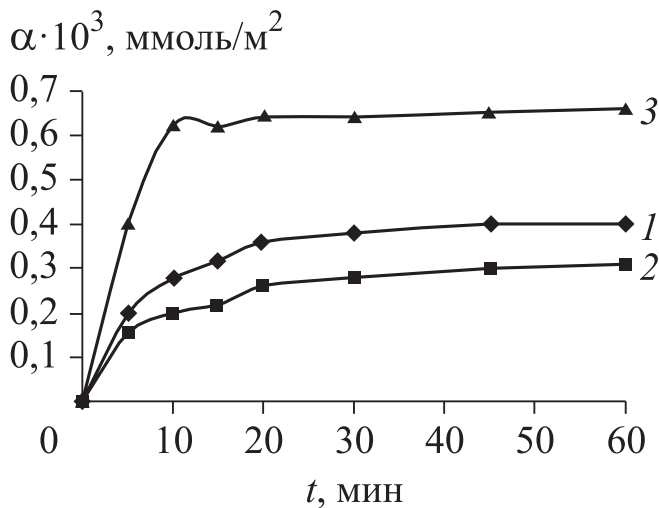


Рис. 5.40. Кинетические изотермы адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на CdSe при T = 319 К, P_н = 18 Па.

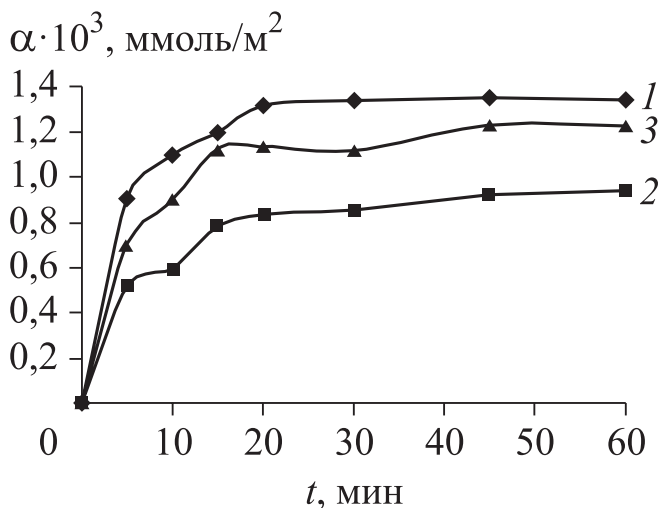


Рис. 5.41. Кинетические изотермы адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на твердом растворе (CdTe)_{0,85}(CdSe)_{0,15} при T = 293 К, P_н = 18 Па.

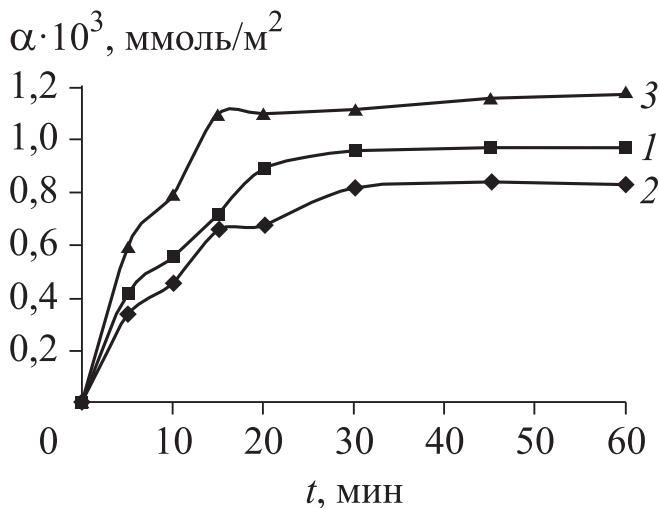


Рис. 5.42. Кинетические изотермы адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на твердом растворе (CdTe)_{0,5}(CdSe)_{0,5} при T = 318 К, P_н = 18 Па.

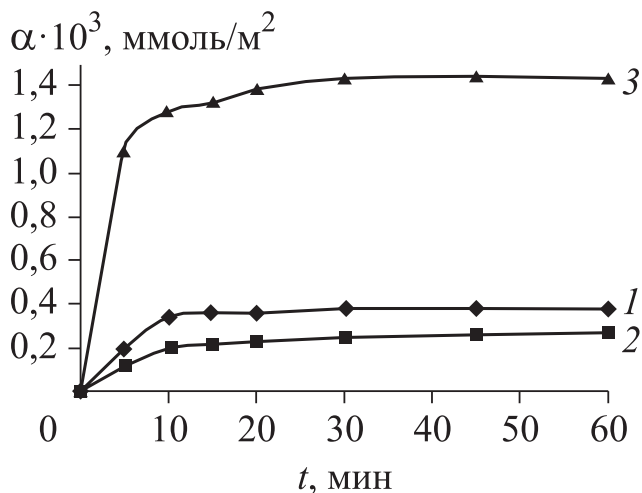


Рис. 5.43. Кинетические изотермы адсорбции CO (1), O₂ (2) и H₂ (3) на твердом растворе (CdTe)_{0,15}(CdSe)_{0,85} при T = 294 К, P_н = 18 Па.

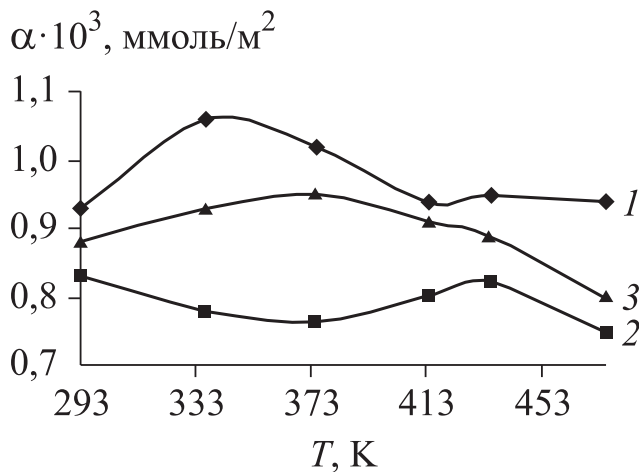


Рис. 5.44. Температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции оксида углерода (II) и кислорода на CdTe при P_н = 18 Па:

1 – CO; 2 – O₂; 3 – CO : O₂ = 1 : 2.

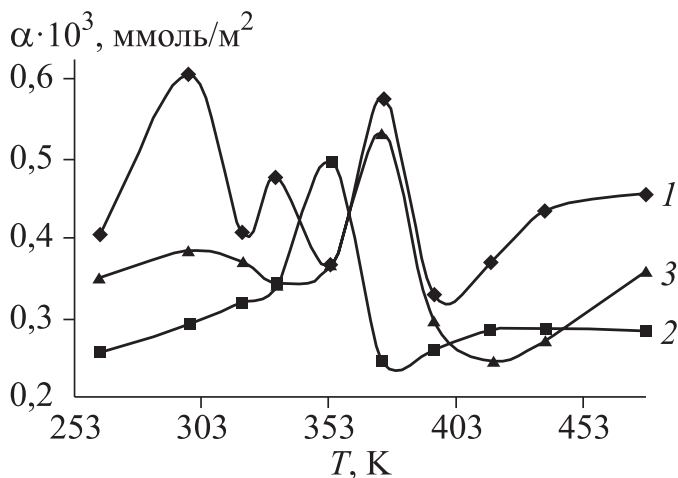


Рис. 5.45. Температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции оксида углерода (II) и кислорода на CdSe при $P_n = 18$ Па:

1 – CO; 2 – O₂; 3 – CO : O₂ = 1 : 2.

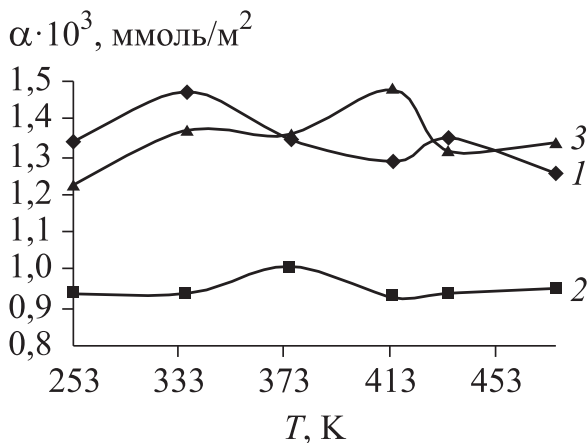


Рис. 5.46. Температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции оксида углерода (II) и кислорода на твердом растворе (CdTe)_{0,85}(CdSe)_{0,15} при $P_n = 18$ Па:

1 – CO; 2 – O₂; 3 – CO : O₂ = 1 : 2.

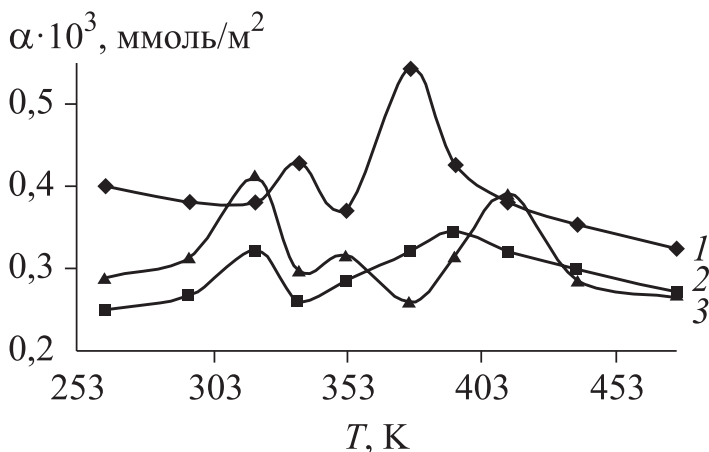


Рис. 5.47. Температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции оксида углерода (II) и кислорода на твердом растворе $(\text{CdTe})_{0.15}(\text{CdSe})_{0.85}$ при $P_{\text{н}} = 18 \text{ Па}$:
1 – CO; 2 – O_2 ; 3 – CO : $\text{O}_2 = 1 : 2$.

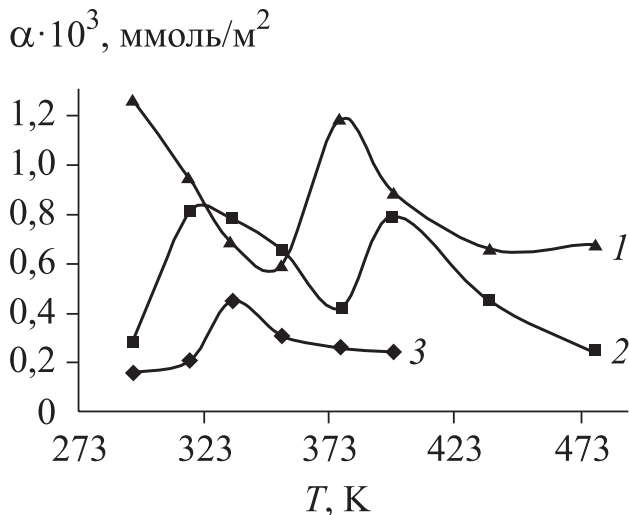


Рис. 5.48. Температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции оксида углерода (II) и водорода на CdTe при $P_{\text{н}} = 9 \text{ Па}$:
1 – CO; 2 – H_2 ; 3 – CO : $\text{H}_2 = 1 : 5, 7$.

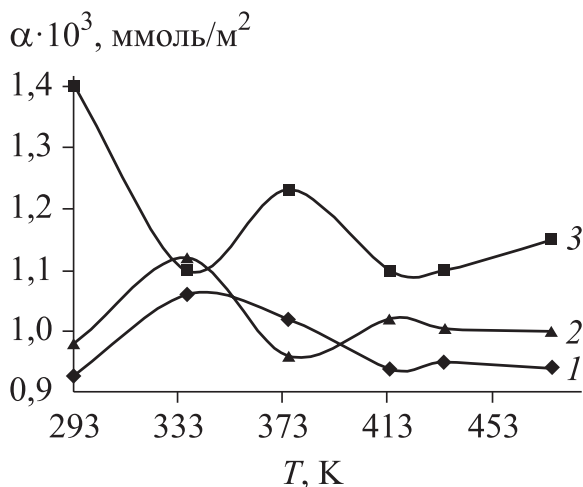


Рис. 5.49. Температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции оксида углерода (II) и водорода на CdTe при $P_{\text{н}} = 18$ Па:

1 – CO; 2 – H₂; 3 – CO : H₂ = 1 : 5.

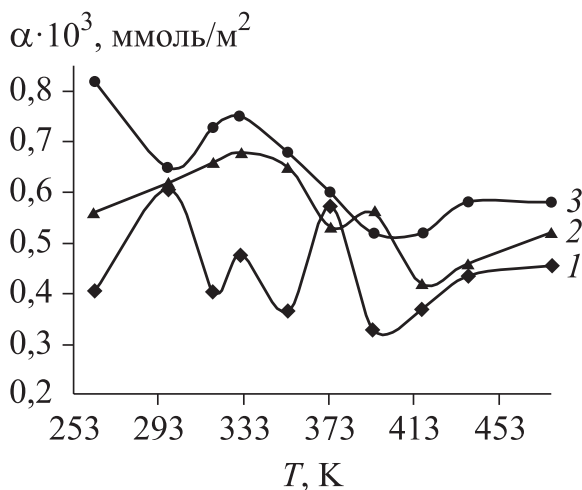


Рис. 5.50. Температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции оксида углерода и водорода на CdSe при $P_{\text{н}} = 18$ Па:

1 – CO; 2 – H₂; 3 – CO : H₂ = 1 : 5.

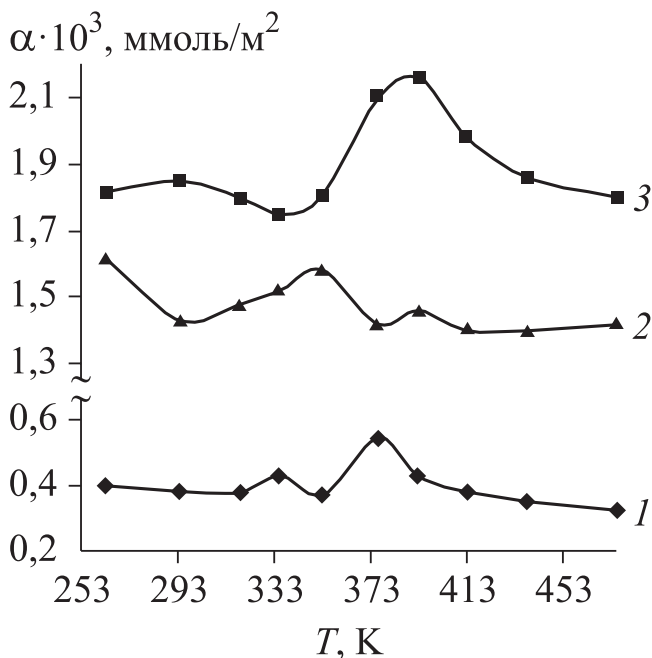
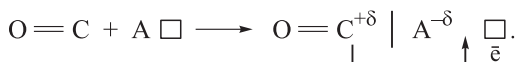


Рис. 5.51. Температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции оксида углерода (II) и водорода на твердом растворе $(\text{CdTe})_{0.15}(\text{CdSe})_{0.85}$ при $P_n = 18$ Па:
1 – CO; 2 – H₂; 3 – CO : H₂ = 1 : 5.

Из анализа полученных результатов адсорбционных исследований с учетом кислотно-основных свойств поверхностей адсорбентов, электронного строения молекул адсорбатов, их «поведения» на других алмазоподобных полупроводниках [1, 6, 7, 9] следует: адсорбция O₂ протекает по ион-радикальному механизму:



адсорбция CO – по донорно-акцепторному с участием в качестве акцепторов преимущественно поверхностных атомов А (со свободными *d*- и *p*-орбиталями и с более выраженными металлическими свойствами), а в качестве доноров – молекул адсорбата:



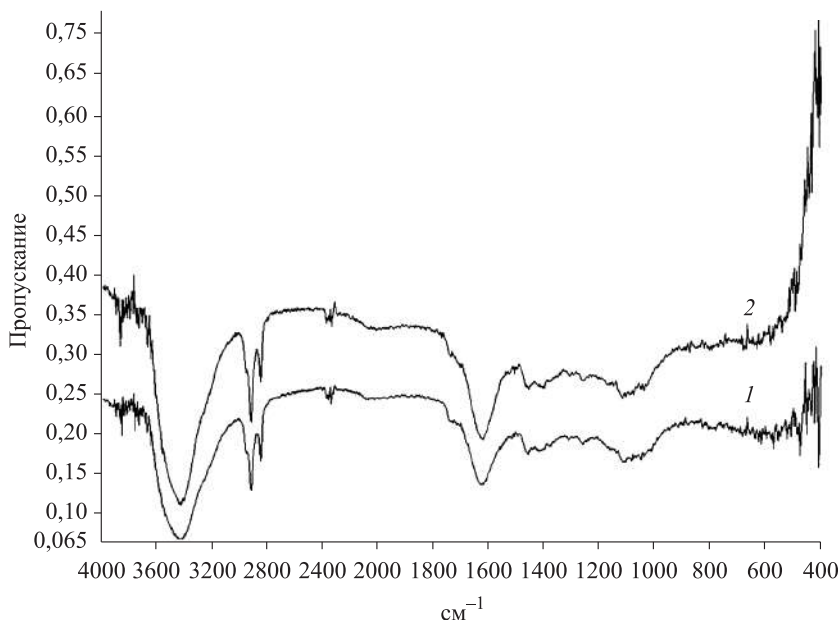
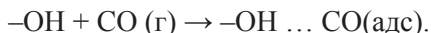
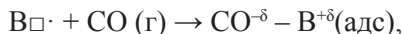


Рис. 5.52. ИК-спектры поверхности порошка CdSe, термически обработанного в потоке аргона при $T = 388$ К (1) и после адсорбции смеси газов CO и H_2 (1 : 5) при $T = 388$ К (2).

Об образовании донорно-акцепторных связей свидетельствует наличие в ИК-спектрах после адсорбции CO соответствующих полос (рис. 5.52, [161, 173]), а о возможной роли молекул CO как доноров электронов – рост электропроводности (σ_s) в условиях адсорбции (рис. 5.23, 5.53, 5.54).

Вместе с тем, двойственное влияние CO на рН изоэлектрического состояния поверхностей ($pH_{изо}$), в зависимости от содержания в системе CdSe [1, 6, 7, 10], и на электропроводность, в зависимости от толщины пленки адсорбента и давления адсорбата (P_{co}) [6, 7, 9, 174, 175], позволяет говорить о возможном образовании и определенном вкладе дативных и водородных связей [1, 7]:



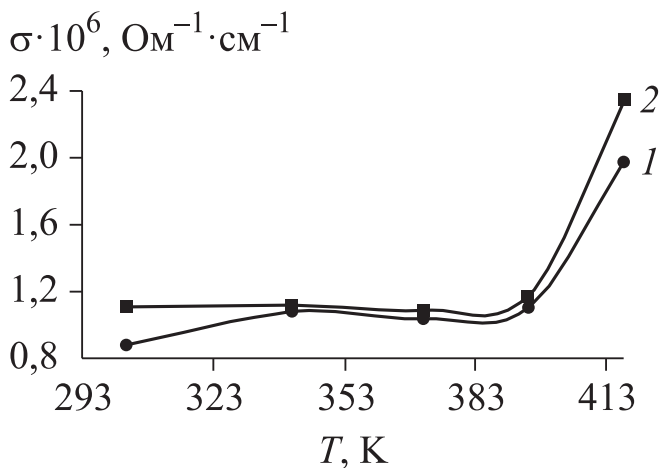


Рис. 5.53. Температурные зависимости электропроводности твердого раствора $(\text{CdTe})_{0,85}(\text{CdSe})_{0,15}$ в вакууме (1) и в процессе адсорбции CO (2) при $P_{\text{H}} = 18 \text{ Па}$.

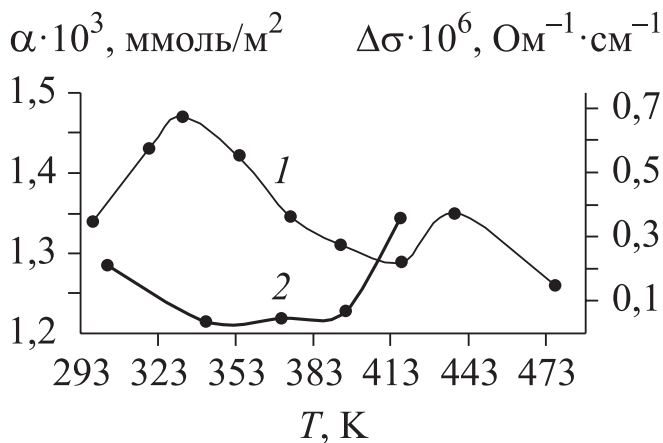


Рис. 5.54. Температурные зависимости величин адсорбции CO на твердом растворе $(\text{CdTe})_{0,85}(\text{CdSe})_{0,15}$ (1) и изменения его электропроводности в процессе адсорбции CO (2) при $P_{\text{H}} = 18 \text{ Па}$.

Образованию нескольких связей, различающихся степенью делокализации электронов и прочностью, способствует также отмеченная уже различная координационная ненасыщенность поверхностных атомов (особенно в многокомпонентных системах – твердых растворах), на что указали и дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования [173].

Результаты измерений электропроводности в условиях адсорбции (см. рис. 5.23, 5.53, 5.54), указавшие на ее изменение и соответственно на заряджение поверхностей адсорбентов, свидетельствуют о зависимости адсорбционной способности молекул CO не только от локального фактора (химических свойств молекул адсорбата и активных центров), но и от коллективного (электронного), который определяется положением уровня Ферми и характером энергетического спектра поверхностей [1, 6, 11, 127]. То есть при таких особенностях донорно-акцепторных связей $\text{CO}^{+\delta}-\text{A}^{-\delta}$ неизбежно участие свободных носителей в элементарном адсорбционном акте, хотя избирательность адсорбции газа определяется локальными свойствами поверхности [11, 127].

Уместно напомнить, что концентрация свободных носителей (электронов n и дырок p) в кристаллических телах связана с шириной запрещенной зоны и положением в ней уровня Ферми. Отсюда утверждение в рамках электронной теории адсорбции и катализа Ф. Ф. Волькенштейна о роли уровня Ферми как регулятора адсорбционной и каталитической активности [127].

Более сложный характер кривых температурной зависимости адсорбции смесей газов указывает на более сложную природу процесса их взаимодействия с поверхностью. Как и в [13, 180], он может включать, по крайней мере, три стадии:

1) адсорбцию индивидуальных газов в смеси, которая может проявляться в нескольких формах; 2) реакцию их взаимодействия; 3) адсорбцию и десорбцию продуктов взаимодействия и избыточных исходных участников.

На адсорбентах различной природы и при различных температурных условиях соотношения между величинами индивидуальной и совместной адсорбции неодинаковы: при адсорбции смесей газов проявляются как фактор сверхаддитивности, так и действие правила вытеснения.

Так, на CdSe при температурах 263, 298, 330 K

$$\alpha_{\text{CO}+\text{O}_2} > \alpha_{\text{CO}} > \alpha_{\text{O}_2};$$

при более высоких температурах преимущественно

$$\alpha_{\text{CO}} > \alpha_{\text{CO}+\text{O}_2} > \alpha_{\text{O}_2}.$$

На твердом растворе $(\text{CdSe})_{0,85}(\text{CdTe})_{0,15}$ при температурах 308, 317, 412 К

$$\alpha_{\text{CO}+\text{O}_2} > \alpha_{\text{CO}} > \alpha_{\text{O}_2};$$

в интервале температур 317–353 К

$$\alpha_{\text{CO}} > \alpha_{\text{CO}+\text{O}_2} > \alpha_{\text{O}_2};$$

при остальных температурах преимущественно

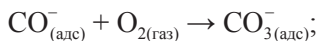
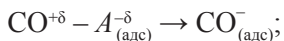
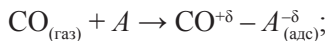
$$\alpha_{\text{CO}} > \alpha_{\text{O}_2} > \alpha_{\text{CO}+\text{O}_2}.$$

Следует обратить внимание на обнаруженное соответствие между кислотно-основными и адсорбционными свойствами. Так, на твердом растворе $(\text{CdTe})_{0,15}(\text{CdSe})_{0,85}$, обладающем наименьшей $\text{pH}_{\text{изо}}$ (5,84) и наибольшей $C_{\text{общ}}^-$ ($4,4 \cdot 10^{-3}$ г · экв./г), и наибольшая величина адсорбции СО (при $T > 325$ К, рис. 5.55), проявляющего при данных температурных условиях, скорее всего, акцепторные свойства [9, 10, 180].

Эта связь подтверждается одинаковыми закономерностями в изменениях величин $\text{pH}_{\text{изо}}$ и величин адсорбции на исходных бинарных соединениях (CdTe, CdSe), коррелирующих, в свою очередь, с закономерностями в изменениях их объемных физико-химических свойств (см. табл. 5.12).

Проявление фактора сверхаддитивности при комнатных температурах позволяет говорить о возможном использовании изученных адсорбентов в качестве низкотемпературных катализаторов реакции окисления оксида углерода.

С учетом проявления фактора сверхаддитивности и результатов наших более ранних работ [10, 13] можно предложить следующую схему механизма данной реакции:



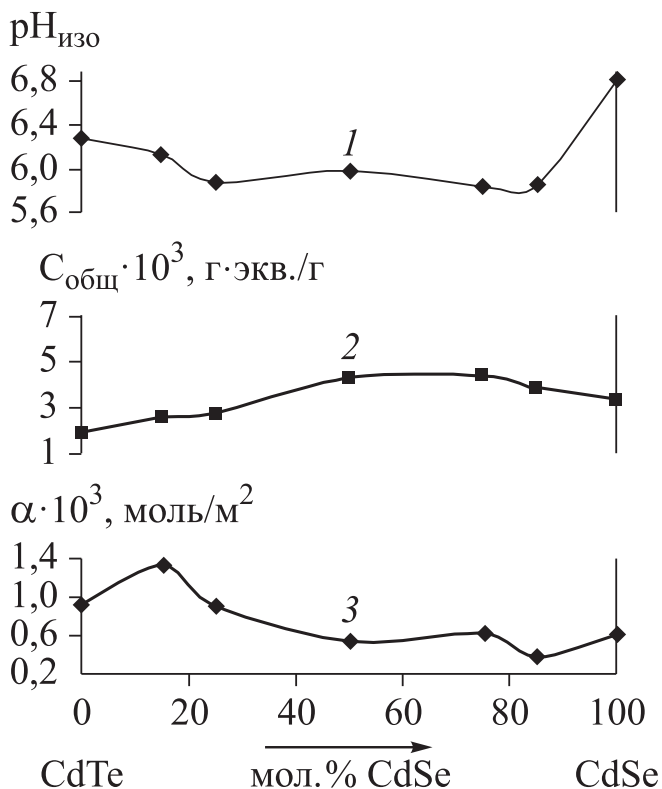


Рис. 5.55. Зависимости от состава компонентов системы CdTe–CdSe величин общей концентрации кислотных центров $C_{общ}$ (1) и адсорбции α_{CO} (2).

* * *

На основе выполненных комплексных исследований кислотно-основных, адсорбционных, оптических, электрофизических свойств бинарных и многокомпонентных полупроводников системы CdTe–CdSe и с учетом их объемных физико-химических свойств установлены:

- слабокислый характер поверхностей компонентов системы CdTe–CdSe, экспонированных на воздухе, и соответственно ожидаемая повышенная адсорбционная активность по отношению к основным газам;

- природа активных центров и механизмы кислотно-основных, адсорбционных и электронных взаимодействий;
- роль локального и коллективного факторов;
- взаимосвязь между кислотно-основными и адсорбционными свойствами;
- особенности совместной адсорбции газов и предварительно условия, механизмы протекания реакций окисления и гидрирования оксида углерода;
- закономерности в изменениях изученных поверхностных свойств, коррелирующие между собой и с закономерностями в изменениях объемных физико-химических свойств;
- возможности практического использования полученных результатов для газового анализа и обезвреживания от оксида углерода окружающей и технологических сред.

Предложены наиболее активные адсорбенты – теллурид кадмия и твердый раствор с его избытком в качестве первичных преобразователей сенсоров датчиков на микропримеси CO (угарного газа).

В связи с применением полупроводниковых адсорбентов как основных элементов сенсоров-датчиков, тем более, важно было знать о взаимном влиянии различных газов. Это продемонстрировано при создании датчиков на основе GaAs, ZnSe, других бинарных и многокомпонентных полупроводников, которые успешно прошли испытания в НИЛ кафедры «Физическая химия» ОмГТУ, ОАО ОНИИП и защищены патентами [1, 6, 7, 12].

Каталитические исследования

Каталитические свойства полупроводников системы CdTe–CdSe были изучены по отношению к реакциям обезвреживания угарного газа – реакциям окисления и гидрирования монооксида углерода (CO).

Монооксид углерода является основным токсичным компонентом газовых выбросов транспорта, многих промышленных предприятий. Наиболее эффективными методами очистки газовых выбросов являются каталитический дожиг и каталитическое гидрирование CO.

Кстати, процессы гидрирования CO, с давних пор (начиная с работ Сабатье и Сендереса) привлекающие к себе внимание мно-

гих исследователей, содержат в себе большие возможности практического применения также в синтезах углеводородов, спиртов и другие, еще нереализованные возможности.

Отмечая эффективность каталитического дожига и гидрирования СО, следует обратить внимание на высокотемпературные условия (выше 450 К) работы используемых в настоящее время оксидных катализаторов [140]. Поэтому остается актуальным поиск новых эффективных и низкотемпературных катализаторов. Такими должны быть бинарные и многокомпонентные алмазоподобные полупроводники, уже зарекомендовавшие себя применительно и к другим реакциям [6, 10, 13, 181]. Их представителями являются изучаемые в данной работе полупроводники системы CdTe–CdSe.

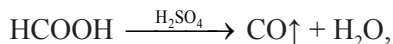
Исследуемые объекты представляли собой порошки ($S_{уд} = 0,405\text{--}0,91 \text{ м}^2/\text{г}$, среднечисленный радиус $r_n = 42,5 \text{ мкм}$, коэффициент полидисперсности $K_n = 0,8$; насыпная плотность $\rho_{насып} = 2,8\text{--}3,9 \text{ г/см}^3$) CdTe, CdSe и твердых растворов замещения $(\text{CdTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 0,85, 0,75, 0,5, 0,25, 0,15 \text{ мол.}$), полученных методом изотермической диффузии в области взаимной растворимости бинарных компонентов [1, 6].

О завершении синтеза и образовании твердых растворов судили по результатам рентгенографического и термографического анализов, а также (косвенно) – по результатам ИК-спектроскопических, электронно-микроскопических и электрофизических исследований [1, 6].

Реакции окисления и гидрирования СО осуществляли на точно-циркуляционной установке [10, 11, 13], непосредственно связанной с системой анализа, при одинаковых значениях времени контакта и парциальных давлений реагентов, в условиях, исключаящих влияние процессов массо- и теплопередачи: $T = 290\text{--}474 \text{ К}$, $P = 101308 \text{ Па}$, скорость циркуляции газа-носителя 22–24 мл/мин, объем импульса 5 мл.

В качестве газа-носителя использовали аргон. Газы-реагенты (CO , O_2 и H_2) получали по известным методикам [131, 182]:

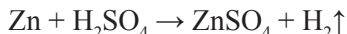
оксид углерода – разложением муравьиной кислоты в присутствии нагретой серной кислоты



кислород – термическим разложением перманганата калия



водород – по реакции



с последующим хроматографическим анализом. Реакционные смеси готовили в соотношениях: $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 2$, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 4$. Начальное содержание $\text{CO} - (1,68-2,9) \cdot 10^{-5}$ моль.

Удельную каталитическую активность оценивали по удельной скорости реакции при заданных температуре и составе реакционной смеси. О протекании реакции судили по уменьшению в ней содержания CO , O_2 и H_2 и по увеличению содержания CO_2 (для реакции окисления), которое определяли хроматографически.

Для ориентировочной оценки температурных областей протекания и дальнейшего выяснения механизмов изучаемых реакций были проведены исследования индивидуальной и совместной адсорбции участников реакций (методом пьезокварцевого микровзвешивания, с чувствительностью до $1,23 \cdot 10^{-1}$ г/(см² · Гц)) [6, 11, 13, 191] в интервалах температур 258–473 К и давлений 8–18 Па, а также сняты ИК-спектры (на спектрофотометрах Specord IR-75, инфракрасном ИнфраЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНВПО, в спектральном диапазоне 400–4000 см⁻¹) продуктов реакции [6, 11, 13, 191].

Методика и основные результаты этих исследований описаны выше (п. 5.2.2).

Установленные сверхаддитивный характер и более высокие теплоты адсорбции смесей газов ($\text{CO} + \text{O}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2$), по сравнению с q_{CO} , q_{O_2} , q_{H_2} , свидетельствуют о наличии химического взаимодействия между CO и O_2 , CO и H_2 при совместном присутствии. Что касается их относительной роли, то наиболее активными компонентами смесей оказались соответственно кислород и водород: $\alpha_{\text{O}_2} > \alpha_{\text{CO}}$ и $\alpha_{\text{H}_2} > \alpha_{\text{CO}}$. Такой факт позволяет считать возможным протекание изучаемых реакций по ударному механизму [10, 13].

Основные результаты исследований каталитического окисления CO представлены в табл. 5.13 и на рис. 5.56, 5.57.

Анализ представленных результатов позволяет говорить о заметном каталитическом превращении CO (X_{CO}) уже при комнатной

температуре: степень превращения CO на CdSe, твердых растворах $\text{CdTe}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$, $\text{CdTe}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$, $\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$, $\text{CdTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$, $\text{CdTe}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$ и на CdTe составляет 57, 59, 57, 68, 68, 69, 63 % соответственно.

С повышением температуры X_{CO} преимущественно возрастает, достигая максимального значения при 453 К. При этом она составляет: на CdTe – 83, $\text{CdTe}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$ – 87, $\text{CdTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ – 78, $\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ – 84, $\text{CdTe}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ – 76, $\text{CdTe}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$ – 74 и на CdSe – 76 %. Для сравнения: на катализаторах окисления оксида углерода, включающих диоксиды марганца и свинца, степень превращения CO в 45 % достигается при 473 К [140]; на хромосодержащих катализаторах (в составе оксиды хрома, кобальта, циркония и других металлов) X_{CO} в 85 % достигается при 486 К [183].

Из изученных компонентов системы CdTe–CdSe наиболее активным по отношению к реакции окисления CO оказался твердый раствор состава $(\text{CdTe})_{0,85}(\text{CdSe})_{0,15}$ (см. табл. 5.13, рис. 5.57).

С учетом проявления фактора сверхаддитивности, результатов наших более ранних работ [9, 10, 15] и представленных здесь

Таблица 5.13

Степень каталитического окисления CO (X_{CO}) на компонентах системы CdTe–CdSe

T, K	$X_{\text{CO}}, \%$						
	CdTe	$\text{CdTe}_{0,85}\text{Se}_{0,15}$	$\text{CdTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$	$\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$	$\text{CdTe}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$	$\text{CdTe}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$	CdSe
298	63	69	68	68	57	59	57
316	71	75	73	70	57	65	62
336	75	80	72	70	65	74	72
356	79	81	63	74	59	72	73
380	81	80	69	83	66	75	68
413	82	85	76	81	68	76	72
453	83	87	78	84	76	74	76
474	82	84	83	81	72	74	76

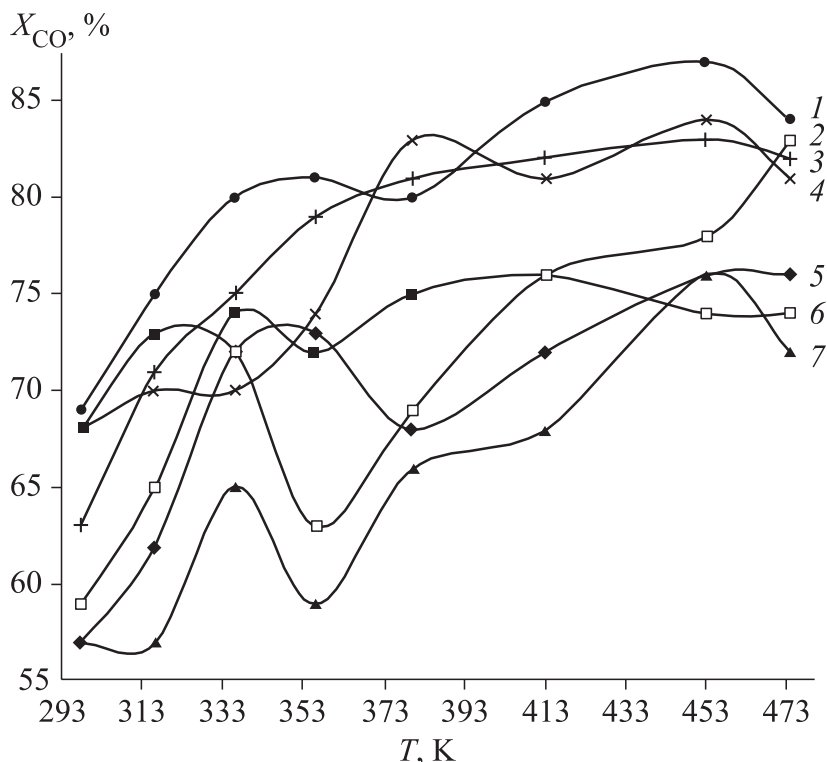
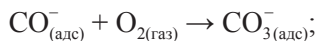
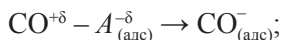
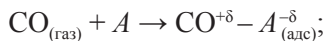


Рис. 5.56. Температурные зависимости степени превращения CO в реакции окисления на CdSe (5), CdTe (3) и твердых растворах CdTe_{0,15}Se_{0,85} (6); CdTe_{0,25}Se_{0,75} (7); CdTe_{0,5}Se_{0,5} (4); CdTe_{0,75}Se_{0,25} (2); CdTe_{0,85}Se_{0,15} (1) при $V_{\text{цикл}} = 22-24$ мл/мин.

результатов прямых каталитических исследований можно более утвердительно предложить выше обозначенную схему механизма данной реакции:



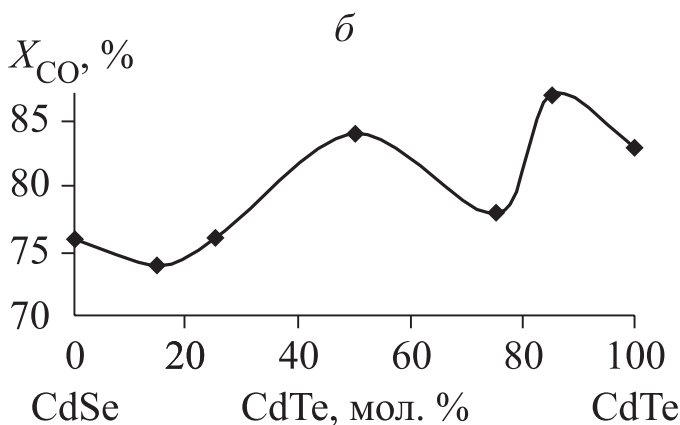
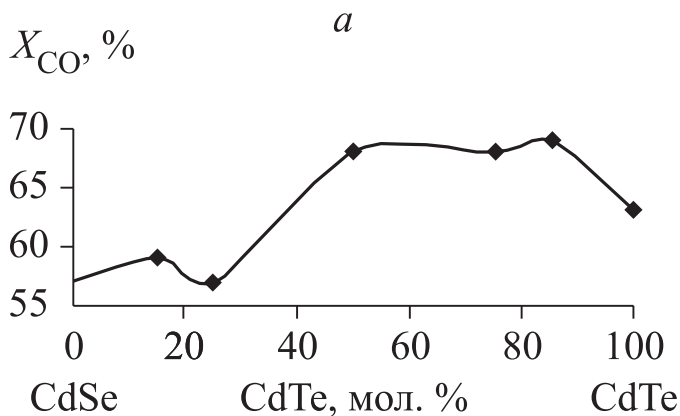


Рис. 5.57. Зависимости от состава степени превращения CO в реакции окисления на компонентах системы CdTe–CdSe при:

$T = 298\text{ K}$, $V_{\text{цикул}} = 22\text{--}24\text{ мл/мин}$ (а); $T = 453\text{ K}$,
 $V_{\text{цикул}} = 22\text{--}24\text{ мл/мин}$ (б).

Таким образом, выполненные исследования индивидуальной и совместной адсорбции газов (CO и O₂) на новых адсорбентах-катализаторах позволили определить условия, механизм протекания реакции окисления оксида углерода, возможности обезвреживания от него окружающей и технологических сред, что подтверждено высокой каталитической активностью уже при комнатных температурах.

Из других областей применения результатов выполненных исследований следует назвать нанотехнологию и газовый анализ. В газовом анализе обычно определяют отдельные компоненты без учета присутствия других. А в связи с применением полупроводниковых адсорбентов как основных элементов сенсоров-датчиков, тем более, важно знать о взаимном влиянии различных газов. В этом пришлось убедиться при создании датчиков на основе GaAs, ZnSe, других бинарных и многокомпонентных полупроводников, которые успешно прошли испытания в НИЛ кафедры «Физическая химия» ОмГТУ, ОНИИП и защищены патентами [1, 6, 10, 12, 13].

Основные результаты каталитического гидрирования CO, проведенного после предварительной оценки температурных областей индивидуальной и совместной адсорбции участников учаемой реакции, представлены на рис. 5.58.

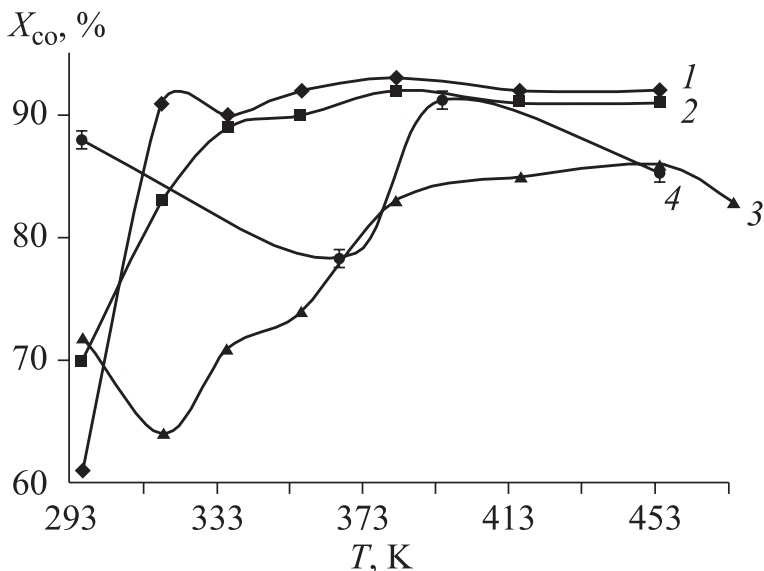


Рис. 5.58. Зависимости от температуры степени превращения CO на CdSe (1) и твердых растворах CdTe_{0.15}Se_{0.85} (2), CdTe_{0.25}Se_{0.75} (3) и CdTe (4) при $V_{\text{циркул}} = 22$ мл/мин, $P = 1$ атм и начальном содержании CO $(2,4-2,7) \cdot 10^{-5}$ моль.

Здесь обращает на себя внимание не только заметное протекание реакции уже при комнатной температуре, но и еще большая активность в ней полупроводников-катализаторов системы CdTe–CdSe (с лидерством теллурида кадмия), по сравнению с реакцией окисления CO.

Так, степень превращения CO на CdTe составляет: при $T_{\text{комн}}$ – 87 %, при $T = 377 \text{ K}$ – 91 %.

Для сравнения: на кобальт-марганцевом катализаторе, применяемом в процессе метанирования, степень превращения в 89 % достигается при $T = 487 \text{ K}$ [184].

Обращает на себя внимание соответствие между характером кривых температурной зависимости адсорбции смеси CO + H₂ и степени каталитического превращения CO (см., например, рис. 5.59). Согласно приведенным кривым, наибольшим величинам адсорбции смеси CO + H₂ отвечают наибольшие степени каталитического превращения, максимумы адсорбции и степени каталитического превращения приходятся на одну и ту же температуру (377 K).

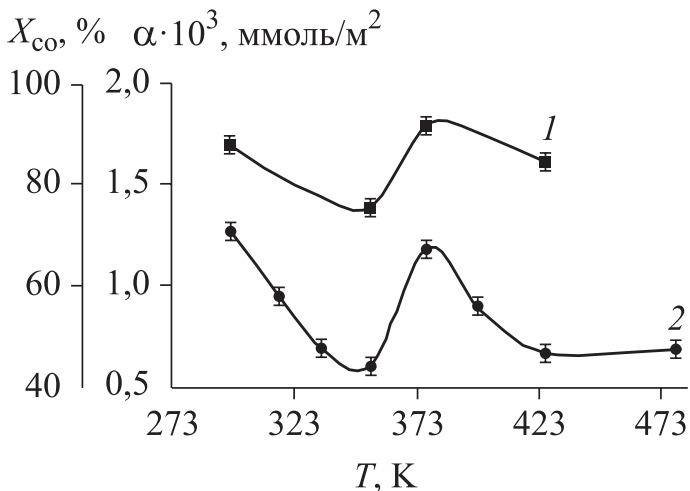


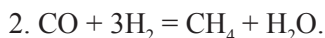
Рис. 5.59. Температурные зависимости величин адсорбции смеси газов CO : H₂ = 1 : 5,6 (1) и степени превращения CO (2) на теллуриде кадмия.

Представленная информация подтверждает предварительно высказанные выше на основе адсорбционных исследований прогнозы о протекании реакции гидрирования СО на исследуемых объектах и указывает на целесообразность использования такого подхода в гетерогенном катализе, по крайней мере, на алмазоподобных полупроводниках.

Индивидуальное и совместное поведение реагентов (CO , H_2 , $\text{CO} + \text{H}_2$) как адсорбатов позволяет считать возможным протекание изученной реакции по ударному механизму [9, 10, 13].

Для уточнения механизма реакции были выполнены ИК-спектроскопические исследования, а также использованы литературные данные.

Согласно литературным данным (см., например, работы [9, 10, 13, 140, 184–188]), реакция гидрирования оксида углерода, в зависимости от соотношения реагентов, может протекать по двум направлениям:



При высоких давлениях (100–200 атм.) образуется метиловый спирт, при атмосферном давлении и большом избытке водорода, как в нашем случае, – метан и вода.

Выполненные ИК-спектроскопические исследования (рис. 5.60) подтверждают протекание реакции гидрирования СО на катализаторах системы CdTe-CdSe по второму направлению: в ИК-спектре

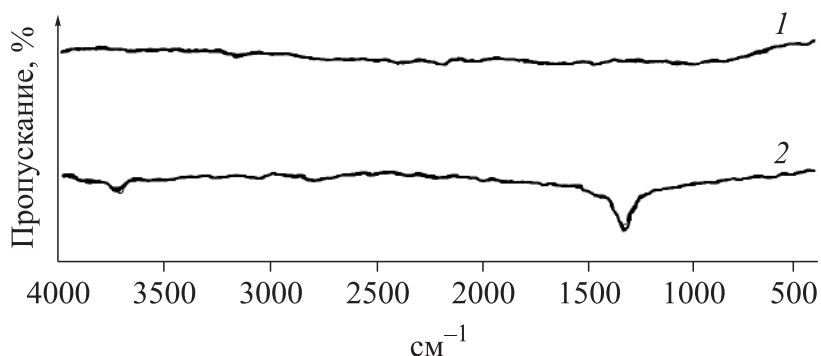
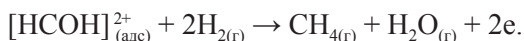
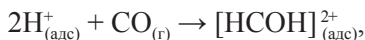
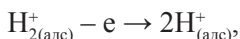
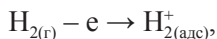


Рис. 5.60. ИК-спектры газа-носителя (1) и продуктов гидрирования СО на теллуриде кадмия (2) при $T = 381$ К.

продуктов реакции, в отличие от ИК-спектра газа-носителя, появляются полосы 3659 и 1380 см⁻¹, отвечающие валентным и деформационным колебаниям координационно-связанной воды, и полоса 2860 см⁻¹, отвечающая деформационным колебаниям связи C–H в метильной группе [161].

Совокупное рассмотрение результатов выполненных адсорбционных, каталитических и ИК-спектроскопических исследований с учетом ранее полученных сведений об адсорбционно-каталитических свойствах алмазоподобных полупроводников [9, 10, 13] позволяет внести следующие детали в механизм данной реакции: она начинается с адсорбции водорода как наиболее активного компонента реакционной смеси, сопровождающейся диссоциацией и образованием заряженных частиц H₂⁺, H⁺. Адсорбированный водород взаимодействует с молекулами оксида углерода, находящимися в газовой фазе, с образованием комплекса типа [НСОН]²⁺. При дальнейшем взаимодействии последнего с водородом, присутствующим в смеси в большом избытке, образуются метан и вода по схеме:



Сопровождение реакции гидрирования образованием метана способствует не только обезвреживанию отходящих газов, но и экономии природных ресурсов за счет вторичного использования продукта (CH₄).

Привлекательная к себе высокая активность рассмотренных катализаторов уже при комнатной температуре позволяет рекомендовать их для обезвреживания СО при значительно сниженных затратах электроэнергии.

При совокупном сравнительном анализе результатов выполненных экспериментальных и литературных исследований **обращают на себя внимание следующие взаимосвязанные закономерности** [189].

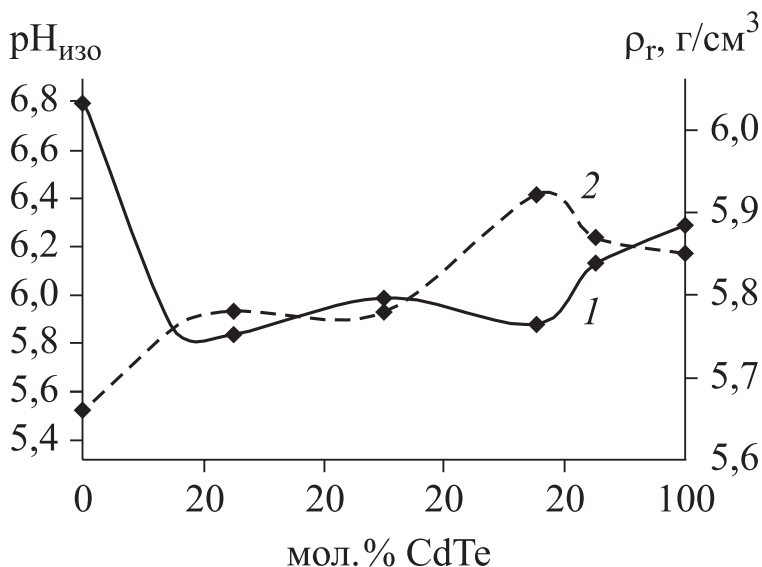


Рис. 5.61. Зависимости от состава pH изоэлектрического состояния поверхностей pH_{изо} (1) и рентгеновской плотности ρ_r (2) компонентов системы CdTe–CdSe.

С изменением состава системы CdTe–CdSe pH изоэлектрического состояния поверхностей (pH_{изо}) компонентов изменяется зеркально противоположно рентгеновской плотности (ρ_r) (рис. 5.61): при совпадающих составах максимумам на кривой ρ_r = f(X_{CdTe}) отвечают минимумы на кривой pH_{изо} = f(X_{CdTe}) и минимуму на кривой ρ_r = f(X_{CdTe}) отвечает максимум на кривой pH_{изо} = f(X_{CdTe}). То есть чем больше плотность полупроводникового кристалла, тем меньше pH_{изо}, а значит, тем выше кислотность поверхности.

Объяснение такого характера зависимостей ρ_r = f(X_{CdTe}) и pH_{изо} = f(X_{CdTe}) следует искать в характере изменений с составом ширины запрещенной зоны (ΔE), разности электроотрицательностей (ΔX) и соответственно доли ионной связи, тесно связанных с плотностью (см. табл. 5.12, [189]). Так, ΔE растет при переходе от кристалла с ковалентной связью (например, Ge) к кристаллу с преимущественно ионной связью (например, CuBr). Поверхность ионных кристаллов, обладающих большей ΔE, более гидратиро-

вана, чем поверхность ковалентных кристаллов (с меньшей ΔE). Отсюда следует: в первом случае должна быть больше и $pH_{\text{изо}}$ (более щелочная поверхность). Действительно, в нашем случае при переходе от CdSe к CdTe ΔE уменьшается (от 1,88 до 1,51 эВ), уменьшается и $pH_{\text{изо}}$ (от 6,81 до 6,29).

Роль характера изменений с составом ширины запрещенной зоны, разности электроотрицательностей и соответственно доли ионной связи проявляется и при анализе адсорбционных свойств (см. рис. 5.55).

Из бинарных полупроводников наиболее активным, в частности по отношению к оксиду углерода (CO), в условиях химической адсорбции оказался теллурид кадмия, из многокомпонентных полупроводников – твердый раствор состава $(CdTe)_{0,85}(CdSe)_{0,15}$. При этом обращают на себя внимание одинаковые последовательности в изменениях $pH_{\text{изо}}$ бинарных полупроводников ($pH_{\text{изо CdTe}} < pH_{\text{изо CdSe}}$), величин адсорбции CO на них (в одинаковых условиях $\alpha_{CO/CdTe} > \alpha_{CO/CdSe}$) и относительном расположении изобар адсорбции (рис. 5.62).

Эти закономерности тесно переплетаются с закономерным изменением объемных физико-химических свойств. Как и применительно к кислотно-основным свойствам, их можно рассматривать как результат влияния закономерного изменения таких объемных физико-химических свойств исходных бинарных соединений: температура плавления ($T_{\text{пл}}$), плотность (ρ), ширина запрещенной зоны (ΔE), разность электроотрицательностей (ΔX) (см. табл. 5.12), характеризующих соответственно прочность связей А–В, возможности переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости и, тем самым, возможности локализации их на координационно-ненасыщенных атомах (центрах Льюиса), ответственных за кислотность поверхностей, и степень ионности, а значит, гидратации поверхностей и степень ответственности центров Бренстеда. Итогом закономерного изменения объемных физико-химических свойств в ряду $CdTe \rightarrow CdSe$ явилось нарастание основности (см. табл. 5.12), что не могло не отразиться на поведении поверхностей в ряду $CdTe \rightarrow (CdTe)_x(CdSe)_{1-x} \rightarrow CdSe$ (см. табл. 5.11).

Подтверждением высказанных соображений о закономерностях в изменениях поверхностных свойств (кислотно-основных, адсорбционных) полупроводников системы CdTe–CdSe, о взаим-

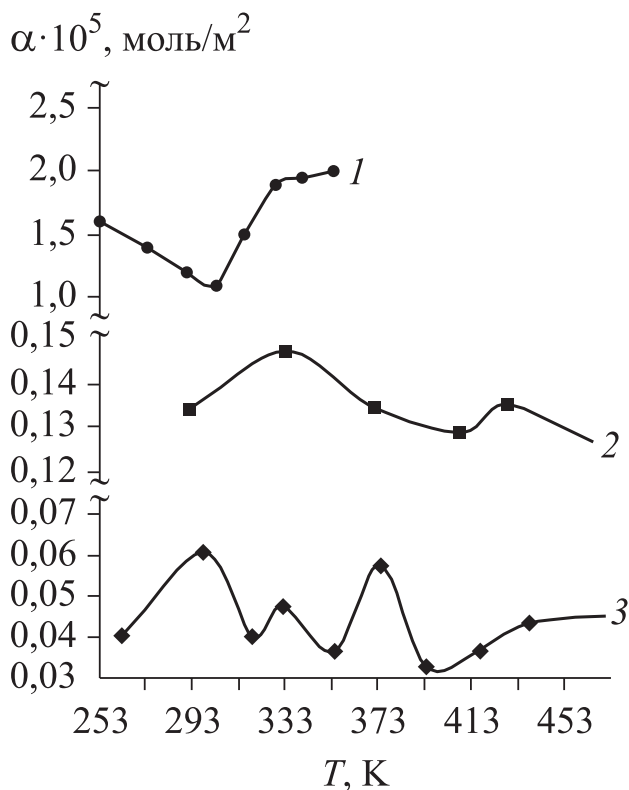


Рис. 5.62. Изобары адсорбции CO на CdTe (1), CdSe (3) и твердом растворе (CdTe)_{0,85}(CdSe)_{0,15} (2) при $P_{\text{H}} = 18$ Па.

ном их соответствии, глубинной причине таковых, заложенной в объемных физико-химических свойствах, явились результаты электронно-микроскопических исследований. Они позволили продемонстрировать, в частности, роль структурных свойств, влияющих на состояние и поведение активных центров (рис. 5.63).

Действительно, согласно табл. 5.10 и рис. 5.63, обнаруживаются явные параллели между структурными (средний размер $d_{\text{ср}}$ и среднее число $n_{\text{ср}}$ наиболее представленных частиц), кислотно-основными (рН изоэлектрического состояния поверхности $\text{pH}_{\text{изо}}$) и адсорбционными (величины адсорбции α) свойствами. Максимумам на кривой $d_{\text{ср}} = f(X, \text{мол.}\% \text{ CdTe})$ отвечают минимумы на

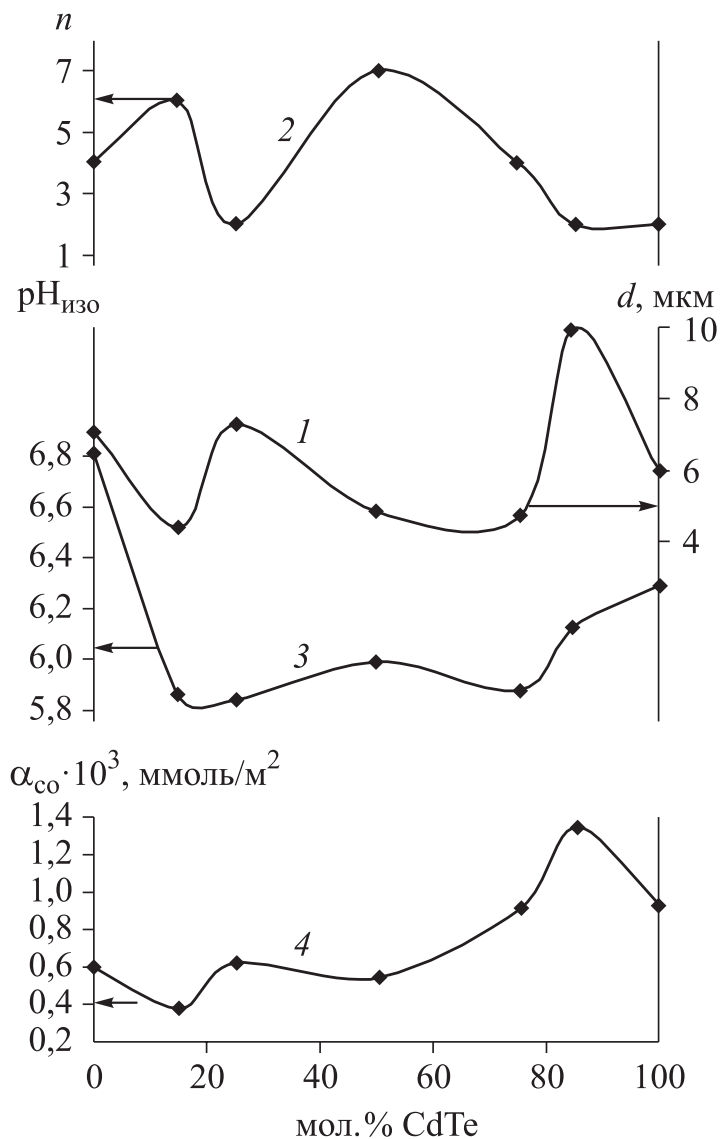


Рис. 5.63. Зависимости от состава компонентов системы CdTe–CdSe среднего размера d_{cp} (1), среднего числа n_{cp} (2) частиц, pH изoeлектрического состояния поверхности $\text{pH}_{\text{изо}}$ (3) и величины адсорбции CO α_{co} (4).

кривых $n_{\text{ср}} = f(X, \text{мол. \% CdTe})$, $\text{pH}_{\text{изо}} = f(X, \text{мол. \% CdTe})$ и максимумы на кривой $\alpha_{\text{CO}} = f(X, \text{мол. \% CdTe})$. Это означает: при больших размерах частиц их размещается меньше в единице объема кристаллической решетки, а отсюда – менее плотное окружение, меньшая взаимонасыщаемость связей, большая координационная ненасыщенность атомов, выступающих преимущественно в роли кислотных центров Льюиса и активных центров адсорбции основных газов, соответственно меньшая $\text{pH}_{\text{изо}}$ и большая адсорбционная активность по отношению к CO , в данном случае преимущественно основному газу [1, 7, 9].

Необходимо также отметить: согласно результатам измерений электропроводности в условиях адсорбции (см. рис. 5.23, 5.53, 5.54), указавшим на ее изменение и соответственно на заряджение поверхностей адсорбентов, адсорбционная способность молекул газов зависит не только от локального фактора (химических свойств молекул адсорбата и активных центров), но и коллективного (электронного), который определяется положением уровня Ферми и характером энергетического спектра поверхностей [1, 6, 11, 127, 176]. То есть неизбежно участие свободных носителей в элементарном адсорбционном акте, хотя избирательность адсорбции газа определяется локальными свойствами поверхности [11, 19, 127].

Из охарактеризованных параллелей, свидетельствующих о тесной взаимосвязи между объемными и поверхностными физико-химическими свойствами исследованных объектов, намечается более короткий, менее затратный путь, базирующийся на нетрудоемком определении выбранного объемного свойства, путь к оценке поверхностной и непосредственно адсорбционной активности новых, неизученных материалов и соответственно к оценке возможностей их практического применения.

В плане реализации таких возможностей твердые растворы $(\text{CdTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ с избыточным содержанием CdSe рекомендованы для изготовления сенсоров-датчиков на микропримеси CO (угарного газа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе глубокого анализа основных, принципиально важных физико-химических и физических свойств бинарных полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ теоретически обоснован выбор наиболее перспективных их представителей в качестве исходных (базовых) объектов для получения новых материалов – твердых растворов $(A^{II}B^{VI})_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$.

На полученных по отработанной технологии наноразмерных пленках выбранных исходных объектов исследованы структура, химический состав, кислотно-основные, адсорбционные и электрофизические свойства поверхностей. Оценены их чувствительность и селективность по отношению к токсичным газам различной электронной природы (CO , NO_2 , NH_3), зависящие не только от состава объектов, но и от габитуса, размерных эффектов.

Установлены закономерные изменения поверхностных свойств в рядах аналогов ZnB^{VI} , CdB^{VI} и взаимосвязь между поверхностными и объемными свойствами, в основе которой лежат изменения электроотрицательностей атомов, ионности связи и соответственно относительного вклада активных центров различной природы.

В соответствии с обоснованием выбора исходных объектов для получения твердых растворов разработана технология получения твердых растворов систем типа $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ $((ZnS)_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$, $(CdS)_x(ZnB^{VI})_{1-x}$, $(CdTe)_x(ZnB^{VI})_{1-x}$, $(CdTe)_x(CdB^{VI})_{1-x}$), базирующаяся на использовании изотермической диффузии исходных объектов и необходимых сведений (предварительно систематизированных) об их объемных физико-химических и физических свойствах.

С учетом взаимной растворимости исходных объектов (бинарных соединений), индивидуально отработанных оптимальных условий и режимов получены твердые растворы замещения различных (соответствующих) составов со структурой либо только

сфалерита, либо сфалерита и вюрцита различного габитуса (в форме порошков и пленок, в том числе наноразмерных).

Комплексно изучены (в основном впервые) *объемные физико-химические и физические свойства твердых растворов*, в сравнении с бинарными соединениями (кристаллохимические, структурные, электрофизические, оптические), что позволило пополнить базу данных о свойствах многокомпонентных алмазоподобных полупроводников и однозначно аттестовать полученные твердые растворы. При этом, в частности, на основе результатов оптических исследований *впервые определены значения ширины запрещенной зоны* всех полученных твердых растворов (использованы УФ-спектры) и *обнаружены ярко выраженные люминесцентные свойства* (показали КР-спектры) *твердых растворов* $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, обусловленные, скорее всего, самим сочетанием бинарных соединений (расположением их элементарных составляющих в периодической системе Д. И. Менделеева и уникальными физическими свойствами).

При сопоставлении объемных свойств твердых растворов и бинарных компонентов изученных систем были *обнаружены сходство* (например, по структуре решеток, характеру ИК-, КР-спектров) *и специфические особенности твердых растворов* как многокомпонентных систем. Они проявляются в экстремальном (наряду с плавным, практически линейным) изменении свойств, причинами которого могут быть изменения степени упорядоченности и дефектности структуры исходных бинарных соединений под влиянием атомов-заместителей в процессе образования твердых растворов, а отсюда – изменения координационного окружения и координационной ненасыщенности атомов и, как следствие, – изменение количества активных центров (в роли которых преимущественно выступают координационно-ненасыщенные атомы), ответственных за кислотные, адсорбционные и каталитические свойства поверхности.

Соответственно, *уже на стадии исследования* объемных свойств *открывается возможность предварительной оценки чувствительности поверхности полупроводников* – компонентов изучаемых систем (и, прежде всего, твердых растворов) по отношению к газам определенной электронной природы (и, к тому же, составляющих окружающей и технологических сред, выдыхаемого человеком газа) *и целесообразности их использования в каче-*

стве материалов для соответствующих сенсоров-датчиков, подкрепленной конкретными разработками.

Как и применительно к исходным бинарным соединениям, и при том же объяснении причин, установлена взаимосвязь между изученными объемными свойствами полученных твердых растворов и их зависимостями от состава, отразившаяся определенным образом на поверхностных свойствах.

Результаты выполненных комплексных исследований объемных (физико-химических, физических) свойств твердых растворов выбранных систем типа $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ дополнили возможности прогнозирования свойств многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Существенным дополнением явились такие факторы, как соотношение ковалентных и ионных радиусов замещающего и замещаемого атомов, упругость паров элементов, входящих в систему, их электроотрицательность, степень ионности образующихся связей. Влияние названных факторов на объемные и поверхностные свойства твердых растворов должно отразиться в изменениях координационного окружения, координационной ненасыщенности, эффективных зарядов атомов A^{II} , наиболее вероятно выступающих в роли кислотных и адсорбционных активных центров, на неодинаковой электроотрицательности атомов элементов VI группы и соответствующей ответственности за поверхностные свойства. Наконец, влияние названных факторов должно отразиться на характере изменения кислотно-основных и адсорбционных свойств с составом, в самом факте появления экстремальных эффектов и, к тому же, в появлении их при определенных составах систем.

Ожидаемые результаты относительно поведения поверхностей нашли подтверждение при прямых комплексных исследованиях поверхностных свойств компонентов систем типа $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ (химического состояния, кислотно-основных, адсорбционных, электрофизических, каталитических, оптических свойств поверхностей).

На основе этих исследований установлены природа, сила, концентрация кислотных центров, преимущественно слабокислый характер поверхностей компонентов изученных систем ($pH_{\text{изо}} < 7$), химическая природа (при $T > 257-298$ K), донорно-акцепторный механизм протекающей на них адсорбции газов (CO , CO_2 , NO_2 , NH_3 , H_2O). Подтверждены одинаковое происхождение так назы-

ваемых химических активных центров и биографических поверхностных медленных состояний, роли габитуса образцов и размерного эффекта при протекании адсорбции, а также необходимость учета таких факторов, как соотношение ковалентных и ионных радиусов замещающих и замещаемых атомов, упругость паров элементов, входящих в систему.

Установлены закономерности изменений с составом кислотно-основных, адсорбционных, каталитических, электрофизических, оптических свойств и параллели, взаимосвязь между ними как в пределах каждой конкретной системы, так и при их сопоставлении в различных системах. Это, при вскрытии глубинных причин взаимосвязи различных свойств и при использовании уже проанализированных сведений об объемных физико-химических, физических свойствах, позволило еще более расширить возможности прогнозирования и предварительной оценки чувствительности поверхностей компонентов изученных систем (прежде всего, твердых растворов) по отношению к газам определенной электронной природы, целесообразности их использования в качестве материалов соответствующих сенсоров-датчиков и, таким образом, более уверенно предложить ускоренный, менее затратный путь поиска.

Подтверждением реализации обозначенных возможностей прогнозирования могут служить конкретные практические рекомендации и разработки: предложен способ оценки адсорбционной активности, с использованием которого выявлены бинарные компоненты и твердые растворы систем с повышенной чувствительностью к микропримесям CO (CdTe , $(\text{CdTe})_x(\text{CdS})_{1-x}$, $(\text{CdTe})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$), NO_2 ($(\text{CdS})_x(\text{ZnSe})_{1-x}$), и NH_3 (CdS , $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$, $(\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$). На их основе созданы сенсоры-датчики, прошедшие лабораторные испытания и закрепленные патентами. По технико-экономическим показателям они превосходят лучшие известные отечественные и зарубежные сенсоры-датчики (иного устройства, аналогов нет), сохранив в себе принципиально важные преимущества полученных материалов, пригодны для проведения экспрессного анализа и соответственно для создания нового, оригинального метода оперативной диагностики и контроля. Об этом свидетельствуют патенты на изобретения (см., например, № 2528118, 2526226, 2526225, 2530455, 2548049, 2565361, 153906, 2561019, 2589455, 2594885, 2603337, 2613482, 2607733, 2610349, 2631010, 2631009).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Кировская, И. А.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. – 367 с.
2. *Goryunova, N. A.* Chapter 7 Phenomena in Solid Solutions / N. A. Goryunova, F. P. Kesamanly, D. N. Nasledov // Semiconductors and Semimetals. Т. – 1968. – Vol. 4. – P. 413–458.
3. *Nefedov, V. I.* Electronic structure patterns of isoelectronic compounds / V. I. Nefedov, Yu. A. Buslaev, N. P. Sergushin, Yu. V. Kokunov, V. V. Kovalev, L. Bayer // J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1975. – Vol. 1975. – P. 221–229.
4. *Кировская, И.А.* Прогнозирование поверхностных свойств впервые получаемых новых материалов – $\text{Cd}(\text{B}^{\text{VI}})_x(\text{B}^{\text{VI}})_{1-x}$ по их объемным физико-химическим свойствам / И. А. Кировская, П. Е. Нор // Динамика систем, механизмов и машин. – 2016. – Т. 3, № 1. – С. 206–212.
5. *Goldstein, J. I.* Current problems in X-ray emission spectroscopy / J. I. Goldstein, D. B. Williams, Ch. E. Lyman // Ultramicroscopy. – 1989. – Vol. 28. – P. 56–60.
6. *Кировская, И. А.* Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.
7. *Кировская, И. А.* Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И.А. Кировская. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. – 416 с.
8. *Кировская, И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы / И. А. Кировская. – Томск: Изд-во ТГУ, 1984.– 160 с.
9. *Кировская, И. А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов / И. А. Кировская. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1984. – 220 с.
10. *Кировская, И. А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ / И. А. Кировская. – Иркутск: Изд-во ИрГУ, 1988. – 220 с.

11. *Кировская, И. А.* Адсорбционные процессы / И. А. Кировская. – Иркутск: Изд-во ИрГУ, 1995. – 304 с.
12. *Кировская, И. А.* Поверхностные явления / И. А. Кировская. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. – 174 с.
13. *Кировская, И. А.* Катализ. Полупроводниковые катализаторы / И. А. Кировская. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. – 272 с.
14. *Маделунг, О.* Физика полупроводниковых соединений III и V групп / О. Маделунг. – М.: Мир, 1967. – 727 с.
15. *Угай, Я. А.* Введение в химию полупроводников / Я. А. Угай. – М.: Высш. шк., 1975. – 302 с.
16. *Горюнова, Н. А.* Сложные алмазоподобные полупроводники / Н. А. Горюнова. – М.: Сов. радио, 1968. – 267 с.
17. *Горюнова, Н. А.* Химия алмазоподобных полупроводников / Н. А. Горюнова. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. – 222 с.
18. *Девлин, С. С.* Свойства переноса / С. С. Девлин // Физика и химия соединений $A^{IV}B^VI$: под ред. С. А. Медведева. – М.: Мир, 1975. – 457 с.
19. *Рот, В. Л.* Кристаллография / В. Л. Рот // Физика и химия соединений $A^{IV}B^VI$: под ред. С. А. Медведева. – М.: Мир, 1975. – С. 103–106.
20. *Абрикосов, Н. Х.* Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Н. Х. Абрикосов. – М.: Наука, 1967. – 179 с.
21. *Somorjai, G. A.* High temperature vaporization mechanisms / G. A. Somorjai // Appl. Chem., Asilomar. – London: Butterworths, 1969. – P. 73–99.
22. *Вол, А. Е.* Строение и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол. – М.: Физматгиз, 1963. – 324 с.
23. *Баранский, П. И.* Полупроводниковая электроника: справочник / П. И. Баранский. – Киев: Наук. думка, 1975. – 682 с.
24. *Рывкин, С. М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С. М. Рывкин. – М.: Физматгиз, 1994. – 320 с.
25. *Радауцан, С. И.* Теллурид цинка / С. И. Радауцан, А. Е. Цуркан. – Кишинев: Штиинца, 1972. – 11 с.
26. *Оболончик, В. А.* Селениды / В. А. Оболончик. – М.: Metallurgia, 1973. – 189 с.
27. Халькогениды цинка, кадмия, ртути / под ред. А. В. Ванюкова, Г. В. Иденбаум. – М.: Metallurgia, 1973. – 162 с.
28. *Чижигов, Д. М.* Селен и селениды / Д. М. Чижигов, В. П. Счастливый. – М.: Наука, 1964. – 320 с.
29. Проблемы физики соединений A^2B^6 / Под ред. Г. Я. Пикуса. Вильнюс, 1972. – Т. 1. – 427 с.
30. *Goldfunget, P.* Mass-spectrometric and Knudsen cell vaporization studies of group 2A–6B compounds / P. Goldfunget, M. Jeunehomme // Trans. Faraday Soc. – 1963. – Vol. 59, N 492. – P. 18–20.

31. *Maria, C.* Mass-spectrometric study of gaseous molecules / C. Maria // Trans. Faraday Soc. – 1965. – Vol. 61, N 514. – P. 2146–2152.
32. *Meese, J. M.* Zn displacement threshold in ZnTe / J. M. Meese // Appl. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 19, N 4. – P. 88–89.
33. *Kröger, F. A.* The P–T–X phase diagram of the system zinc-tellurium / F. A. Kröger // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69, N 10. – P. 3367–3369.
34. *Горелик, С. С.* Материаловедение полупроводников и металловедение / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: Металлургия, 1973. – 483 с.
35. *Александров, И. Н.* Эмиссия ионов с поверхности CdSe под действием лазерного излучения различных длин волн / И. Н. Александров, Т. Т. Быкова // Журн. техн. физики. – 1980. – Т. 50, № 6. – С. 1266–1269.
36. *Калинкин, И. П.* Эпитаксиальный рост пленок ZnTe в квазизамкнутом объеме / И. П. Калинкин // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10, № 12. – С. 2210–2213.
37. *Capek, R. K.* Optical properties of zincblende cadmium selenide quantum dots / R. K. Capek, I. Moreels, K. Lambert, D. De Muynck, Qiang Zhao, T. A. Van, F. Vanhaecke, Z. Hens // J. Phys. Chem. – 2010. – Vol. 114, N 14. – С. 6371–6376.
38. *Смынтына, В. А.* Нестабильность свойств поверхности и объема тонких слоев селенида кадмия / В. А. Смынтына, В. В. Сердюк // Электронная техника. Серия 6. – М.: ЦНИИ Электроника, 1977. – Вып. 5 (108). – С. 75–80.
39. *Abbas Shah, N.* Preparation and characterization of CdTe for solar cells, detectors, and related thin-film materials / N. Abbas Shah, A. Ali, A. Maqsood // Journal of Electronic Materials. – 2008. – Vol. 37, N. 2. – P. 145–151.
40. *Пашинкин, А. С.* Теплємкость твердых халькогенидов цинка и кадмия (ZnTe, CdSe, CdTe) / А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова // Журн. физич. химии. – 2003. – Т. 76, №. 4. – С. 638–641.
41. *Шишкин, Ю. П.* Закономерности поведения полупроводников и диэлектриков в связи с отклонением от стехиометрии / Ю. П. Шишкин // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1973. – Т. 9, № 7. – С. 1089–1093.
42. *Hans, R.* Nonstoichiometry of ZnSe and CdSe / R. Hans // J. Phys. Chem. Solids. – 1978. – Vol. 39, N 8. – P. 879–882.
43. *Годау, И.* Исследование влияния термических условий синтеза на некоторые свойства теллурида цинка / И. Годау, Б. Ф. Ормонт // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т. 4, № 9. – С. 1546–1549.
44. *Котляревский, М. Б.* Кинетика образования собственных дефектов в монокристаллах A^2B^6 , сосуществующих в равновесии с паровой фазой

- зой / М. Б. Котляревский, А. Н. Георгибани // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17, № 7. – С. 1153–1156.
45. *Ормонт, Б. Ф.* О роли современных структурно-термодинамических представлений в исследовании полупроводников / Б. Ф. Ормонт // Вопросы металлургии и физики полупроводников. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 5–17.
 46. *Крегер, Ф. А.* Химия несовершенных металлов / Ф. А. Крегер. – М.: Мир, 1969. – 645 с.
 47. *Болтакс, Б. И.* Электрические свойства теллурида цинка / Б. И. Болтакс, О. А. Матвеев, В. П. Савинов // Журн. техн. физики. – 1955. – Т. 25, вып. 12. – С. 2097–2103.
 48. *Боев, Э. Н.* Термическая диссоциация халькогенидов подгруппы цинка / Э. Н. Боев, Л. А. Бендерский, Г. А. Мильков // Журн. физ. хим. – 1969. – Т. 43, № 6. – С. 1393–1397.
 49. *Несмеянов, Д. И.* Давление пара химических элементов / Д. И. Несмеянов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 327 с.
 50. *Миронов, К. Е.* Термическое окисление арсенида галлия / К. Е. Миронов, Г. П. Брыгалина, С. Н. Эйхе // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1969. – Вып. 1, № 2. – С. 70–75.
 51. *Тесс, Д.* Влияние термической обработки CdS в парах серы и кадмия на электропроводность / Д. Тесс, Б. Ф. Ормонт // Изв. СО АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1967. – Т. 3, № 1. – С. 167–171.
 52. *Шалимова, К. В.* Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
 53. *Эйхе, С. Н.* Взаимодействие кислорода с арсенидом галлия: автореф. дис. канд. хим. наук / С. Н. Эйхе. Ин-т неорган. химии СО АН СССР. – Новосибирск, 1971. – 23 с.
 54. *Adams, A. C.* Gallium arsenide surface film evaluation by ellipsometry and its effect on schottky barriers / A. C. Adams et al. // J. Electrochem. Soc. – 1973. – Vol. 120, № 3. – P. 408–414.
 55. Энциклопедия полупроводниковых материалов. Электронная структура и свойства полупроводников: пер. с англ. / под ред. Э. П. Домашевской. – Воронеж: Водолей, 2004. – Т. 1. – 982 с.
 56. *Ranke, W.* Electron stimulated oxidation of GaAs studied by quantitative Auger Electron Spectroscopy / W. Ranke et al. // Surf. Sci. – 1975. – Vol. 447, N 2. – P. 525–542.
 57. *Stocker, B. J.* AES and LEED study of the activation of GaAs–Cs–O negative electron affinity surfaces / B. J. Stocker // Surf. Sci. – 1975. – Vol. 47, N 2. – P. 501–513.
 58. *Кособуцкий, П. С.* Исследование влияния дефектов на оптические центры экситонов в монокристаллах ZnSe и смешанных $Zn_xCd_{1-x}Se$:

- Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук / П. С. Кособуцкий. – Новосибирск, 1980. – 17 с.
59. *Aven, M.* Carrier mobility and shallow impurity states in ZnSe and ZnTe / M. Aven, B. Segall // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 130, N 1. – P. 81–85.
 60. *Aven, M.* Mobility of holes and interaction between acceptor defects in ZnTe / M. Aven // *J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 38, N 11. – P. 4421–4430.
 61. *Thomas, D. G.* Phase high temperature conductivity of ZnTe in zinc vapor / D. G. Thomas // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1964. – Vol. 25, N 1. – P. 395–400.
 62. *Davis, G. D.* Comparison of site specific densities of state of Ga and As in cleaved and sputtered GaAs / G. D. Davis et al. // *J. Electr. Spect. and Relat. Phenom.* – 1981. – Vol. 23, N 1. – P. 25–28.
 63. *Dickens, P. G.* Some electronic properties of the molybdenum bronzes / P. G. Dickens et al. // *Trans. Faraday Soc.* – 1968. – Vol. 64, part 1. – P. 13–18.
 64. *Мелихов, Э. Я.* Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства порошкообразных CdS и CdSe / Э. Я. Мелихов и др. // *Изв. СО АН СССР. Сер. Неорг. материалы*, 1982. – Т. 18, № 6. – С. 363–365.
 65. *Кировская, И. А.* Получение и химический состав поверхности твердых раствора системы ZnTe–CdTe / И. А. Кировская, Ю. А. Мурашко // *Омский научный вестник.* – 2003. – № 4 (25). – С. 79–81.
 66. *Кировская, И. А.* Масс-спектрометрические исследования поверхности компонентов системы ZnTe–CdTe / И. А. Кировская, Ю. А. Мурашко // *Матер. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока».* – Новосибирск: изд-во Ин-та катализа СО РАН, 2004. – Т. 1. – С. 44–45.
 67. *Кировская, И. А.* Кинетика термодесорбции воды с поверхности компонентов системы ZnTe–CdTe / И. А. Кировская, Ю. А. Мурашко // *Омский научный вестник.* – 2004. – № 1 (26). – С. 62–65.
 68. *Кировская, И. А.* ИК-спектроскопические исследования поверхности компонентов системы ZnTe–CdTe / И. А. Кировская, Ю. А. Мурашко // *Омский научный вестник.* – 2004. – № 1 (26). – С. 66–68.
 69. *Кировская, И. А.* Анализ состава и структуры поверхности полупроводников A^2B^6 / И. А. Кировская, С. Н. Трунов // *Тр. Междунар. симп. по адсорбции и хроматографии макромолекул.* – М.: ПАИМС, 1994. – С. 96–100.
 70. *Даньшина, В. В.* О механизме взаимодействия водорода с поверхностью соединений типа $A^{IV}B^{IV}$ / В. В. Даньшина, И. А. Кировская // *Журн. физ. химии.* – 1988. – Т. 62, № 3. – С. 1646.
 71. *Kirovskaya, I. A.* Acid-base properties of the surface of InSb–CdTe solid solutions / I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova / *J. of Physica Chemistri*, 2005. – Vol. 79, N 4. – P. 649–651.

72. *Kirovskaya, I. A.* The acid-base and catalytic properties of the surface of ZnSe–CdSe solid solutions / I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova / J. of Physica Chemistri. – 2002. – Vol. 76, N 4. – P. 580–584.
73. *Кировская, И. А.* Закономерности в изменении кислотно-основных свойств поверхности оксидов и халькогенидов – аналогов ZnB^6 , CdB^6 / И. А. Кировская, Е. В. Миронова и др. // Динамика систем, механизмов и машин. – 2014. – № 3. – С. 285–288.
74. *Кировская, И. А.* Получение и исследование материалов на основе полупроводников A^3B^3 , A^2B^6 / И. А. Кировская // Омский научный вестник. – 2002. – № 19. – С. 74–76.
75. *Кировская, И. А.* Кислотно-основное состояние поверхности компонентов полупроводниковой системы ZnSe–CdS, экспонированных в различных средах / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, О. В. Ушаков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 1. – С. 87–92.
76. *Кировская, И. А.* Параллели и взаимосвязанные закономерности в изменении объемных и поверхностных свойств систем $\text{CdB}^{\text{VI}}\text{--CdTe}$ / И. А. Кировская, П. Е. Нор, Т. Л. Букашкина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 2.
77. *Аброяно, И. А.* Влияние адсорбции на фотопроводность германия. Детектирование молекулярных пучков / И. А. Аброяно, В. С. Беляков // Физическая электроника. Труды ЛГИС. М.; Л.: Энергия. – № 277. – С. 140–142.
78. *Бражников, В. В.* Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии / В. В. Бражников. – М.: Наука, 1974. – 223 с.
79. *Котелков, В. Н.* Влияние газовой среды на электропроводность ряда окисных полупроводников и некоторые возможности использования полупроводниковых пленок в качестве датчиков для анализа газов и измерения вакуума / В. Н. Котелков // Физика полупроводников и полупроводниковая электроника / под ред. З. И. Кирьяшкиной. – Саратов: Изд-во СарГУ. – 1968. – Вып. 1. – С. 167–178.
80. *Литовченко, В. П.* Управление электрическими характеристиками поверхности с помощью адсорбции молекул. Стабильность поверхностных параметров и медленная релаксация / В. П. Литовченко // Полупроводниковая техника и микроэлектроника / под ред. С. В. Свечникова. – Киев: Наук. думка. – 1972. – Вып. 9. – С. 92–126.
81. *Лившиц, А. И.* Исследование динамических характеристик полупроводниковых детекторов активных частиц / А. И. Лившиц, Э. Е. Гутман и др. // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53, вып. 3. – С. 774–777.
82. *Мясников, И. А.* Полупроводниковые детекторы активных частиц в физико-химических исследованиях / И. А. Мясников // ЖВХО. – 1975. – Т. 20, № 1. – С. 19–32.

83. *Моррисон, С.* Электрофизические свойства Si и Ge / С. Моррисон. – М.: Сов. радио, 1956. – 244 с.
84. *Мясников, И. А.* Молекулярная газовая динамика / И. А. Мясников, С. А. Завьялов и др. – Новосибирск, 1980. – С. 1322–1277.
85. *Поспелова, И. Н.* Полупроводниковые детекторы на атомы водорода и другие активные частицы / И. Н. Поспелова, И. А. Мясников // Завод. лаб. – 1971. – Т. 37, № 10. – С. 1202–1205.
86. Развитие общей неорганической и аналитической химии в СССР: Сб. статей / под ред. Н. А. Жаворонкова. – М.: Наука, 1967. – 323 с.
87. *Сергеев, В.* История с полупроводником и кружкой пива / В. Сергеев // Химия и жизнь. – 1974. – № 10. – С. 27–29.
88. *Тульчинский, Б. С.* Датчик влажности на основе пористой полупроводниковой пленки / Б. С. Тульчинский, В. Д. Юрасов // ПТЭ. – 1961. – № 2. – С. 183–184.
89. *Цивенко, В. И.* Хемосорбция атомов азота на окисных полупроводниках / В. И. Цивенко, И. А. Мясников и др. // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17, вып. 2. – С. 454–458.
90. *Seiyama, Tetsturo.* New detector for gaseous components use in semiconductive thin films / Seiyama Tetsturo, Akio Kato, Kiyoshi, Fusllshi E. Manasnoru Na-gatani // Analitic Chem. – 1962. – Vol. 34, N 11. – P. 1502–1503.
91. *Stetter I. R.* A surface chemical view of gas detetion / I. R. Stetter // J. Colloid and Interface Sci. – 1978. – Vol. 65, N 3. – P. 432–443.
92. Арсенид галлия. Получение, свойства и применение / под ред. Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследова. – М.: Наука, 1973. – 471 с.
93. *Катлер, М.* Жидкие полупроводники / М. Катлер. – М.: Мир, 1980. – 256 с.
94. *Полупроводниковые соединения A^3B^5* / под ред. Р. Виллардсона и Х. Геринга. – М.: Металлургия, 1967. – 727 с.
95. Травление полупроводников // Сб. статей / Пер. с англ. С. Н. Горина. – М.: Мир, 1965. – 328 с.
96. Физико-химические свойства полупроводников: справочник. – М.: Наука, 1979. – 220 с.
97. Физические величины: справочник. – М: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
98. *Агейкин, В. С., Птушинский Ю. Г.* Адсорбция окиси углерода на поверхности монокристалла вольфрама, частично заполненной кислородом. Грани (100) и (113) / В. С. Агейкин, Ю. Г. Птушинский // ФТТ. – 1970. – Т. 12, вып. 5. – С. 1573–1574.
99. *Корнеева, И. В., Новоселова А. В.* О термическом разложении селенидов и селенатов цинка и кадмия / И. В. Корнеева, А. В. Новоселова // ЖНХ. – 1959. – Т. 4, вып. 10. – С. 2220–2227.

100. Устинов, Ю. К. Совместная адсорбция водорода и оксида углерода на вольфраме / Ю. К. Устинов // ФТТ. – 1971. – Т. 13, вып. 2. – С. 558–561.
101. Миркин, С. Е. Справочник по рентгеноструктурному анализу / С. Е. Миркин. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. – 863 с.
102. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 107 с.
103. Смыслов, Е. Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов / Е. Ф. Смыслов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72, № 5. – С. 33–35.
104. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Кн. 1/ Дж. Гоулдстейн, Д. Дхой, Э. Лившин и др. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.
105. Левшин, Л. В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия / Л. В. Левшин, А. И. Салецкий. – М.: МГУ, 1994. – 320 с.
106. Косяченко, А. А. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ / А. А. Косяченко, В. М. Склярчук, О. В. Склярчук // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 10. – С. 1323–1331.
107. Кировская, И. А. Новые материалы на основе систем ZnS–CdS / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, В. Е. Леонов, А. А. Григан // Россия молодая. Передовые материалы в промышленность. – 2015. – № 2. – С. 164–168.
108. Кировская, И. А. Прогнозы поведения поверхности твердых растворов алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская // ЖФХ. – 1985. – Т. 59, № 1. – С. 194–196.
109. Кировская, И. А. Объемные и поверхностные свойства полупроводников системы ZnTe–ZnS / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Б. А. Косарев // ЖФХ. – 2016. – Т. 90, № 10. – С. 194–196.
110. Кларк, Э. Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхардт. – М.: Техносфера, 2007. – 375 с.
111. Крешков, А. П. Кислотно-основное титрование в неводных растворах / А. П. Крешков, Н. А. Казарян. – М.: Химия, 1967. – 192 с.
112. Sobolev, V. V. Optical spectra of six silicon phases / V. V. Sobolev, S. V. Shushkov // Semiconductors. – 2011. – V. 45, N 10. – P. 1247–1250.
113. Кировская, И. А. Закономерности в изменении объемных и поверхностных физико-химических свойств компонентов системы ZnTe–CdSe / И. А. Кировская, М. В. Васина, К. В. Дзюба, М. Е. Шалаева // Динамика систем, механизмов и машин. – 2014. – № 3. – С. 279–285.

114. *Майдановская, Л. Г.* О водородном показателе изоэлектрического состояния амфотерных катализаторов / Л. Г. Майдановская // Каталитические реакции в жидкой фазе. – Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1963. – С. 212–217.
115. *Кировская, И. А.* Кислотно-основные свойства поверхности системы GaAs–ZnSe / И. А. Кировская, А. В. Юрьева, И. В. Данова // Физико-химия поверхности / ТГУ. – Томск, 1979. – С. 46–50.
116. *Nakomoto, K.* IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakomoto. – New York: Wiley, 1978. – 448 p.
117. *Утюж, А. Н.* Влияние примеси бора на спектры комбинационного рассеяния света синтетических алмазов / А. Н. Утюж, Ю. А. Тимофеев, А. В. Рахманина // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40, № 9. – С. 1062–1067.
118. *Вавилов, В. С.* Действие излучений на полупроводники / В. С. Вавилов, Н. П. Кекелидзе. – М.: Наука, 1998. – 192 с.
119. *Саката, Т.* Фотосинтез и фотокатализ на полупроводниковых порошках / Т. Саката, Т. Каваи // Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. – М.: Мир, 1986. – С. 361–388.
120. *Пак, В. Н.* Фотокаталитическое окисление фенола в водных дисперсиях сульфида кадмия, закрепленного на кремнеземных носителях / В. Н. Пак, С. Харанги // ЖФХ. – 1996. – Т. 70, № 9. – С. 1696–1701.
121. Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела / под ред. Б. Серафина. Пер. с англ. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
122. *Сущинский, М. М.* Комбинационное рассеяние света. Строение вещества / М. М. Сущинский. – М.: Наука, 1981. – 183 с.
123. *Калинкин, И. П.* Эпитаксиальные пленки соединений A^2B^6 / И. П. Калинин, В. Б. Алесковский, А. В. Симашкевич. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. – 312 с.
124. *Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник.* – М.: Наука, 1978. – 197 с.
125. *Хейкер, Д. М.* Рентгеновская дифрактометрия / Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. – 380 с.
126. *Кировская, И. А.* Кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов InSb–CdTe / И. А. Кировская, Е. В. Миронова // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 4. – С. 755–758.
127. *Волькенштейн, Ф. Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф. Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
128. *Кировская И. А.* Оптические свойства твердых растворов на основе халькогенидов A^IVS , A^IVTe / И. А. Кировская, П. Е. Нор, И. Ю. Нагибина, Е. О. Карпова // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, № 3. – С. 323–328.

129. *Келсалл, Р.* Научные основы нанотехнологий и новые приборы. Учебник-монография: пер. с англ. / Р. Келсалл, А. Хэмли, М. Георган (ред.). – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 528 с.
130. *Кировская, И. А.* Адсорбционные свойства полупроводников системы ZnSe–CdTe / И. А. Кировская, С. О. Подгорный // Мат. III Всерос. науч.-техн. конф. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность», 2010. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – Кн. 1. – С. 326–331.
131. *Рапопорт, Ф. М.* Лабораторные методы получения чистых газов / Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская. – М: Госхимиздат, 1963. – 300 с.
132. *Рогинский, С. З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях / С. З. Рогинский. – М.: Изд-во АН СССР, 1948. – 643 с.
133. *Кировская, И. А.* Адсорбционная активность и селективность поверхности полупроводников системы InP–CdS по отношению к микропримесям токсичных соединений. / И. А. Кировская, О. Т. Тимошенко, Е. Г. Шубенкова // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 4. – С. 747–753.
134. *Кировская, И. А.* Возможные пути регулирования свойств поверхности алмазоподобных полупроводников и некоторые аспекты их практической реализации / И. А. Кировская // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 147–152.
135. *Давыдов, А. А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности оксидов / А. А. Давыдов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 245 с.
136. *Касьян, В. А.* Тонкие пленки антимионда индия. Получение, свойства, применение / В. А. Касьян, П. И. Кутруш, Ю. А. Никольский, Ф. И. Пасечник. – Кишинев: Штиинца, 1989. – 162 с.
137. *Мухамедзянов, Х. Н.* Получение наноструктурированных высокофункциональных пленок селенида свинца / Х. Н. Мухамедзянов, М. П. Миронов, С. И. Ягодин, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков // Цветные металлы. – 2009. – № 12. – С. 57–60.
138. *Иванов, П. Н.* Роль размерного эффекта при осаждении пленок твердых растворов системы PbS–CdS гидрохимическим методом / П. Н. Иванов, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 11. – С. 1292–1296.
139. *Рыжонков, Д. И.* Наноматериалы: учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
140. *Колесников, И. М.* Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников. – М.: Техника, 2004. – 399 с.
141. *Морозов, И. В.* Физико-химические свойства и каталитическая активность окисления СО Mn-содержащих оксидов со структурой шпинели

- ли, полученных с использованием нитрата аммония / И. В. Морозов, Р. А. Любушкин, А. А. Федорова и др. // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 40–44.
142. Кировская, И. А. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие / И. А. Кировская. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006. – 207 с.
143. Патент № 2191625. Хромсодержащий катализатор и способ его получения / Т. В. Мулина, В. А. Любушкин, В. А. Чумаченко, М. Г. Макаренко. – 2002.
144. Руднев, В. С. Сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности композиции NiO-CuO-TiO_2 на титане и $\text{NiO-CuO-Al}_2\text{O}_3$ на алюминии / В. С. Руднев, Л. М. Тырина, А. Ю. Устинов и др. // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 2. – С. 281–287.
145. Кировская, И. А. Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности системы InSb-ZnSe / И. А. Кировская, О. П. Азарова // Журн. физ. хим. – 2003. – Т. 77, № 9. – С. 1663–1667.
146. Кировская, И. А. Химическое состояние поверхности компонентов системы ZnSe-CdSe / И. А. Кировская, Е. М. Буданова // ЖФХ. – 2001. – Т. 75, № 10. – С. 1840–1845.
147. Кировская, И. А. Кислотно-основные и каталитические свойства поверхности твердых растворов ZnSe-CdSe / И. А. Кировская, Е. М. Буданова // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 4. – С. 667–671.
148. Кировская, И. А. Адсорбционные свойства компонентов системы ZnSe-CdSe / И. А. Кировская, Е. М. Буданова // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 7. – С. 1246–1254.
149. Кировская, И. А. Получение и свойства твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ / И. А. Кировская, Е. М. Буданова // Неорганич. матер. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 913–916.
150. Кировская, И. А. Кислотно-основное и химическое состояние поверхности InP , CdS , подвергнутой различным воздействиям / И. А. Кировская, О. Т. Тимошенко, П. Е. Нор // Матер. V Меж. науч.-техн. конф. «Динамика систем, механизмов и машин». – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. – Кн. 3. – С. 40–42.
151. Кировская, И. А. Новые катализаторы и адсорбенты на основе полупроводниковой системы InSb-CdTe / И. А. Кировская // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 627–636.
152. Кировская, И. А. Адсорбция газов на поверхности твердых растворов и бинарных соединений системы GaSb-ZnTe / И. А. Кировская, Л. В. Новгородцева, М. В. Васина // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 9. – С. 1719–1723.
153. Создание и физико-химические исследования новых алмазоподобных полупроводниковых материалов для сенсоров-датчиков экологического мониторинга

- гического и медицинского назначения: отчет о НИР (промежут.) / ОмГТУ: рук-ль И. А. Кировская. – Омск, 2016. – 37 с. – Исполн.: Е. В. Миронова, П. Е. Нор и [др.] – ГР 114110640016.
154. *Кировская, И. А.* Кислотно-основное состояние и адсорбционная активность (по отношению к NH_3) поверхности бинарных компонентов системы $\text{InP}-\text{CdS}$ / И. А. Кировская, О. Т. Тимошенко // ДАН ВШ РФ. – 2006. – № 1 (6). – С. 69–73.
 155. *Кировская, И. А.* Новый способ оценки чувствительности первичных преобразователей сенсоров-датчиков / И. А. Кировская, А. Е. Земцов, О. Т. Тимошенко и др. // Матер. Всерос. науч.-техн. конф. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность». – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2008. – Кн. 2. – С. 228–234.
 156. *Марков, В. Ф.* Тонкопленочные химические сенсоры на основе $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ для определения в воздушной среде содержания NO_2 , NO и CO / В. Ф. Марков, Т. В. Виноградова, И. В. Зарубин, Л. Н. Маскаева // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 410–414.
 157. *Исаев, Л.* Газоанализаторы для контроля атмосферного воздуха и промышленных выбросов / Л. Исаев, В. Челибанов // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2008. – № 1. – С. 34–39.
 158. *Марков, В. Ф.* Полупроводниковый чувствительный элемент для селективного детектора оксидов азота и способ его получения / В. Ф. Марков, Ю. С. Поликарпова, М. П. Миронов, Л. Н. Маскаева и др. – патент на изобретение RUS 2305830 – 03.05.2006.
 159. *Гайдук, Ю. С.* Газовые сенсоры на основе смеси оксидов индия и галлия / Ю. С. Гайдук, М. С. Охманюк, А. А. Савицкий, И. А. Таратын // Аналитическая химия. Оборудование лабораторий. – 2006. – № 8. – С. 8–12.
 160. *Кировская, И. А.* Получение, структурные исследования и аттестация новых адсорбентов $(\text{CdS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ / И. А. Кировская, П. Е. Нор, Е. Н. Еремин и др. // Омский научный вестник. – 2012. – № 1 (107). – С. 39–42.
 161. *Литтл, Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
 162. *Накамото, К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
 163. *Кировская, И. А.* Физико-химические свойства поверхности теллурида кадмия / И. А. Кировская // ЖФХ. – 2003. – Т. 77, № 9. – С. 1663–1667.
 164. *Гросс, Е. Ф.* Экситоны в полупроводниковых кристаллах / Е. Ф. Гросс // УФН. – 1962. – Т. 63. – С. 575–601.
 165. *Бонч-Бруевич, В. Л.* Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – М.: Наука, 1990. – 129 с.

166. Кировская, И. А. Структура, химическое и кислотно-основное состояние поверхности твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb–CdS / И. А. Кировская, Т. Н. Филатова // Журн. физической химии. – 2012. – Т. 86, № 3. – С. 503–507.
167. Kirovskaya, I. A. Bulk physicochemical properties of solid solutions and binary components of the InSb–CdS system / I. A. Kirovskaya, N. Filatova // J. Phys. Chem. – 2012. – Vol. 86, N 2. – P. 325.
168. Kirovskaya, I. A. Adsorption properties of CdS–CdTe system semiconductors / I. A. Kirovskaya, P. E. Nor // J. Phys. Chem. – 2013. – Vol. 87, N 12. – P. 2077.
169. Брунауэр, С. Теории Ленгмюра и Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). Межфазная граница газ – твердое тело / С. Брунауэр / под ред. Э. Флада. – М.: Мир, 1970. – 77 с.
170. Кировская, И. А. Физико-химия поверхности твердого тела. Адсорбция / И. А. Кировская. – Омск: ОмПИ, 1982. – 32 с.
171. Кировская, И. А. Кислотно-основное состояние поверхности полупроводников CdS–CdTe / И. А. Кировская, П. Е. Нор // Журн. физич. хим. – 2013. – Т. 87, № 11. – С. 1904.
172. Кировская, И. А. Кислотно-основные и оптические свойства бинарных и тройных компонентов системы CdS–CdTe / И. А. Кировская, П. Е. Нор, Г. В. Ладуренко // Динамика систем, механизмов и машин, 2012. – № 3. – С. 180–185.
173. Кировская, И. А. Поверхностные свойства полупроводниковых аналогов CdV^{VI} и их твердых растворов замещения / И. А. Кировская, П. Е. Нор, Т. Л. Букашкина, Е. В. Миронова // Журн. физич. хим. – 2016. – Т. 90, № 3. – С. 331–338.
174. Кировская, И. А. Электрофизические исследования адсорбционной чувствительности нанопленок теллурида кадмия / И. А. Кировская, А. А. Ратушный, С. О. Подгорный // Динамика систем, механизмов и машин. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. – Т. 3. – С. 190.
175. Кировская, И. А. Оптические, электрофизические и люминесцентные свойства полупроводниковых материалов на основе системы CdS–CdTe / И. А. Кировская и др. // Омский научный вестник. – 2015. – № 140. – С. 236–238.
176. Киселев, В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев. – М.: Наука, 1970. – 399 с.
177. Кировская, И. А. / И. А. Кировская, А. Е. Земцов, О. Т. Тимошенко и др. // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2008. – Кн. 2. – С. 228.
178. Кировская, И. А. Сравнительные адсорбционные и каталитические свойства компонентов системы CdSe–CdTe в реакции окисления ок-

- сида углерода (II) / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Т. Л. Букашкина // Динамика систем, механизмов и машин. – 2014. – № 3. – С. 270–275.
179. *Кировская, И. А.* Поверхностно-активные и электрофизические свойства полупроводников системы CdTe–CdSe / И. А. Кировская, Т. Л. Букашкина, Р. В. Эккерт // Динамика систем, механизмов и машин. – 2017. – Т. 5, № 2. – С. 21–23.
180. *Кировская, И. А.* Совместная и последовательная адсорбция смесей газов на алмазоподобных соединениях / И. А. Кировская // Динамика систем, механизмов и машин. – 2014. – Т. 5, № 2. – С. 243–248.
181. *Кировская, И. А.* Каталитические свойства системы InSb–CdTe в гидрировании оксида углерода / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Т. Л. Рудько // Журн. физич. хим. – 2007. – Т. 81, № 8. – С. 1385–1388.
182. *Кировская, И. А.* Обезвреживание угарного газа на новых, низкотемпературных катализаторах / И. А. Кировская и др. // Матер. Всерос. науч.-техн. конф. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленности». – 2009. – № 2. – С. 228–234.
183. *Мулина, Т. В.* Хромосодержащий катализатор и способ его получения / Т. В. Мулина, В. А. Любушкин, В. А. Чумаченко, М. Г. Макаренко // Патент № 2191625 РФ; опубликован 27.10.2002.
184. *Проблемы теории и практики в области катализа* / под ред. В. А. Ройтера. – Киев: Наук. думка, 1973. – 364 с.
185. *Роев, Л. М.* Хемосорбционные формы окиси углерода и водорода на окислах металлов различной стехиометрии и их роль в реакции гидрирования / Л. М. Роев, Г. М. Козуб // Журн. физ. химии. – 1983. – Т. 57, № 3. – С. 529–541.
186. *Козуб, Г. М.* Механизмы гидрирования СО на никель-хромовом и цинк-хромовом катализаторах / Г. М. Козуб, М. Г. Руссов // Катализ и катализаторы. – Киев: Наук. думка, 1965. – С. 81–94.
187. Патент № 02188790. Способ получения метанола / В. Н. Писаренко, Д. А. Абаскулиев, О. Л. Косунов. – 2002.
188. Патент № 02185240. Катализатор для гидрирования органических соединений, для метанирования СО, СО₂ и других процессов и способ его получения / Н. В. Кладова, Т. В. Борисова, А. В. Качин, М. Г. Макаренко. – 2002.
189. *Кировская, И. А.* Механизмы атомно-молекулярных взаимодействий на поверхности твердых растворов CdTe_xS_{1-x} / И. А. Кировская, П. Е. Нор, А. А. Ратушный // Омский научный вестник. – 2015. – № 140. – С. 230–235.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЯХ – СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $A^{II}B^{VI}$	7
1.1. Классификация полупроводников	—
1.2. Отличительные особенности полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$	8
1.2.1. Основные объемные свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$	—
1.2.2. Основные поверхностные свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$	12
Глава II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $ZnS-A^{I}B^{VI}$	30
2.1. Система $ZnS-CdS$	—
2.1.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы $ZnS-CdS$	—
2.1.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы $ZnS-CdS$	37
2.2. Система $ZnS-CdSe$	46
2.2.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы $ZnS-CdSe$	—
2.2.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы $ZnS-CdSe$	52
2.3. Система $ZnS-ZnTe$	54
2.3.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы $ZnS-ZnTe$	—
2.3.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы $ZnS-ZnTe$	59
Глава III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $CdS-ZnB^{VI}$	65
3.1. Система $CdS-ZnSe$	—
3.1.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы $CdS-ZnSe$	—
3.1.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы $CdS-ZnSe$	72

3.2. Система CdS–ZnTe	81
3.2.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdS–ZnTe	–
3.2.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdS–ZnTe	88
Глава IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ CdTe–ZnV ^{VI}	
4.1. Система CdTe–ZnS	–
4.1.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–ZnS	–
4.1.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–ZnS	108
4.2. Система CdTe–ZnSe	117
4.2.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–ZnSe	–
4.2.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–ZnSe	121
4.3. Система CdTe–ZnTe	144
4.3.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–ZnTe	–
4.3.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–ZnTe	147
Глава V. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ CdTe–CdV ^{VI}	
5.1. Система CdTe–CdS	–
5.1.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–CdS	–
5.1.2. Поверхностные свойства твердых растворов системы CdTe–CdS	179
5.2. Система CdTe–CdSe	203
5.2.1. Получение, аттестация, объемные физико-химические свойства твердых растворов системы CdTe–CdSe	–
5.2.2. Поверхностные свойств твердых растворов системы CdTe–CdSe	213
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	247
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	251

Научное издание

**Кировская Ираида Алексеевна
Нор Полина Евгеньевна
Миронова Елена Валерьевна
Кировская Татьяна Александровна**

**АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ
ТИПА $A^{IV}V^{VI}-A^{IV}V^{VI}$ – МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО
ГАЗОВОГО АНАЛИЗА**

Редактор *Н.А. Лившиц*
Художественный редактор *О.М. Вараксина*
Корректор *Н.В. Счастлива*
Художник *В.Ю. Антонов*
Оригинал-макет *Т.Р. Пантюхиной*

Подписано к печати 29.10.2018. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 16,0. Тираж 500 экз. Заказ № 269.

Издательство СО РАН
630090, Новосибирск, Морской просп., 2
E-mail: psb@sibran.ru
тел. (383) 330-80-50
Отпечатано в Издательстве СО РАН
Интернет-магазин Издательства СО РАН
<http://www.sibran.ru>