

*Теория и методы изучения и охраны окружающей среды***ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
АДСОРБЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ  
И СЕЛЕКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ  
КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ InSb-CdTe**

Кировская И.А., Миронова Е.В., Быкова Е.И.

*Омский государственный технический**университет**Омск, Россия*

Работа посвящена исследованию адсорбционных и электронных свойств поверхности твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb-CdTe, их селективному изменению при воздействиях различных сред.

Исследуемые образцы – пленки InSb, CdTe и их твердых растворов получали дискретным термическим напылением в вакууме ( $T_{\text{конд.}} = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах исходного материала [1,2]. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих температуру плавления InSb – легкоплавкого компонента [3]. Состав полученных твердых растворов определялся пределами взаимной растворимости бинарных компонентов (до 6 мол. % InSb в CdTe и до 5 мол. % CdTe в InSb). Методы определения толщины, структуры пленок, исследования адсорбции, изменения электропроводности, получения адсорбатов описаны в [2, 4, 5].

Об образовании в системе InSb-CdTe твердых растворов замещения свидетельствуют результаты рентгенографических, термографических, ИК- спектроскопических, электрофизических исследований [6].

*Адсорбционные свойства компонентов системы InSb-CdTe* наиболее подробно изучены по отношению к диоксиду азота, как наиболее активному в выбранной серии газов.

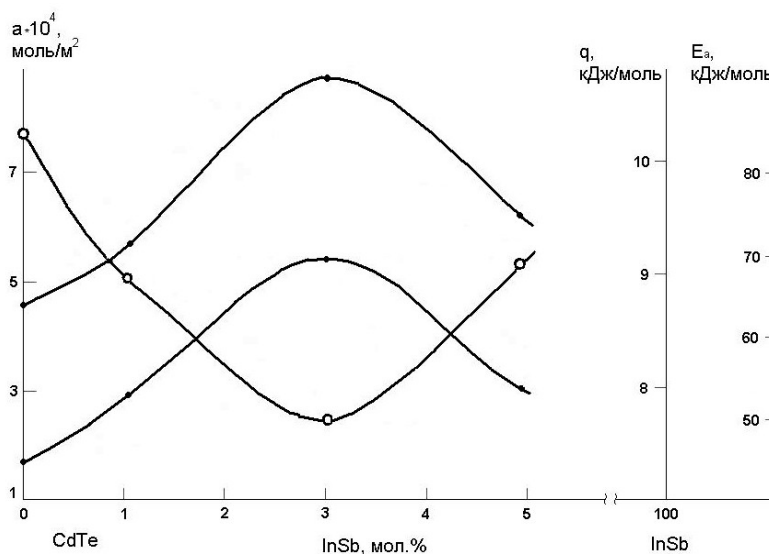
Величины адсорбции  $\text{NO}_2$  на всех компонентах системы укладываются в пределе  $\alpha \cdot 10^{-4} - \alpha \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^2$ . Опытные зависимости адсорбции имеют сходный характер для всех компонентов и свидетельствуют о протекании при температурах ниже 273 К физической, а при более высоких – химической активированной адсорбции. Такое заключение подтверждают результаты термодинамического и кинетического анализов: теплоты адсорбции и средние значения энергии активации, рассчитанные описанными в [2,4] способами, составляют соответственно 6,1-13,4 и 43-86 кДж/моль.

Наблюдаемое падение теплоты и рост энергии активации адсорбции с заполнением поверхности, как и спрямляемость кинетических изотерм в логарифмических координатах, указывают на неоднородный характер поверхности и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Об этом же говорят и результаты ранее выполненных исследований кислотно-основных свойств поверхности данных адсорбентов [7].

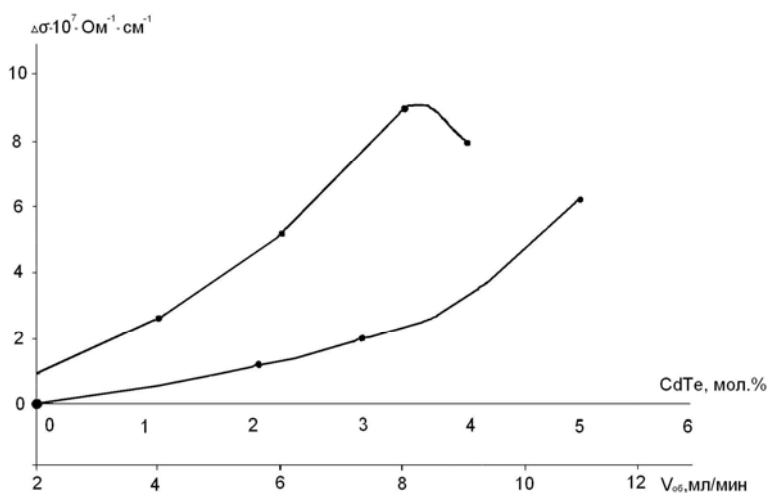
С учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов и электронного строения молекул  $\text{NO}_2$  высказано предположение о донорно-акцепторном механизме адсорбции  $\text{NO}_2$  (по аналогии с адсорбцией  $\text{CO}_2$  [8]), протекающей с преимущественным участием поверхностных атомов А (с более выраженными металлическими свойствами) и вакансий атомов В при донорной функции молекул адсорбата ( $\text{NO}_2$ ). Такую функцию молекул адсорбата подтверждает отмеченный рост электропроводности ( $\sigma$ ) в условиях адсорбции  $\text{NO}_2$ .

При сопоставлении бинарных и четверных компонентов (твердых растворов) системы InSb-CdTe как адсорбентов по отношению к  $\text{NO}_2$  обнаружены сходство в их поведении и специфические особенности твердых растворов. *На специфические особенности* твердых растворов указывают наличие экстремумов на диаграммах «адсорбционная характеристика – состав» (рис. 1). Найденный с помощью этих диаграмм *наиболее активный по отношению к  $\text{NO}_2$  компонент системы* – твердый раствор  $(\text{InSb})_{0,03} (\text{CdTe})_{0,97}$  – *предложен в качестве материала для сенсора-датчика* на микропримеси  $\text{NO}_2$ . *В связи с этим были проведены исследования* изменения его электропроводности, наряду с остальными компонентами системы, под влиянием как  $\text{NO}_2$ , так и, с целью выяснения селективности, смесей  $\text{NO}_2$  с другими газами.

Как показали данные исследования, при комнатной температуре антимонид индия практически не чувствителен к  $\text{NO}_2$ . С увеличением содержания в системе InSb-CdTe теллурида кадмия чувствительность к  $\text{NO}_2$  возрастает и становится наибольшей у твердого раствора  $(\text{InSb})_{0,95} (\text{CdTe})_{0,05}$  (рис. 2). При повышении температуры возрастает чувствительность к  $\text{NO}_2$  всех компонентов системы, но особенно заметно – твердого раствора  $(\text{InSb})_{0,95} (\text{CdTe})_{0,05}$ . Влияет на чувствительность (величину сигнала на  $\text{NO}_2$ ) и объемная скорость ( $V_{06}$ ) газа-носителя (аргона). Наиболее оптимальной для твердого раствора  $(\text{InSb})_{0,95} (\text{CdTe})_{0,05}$  оказалась  $V_{06} = 8 \text{ мл/мин}$  (рис. 2).



**Рис. 1.** Зависимости величин адсорбции (1), энергии активации (2) и теплоты (3) адсорбции от состава системы InSb-CdTe при  $P_H = 8 \text{ Па}$  и  $T = 300$  (1, 3) и  $300\text{--}358 \text{ К}$  (2)



**Рис. 2.** Зависимости изменения удельной электропроводности тонких пленок компонентов системы InSb-CdTe от состава (при содержании  $\text{NO}_2$  в пробе 10 мкг,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , объемной скорости газа-носителя 8 мл/мин) и тонкой пленки твердого раствора  $(\text{InSb})_{0.95}(\text{CdTe})_{0.05}$  от объемной скорости газа-носителя ( $V_{об}$ ).

Поскольку твердый раствор  $(\text{InSb})_{0.95}(\text{CdTe})_{0.05}$  рекомендован в качестве материала для сенсора-датчика на микропримеси  $\text{NO}_2$ , важно было оценить время восстановления исходного значения его удельной электропроводности (время релаксации) после контакта с определяемым газом ( $\text{NO}_2$ ) и селективность к этому газу в присутствии других газов (в данном случае  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ). Время релаксации в среде аргона, в зависимости от концентрации  $\text{NO}_2$  и температуры, составляет 2–7 мин, заметно уменьшаясь с повышением температуры.

Наибольшую селективность к оксиду азота твердый раствор  $(\text{InSb})_{0.95}(\text{CdTe})_{0.05}$  проявляет при комнатной температуре: присутствие в пробе  $\text{CO}$  и  $\text{SO}_2$  (с превышением над содержанием  $\text{NO}_2$

в 4 раза) практически не влияет на величину сигнала на  $\text{NO}_2$ . С повышением температуры до  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  величина сигнала на  $\text{NO}_2$  незначительно уменьшается и обнаруживается некоторая чувствительность к  $\text{CO}$  и  $\text{SO}_2$ .

Таким образом, получены твердые растворы системы InSb-CdTe (в форме порошков и пленок), которые аттестованы с привлечением рентгенографического, термографического, ИК-спектроскопического и электрофизического методов. Изучены их адсорбционные и электронные (изменение удельной электропроводности) свойства при контакте с  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2 + \text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2 + \text{CO}$ , наряду с бинарными компонентами (InSb, CdTe). Установлены механизмы и закономерности в изменении этих свойств. Найден адсорбент

(твердый раствор состава  $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ ), обладающий наибольшей поверхностной (адсорбционной и электронной) чувствительностью и селективностью по отношению к  $\text{NO}_2$  уже при комнатной температуре, что позволило рекомендовать его в качестве материала для соответствующего сенсора-датчика.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Тонкие пленки антимонида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. -162 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. -186 с.
3. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. -160 с.
4. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
5. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. Синтез и оптическое поглощение твердых растворов систем  $\text{InSb-A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  // Неорганические материалы, 2002. Т. 38, № 2. С. 667-671.
6. Кировская И.А., Миронова Е.В. Синтез и свойства новых материалов – твердых растворов  $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$  // Доклады АН ВШ РФ, 2007. № 1(8). С. 1-10.
7. Кировская И.А., Миронова Е.В. Кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов  $\text{InSb-CdTe}$  // Журн. физ. химии, 2005. Т. 79. № 4. С. 755-758.
8. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001.- 175 с.

#### КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{InSb-ZnTe}$

Кировская И.А., Шубенкова Е.Г.  
Омский государственный технический  
университет  
Омск, Россия

В работе анализируются результаты исследования кислотно-основного состояния поверхности твердых растворов  $(\text{InSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ , в сравнении с бинарными компонентами  $(\text{InSb}, \text{ZnTe})$ .

Объектами исследований являлись порошки и пленки  $\text{InSb}$ ,  $\text{ZnTe}$  и их твердых растворов, содержащих до 20 мол. %  $\text{ZnTe}$ . Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих температуру плавления легкоплавкого компонента ( $\text{InSb}$ ) [1], пленки твердых растворов и бинарных компонентов – дискретным термическим напылением в вакууме ( $T_{\text{конд.}} = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ) на различные подложки (стекло, монокристаллы  $\text{KBr}$ , электродные площадки пьезокварцевых резонаторов)

с последующим отжигом в парах сырьевого материала в отработанном режиме [2,3].

Аттестацию твердых растворов, определение толщины, структуры пленок, изменения электропроводности осуществляли в основном теми же методами, что и в [4,5]. Кислотно-основное состояние (параллельно также химический состав) поверхности изучали методами гидрוליтической адсорбции, механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии, лазерной масс-спектрометрии [4,5].

Результаты рентгенографических, ИК- и КР-спектроскопических, электрофизических исследований, позволившие получить новую информацию о физико-химических свойствах системы  $\text{InSb-ZnTe}$ , в свою очередь, свидетельствуют об образовании в ней (при указанных составах) твердых растворов замещения.

Так, по результатам рентгенографических исследований лент на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе; зависимости значений параметра решетки ( $a$ ), межплоскостного расстояния ( $d_{hkl}$ ), рентгеновской плотности ( $\rho_r$ ) от состава близки к линейным. Обращает также на себя внимание отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, и размытости основных линий. Это говорит о полном завершении синтеза твердых растворов, а положение и распределение по интенсивности основных линий – об обладании всеми компонентами системы  $(\text{InSb}, \text{ZnTe}, (\text{InSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x})$  кубической структурой сфалерита.

Найденные на основе ИК-спектроскопических исследований (по пересечению касательной к краю поглощения с осью  $h\nu$  [6]) величины оптической ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) в ряду  $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05} \rightarrow (\text{InSb})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$  составляют соответственно 0,21; 0,28; 0,37 эВ, то есть с составом изменяются практически линейно. Нарастанию ширины запрещенной зоны с увеличением в системе  $\text{InSb-ZnTe}$  содержания  $\text{ZnTe}$  отвечает плавное уменьшение удельной электропроводности, что является следствием попарного замещения атомов с образованием нейтральных катион-анионных (донорно-акцепторных), равномерно распределенных комплексов [1], иначе – твердых растворов замещения.

При анализе спектров комбинационного рассеяния компонентов системы  $\text{InSb-ZnTe}$  выявлено изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с увеличением содержания  $\text{ZnTe}$ , что является следствием изменения координационного окружения атомов исходных бинарных компонентов, ширины запрещенной зоны и согласуется с выше сказанным.