

Таким образом, открываются возможности оценки чувствительности поверхности адсорбентов-полупроводников к выбранным газам по результатам определения  $pH_{\text{изо}}$  и других кислотно-основных характеристик поверхности и целесообразности их использования в полупроводниковом газовом анализе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 166 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2000. –175 с.
3. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. –300 с.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
5. Кировская И.А., Земцов А.Е. Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности компонентов системы GaAs-CdS // ЖФХ, 2007. Т. 81, № 1. С. 101-106.
6. Кировская И.А., Тимошенко О.Т. Кислотно-основное состояние и адсорбционная активность (по отношению к  $NH_3$ ) поверхности бинарных компонентов системы InP-CdS // ДАН ВШ РФ. 2006, № 1(6). С. 69-73.
7. Кировская И.А., Земцов А.Е. Адсорбционные свойства системы GaAs-CdS // ЖФХ, 2007. Т. 81. № 4. С. 757-761.

Работа представлена на VIII научную международную конференцию «Современные наукоемкие технологии», Хургада (Египет), 22-29 февраля 2008 г. Поступила в редакцию 18.12.2008.

#### НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ТИПА $A^{III}B^V$ - $A^{II}B^{VI}$ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АНАЛИЗА

Кировская И.А., Тимошенко О.Т., Филатова Т.Н., Дубина О.Н., Шеденко А.В., Касатова И.Ю., Чалова А.Л.

*Омский государственный технический университет  
Омск, Россия*

Возрастающий уровень требований к эффективности контроля окружающей среды, сертификации продуктов питания и потребительских товаров, необходимость в быстром обнаружении взрывчатых веществ и наркотических препаратов ставит перед аналитиками задачу разработки методов оценки обобщенных качественных и количественных показателей анализируемых объектов, обычно представляющих собой сложные системы из большого числа компонентов [1]. Здесь весьма перспективным является метод оперативной диагностики и контроля, базирующийся на системе полупроводниковых сенсоров-

датчиков [2]. Создание последних предусматривает получение новых материалов, изучение их кислотно-основной, адсорбционно-зарядовой чувствительности к детектируемым частицам, кинетических особенностей формирования соответствующих сенсорных откликов.

По сравнению с достаточно хорошо изученными оксидами, особого внимания заслуживают соединения  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$  и более сложные системы на их основе, представители которых уже зарекомендовали себя в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров [2]. В работе анализируются результаты получения и исследования в указанном плане новых полупроводниковых систем – твердых растворов GaAs-CdSe, GaSb-CdTe, InSb-CdSe, InSb-CdS, InP-CdS при сравнении с бинарными соединениями и расширении арсенала тестовых адсорбатов. В качестве таковых были взяты кислород, оксид и диоксид углерода, диоксид азота, аммиак, ацетон и др., молекулы которых отличаются значениями донорных и акцепторных чисел, дипольного момента и общей поляризуемостью.

Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [3], пленки – дискретным 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 сырьевого материала [4]. Кислотно-основные свойства поверхности изучали методами гидролитической адсорбции, механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии (спектрофотометр Specord IR-75), лазерной масс-спектрометрии (лазерный энергомасс-спектрометр ЭМАЛ-2) [5]. Адсорбционные измерения осуществляли методом пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность  $1,23 \cdot 10^{-11} \text{ г/(см}^2 \text{ Гц)}$ ) в интервалах температур 253-393 К и давлений 1-11 Па [2].

Определены сила, природа, концентрация кислотных центров, изменение последней при экспонировании в газах и изменении состава систем. Сделано предварительное заключение о поведении их поверхностей по отношению к выбранным адсорбатам.

Величины адсорбции изученных газов составляют  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>. На основе кривых температурной зависимости адсорбции  $\alpha_p = f(T)$ , термодинамических и кинетических характеристик установлены области обратимой химической адсорбции, т.е. области воспроизводимой работы адсорбентов как первичных преобразователей сенсоров-датчиков. С помощью построенных диаграмм состояния «величина адсорбции – состав», «кислотно-основная характеристика – состав» (рис. 1, 2) удалось выявить адсорбенты, наиболее избирательно чувствительные по отношению к определенному газу.

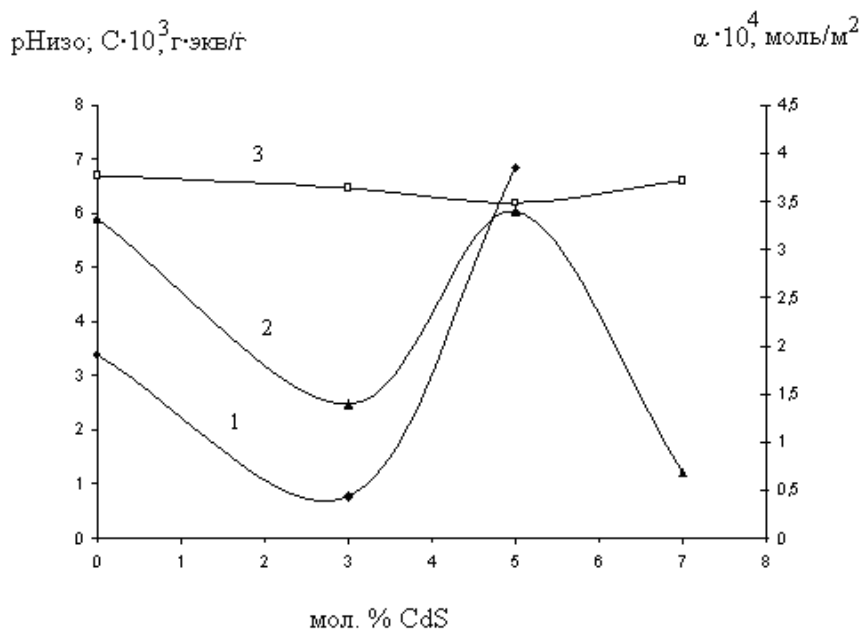


Рис. 1. Зависимости величин адсорбции СО (1), концентрации кислотных центров (2), значений рН-изоэлектрического состояния (3) поверхности от состава системы

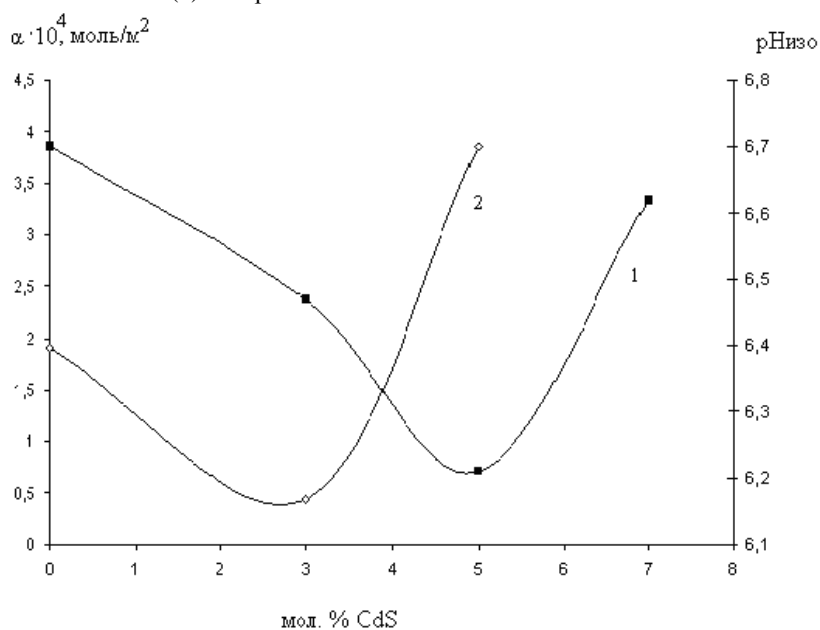


Рис. 2. Зависимости значений рН-изоэлектрического состояния поверхности (1), величин адсорбции СО при  $P_n = 19,93 \text{ Па}$ ,  $T = 323 \text{ К}$  (2) от состава системы

Так, по отношению к аммиаку и ацетону ими оказались твердые растворы  $(\text{GaSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ , по отношению к оксиду и диоксиду углерода – GaAs и InP соответственно, к диоксиду азота – InSb, к кислороду – CdS. Проведена также работа по обеспечению одновременного контроля формы импульса адсорбата и сигнала сенсора-датчика.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Каттрал Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. –144 с.

2. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: ОмГТУ, 2001.–175 с.

3. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: ТГУ, 1984. –160 с.

4. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. Синтез и оптическое поглощение твердых растворов систем InSb- $A^{IV}B^{VI}$  // Неорган. материалы, 2002. Т. 38, № 2. С. 135-138.

5. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химиче-

ский состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. – 300 с.

Работа представлена на VIII научную международную конференцию «Современные наукоемкие технологии», Хургада (Египет), 22-29 февраля 2008 г. Поступила в редакцию 18.12.2008.

### Химические науки

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОЙ СИСТЕМЫ GaSb-ZnTe С ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ

Кировская И.А., Новгородцева Л.В., Васина М.В.  
Омский государственный технический университет  
Омск, Россия

К началу настоящей работы система GaSb-ZnTe не была получена. Соответственно ее объемные и, тем более, поверхностные свойства не изучались. Интерес к таким сложным системам на основе алмазоподобных полупроводников связан с возможностью создания новых материалов современной техники, в том числе, нанотехники, сенсорной электроники, а также новых адсорбентов и катализаторов [1-3]. Здесь необходимы сведения об адсорбционных и других физико-химических свойствах поверхности полупроводников.

В работе речь пойдет о получении твердых растворов замещения  $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ , их сравнительном (с бинарными полупроводниками GaSb, ZnTe) изучении адсорбционных свойств и применении для изготовления сенсоров-датчиков экологического назначения. Отсюда и выбранные адсорбаты ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ), интересные не только как отличающиеся по электронной природе, но и как компоненты окружающей и технологических сред.

Адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания [2] (чувствительность  $1,23 \cdot 10^{-11}$  г/(см<sup>2</sup>Гц), интервал температур 252 – 393 К и давлений 1,1 – 10,7 Па).

Адсорбенты представляя собой пленки ( $d = 0,18 - 0,22$  мкм) GaSb, ZnTe и твердых растворов  $(\text{GaSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$  ( $x = 5, 10, 15, 90, 95$  мол % GaSb), полученных дискретным термическим напылением в вакууме ( $T_{\text{конд}} = 298$  К,  $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$  Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов (АТ-среза, собственная частота колебаний 4,5 МГц) с последующим отжигом в парах исходного материала при соответствующих режимах [2,4]. На этих же образцах одновременно исследовали изменения электропроводности и соответственно заряжения поверхности под влиянием адсорбированных газов. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих температуру плавления легкоплавкого соединения (GaSb) [1]. Их состав определялся пределами взаимной растворимости GaSb и ZnTe. Идентификацию твердых

растворов осуществляли по результатам рентгенографического анализа, измерения электропроводности (четырёхзондовым методом Ван-дер-Пау) и определения рН-изоэлектрического состояния поверхности (методом гидролитической адсорбции).

Адсорбаты получали по известным методикам [5].

**Величины адсорбции** изученных газов на всех компонентах системы GaSb-ZnTe составляют  $\alpha \cdot 10^{-4} - \alpha \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>2</sup>.

Опытные зависимости адсорбции  $\alpha_p = f(T)$ ,  $\alpha_T = f(P)$ ,  $\alpha_T = f(t)$  данного газа на всех компонентах системы GaSb-ZnTe имеют сходный характер. Они свидетельствуют о росте величины адсорбции с температурой, т.е. о ее преимущественно химической активированной природе, начиная с 313, 323-343, 363 К соответственно для аммиака, оксида углерода и кислорода. В системе  $\text{NH}_3 - (\text{GaSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$  необратимая химическая адсорбция при  $T = 383$  К переходит в обратимую.

Преимущественно химическую активированную природу адсорбции газов в заданных температурных условиях подтверждают результаты анализа равновесных и кинетических изотерм, расчетов энергии активации ( $E_a$ ) и термодинамических характеристик адсорбции ( $q_a$ ,  $\Delta S_a$ ).

**Равновесные изотермы адсорбции** описываются в основном уравнением Лэнгмюра (частично, в области средних давлений – Фрейндлиха), **кинетические изотермы адсорбции** – уравнением Рогинского-Зельдовича-Еловича [6]. Выполнение последнего позволило использовать созданный С.З.Рогинским для неоднородных поверхностей метод «контролирующей полосы» и вытекающее из него уравнение [7]

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

( $t_0$  – 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) для нахождения средних значений **энергии активации адсорбции** при различных заполнениях поверхности (величинах адсорбции  $\alpha$ ).

**Теплоты адсорбции** определяли по уравнению Клапейрона-Клаузиуса для нисходящих участков кривых  $\alpha_p = f(T)$ , из температурных зависимостей адсорбционных коэффициентов и по уравнению, предложенному в [6], для всего исследованного интервала температур. Там же описан способ расчета изменения энтропии адсорбции.