

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.

Порядок величин  $E_a$ ,  $q_a$  (с поправкой на возможные заниженные значения теплот химической адсорбции на алмазоподобных полупроводниках [8]) (таблица) подтверждает химическую природу адсорбционного взаимодействия  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $O_2$  с поверхностью компонентов системы GaSb-ZnTe. В согласии с ними находятся и отрицательные величины изменений энтропии адсорбции (таблица), обусловленные, скорее всего, частичным или полным торможением вращательных и поступательных степеней свободы адсорбированных молекул и соответственно образованием относительно прочных связей [2, 6].

Отмечаемые рост энергии активации и уменьшение теплоты адсорбции с ростом степени заполнения поверхности указывают на 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 поверхности данных адсорбентов [9]. Выполненные с использованием методов ИК-спектроскопии, определения pH-изоэлектрического состояния, мехнохимии, кон-

дуктометрического титрования они указали на наличие на поверхности, по крайней мере, трех типов кислотных центров, ответственными за которые, как и на других алмазоподобных полупроводниках [10], должны выступать координационно-ненасыщенные атомы с окружающими их вакансионными дефектами (льюисовские центры) и адсорбированные молекулы  $H_2O$ , группы OH (бренстедовские центры).

На основе анализа полученных результатов с учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов и электронного строения молекул адсорбатов можно утверждать, что адсорбция  $NH_3$ ,  $CO$ , по аналогии с адсорбцией  $CO_2$  [2, 8], 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. О преимущественно донорном действии молекул  $NH_3$  и  $CO$  свидетельствуют результаты измерения электропроводности ( $\sigma$ ) [11]: в условиях химической адсорбции  $NH_3$  и  $CO$   $\sigma$  растет.

**Таблица 1.** Величины энергии активации ( $E_a$ ) и термодинамических характеристик ( $q_a$ ,  $\Delta S_a$ ) адсорбции газов на компонентах системы GaSb–ZnTe в интервалах температур 313 - 393 К и величин адсорбции  $(1,3 - 5,8) \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup>

Компонент системы GaSb–ZnTe	$E_a$ , кДж/моль	$q_a$ , кДж/моль	$-\Delta S_a$ , Дж/(моль·К)
Аммиак			
<b>GaSb</b>	53,3 - 80,8	2,8 - 15,9	48,9 - 65,6
(GaSb) <sub>0,95</sub> - (ZnTe) <sub>0,05</sub>	34,9 - 66,5	4,2 - 17,6	45,8 - 61,9
(GaSb) <sub>0,90</sub> - (ZnTe) <sub>0,10</sub>	50,7 - 67,1	3,4 - 16,1	47,3 - 64,5
(GaSb) <sub>0,15</sub> - (ZnTe) <sub>0,85</sub>	56,8 - 88,6	2,7 - 9,8	51,5 - 66,3
<b>ZnTe</b>	81,7 - 95,5	1,9 - 7,6	58,8 - 69,2
Оксид углерода (II)			
<b>GaSb</b>	61,1 - 109,4	1,1 - 10,9	53,8 - 73,3
(GaSb) <sub>0,95</sub> - (ZnTe) <sub>0,05</sub>	57,4 - 91,6	2,1 - 11,5	52,6 - 65,9
(GaSb) <sub>0,90</sub> - (ZnTe) <sub>0,10</sub>	59,1 - 81,2	3,9 - 13,3	48,1 - 62,6
(GaSb) <sub>0,15</sub> - (ZnTe) <sub>0,85</sub>	52,9 - 62,1	6,7 - 15,1	38,9 - 58,7
<b>ZnTe</b>	91,1 - 96,5	4,4 - 12,8	49,5 - 64,7
Кислород			
<b>GaSb</b>	85,4 - 103,4	0,4 - 7,2	62,4 - 73,6
(GaSb) <sub>0,95</sub> - (ZnTe) <sub>0,05</sub>	73,7 - 96,6	0,5 - 8,1	58,6 - 68,1
(GaSb) <sub>0,90</sub> - (ZnTe) <sub>0,10</sub>	60,5 - 95,1	0,6 - 10,2	54,2 - 65,6
(GaSb) <sub>0,15</sub> - (ZnTe) <sub>0,85</sub>	87,8 - 106,1	0,3 - 8,5	59,9 - 68,9
<b>ZnTe</b>	96,2 - 112,6	0,3 - 5,3	66,7 - 74,7

При различной координационной ненасыщенности поверхностных атомов (тем более в многокомпонентных системах) возможно образование нескольких донорно-акцепторных связей, отличающихся степенью делокализации электронов и прочностью, что согласуется с наличием на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования исследуемых адсорбентов трех пиков.

Механизм адсорбции кислорода аналогичен предложенному в [8].

При сопоставлении бинарных соединений и твердых растворов системы GaSb-ZnTe как адсорбентов по отношению к изученным газам ( $NH_3$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ) установлены сходство и различие в их поведении. Отражением специфических особенностей твердых растворов, как многокомпонентных систем, является наличие экстремумов на диаграммах «адсорбционная характеристика – состав». Как следует из этих диаграмм, максимумам адсорбционной активности отвечают максимумы теплот и минимумы энергий ак-

тивации адсорбции  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ , приходящиеся на твердые растворы, содержащие соответственно 95, 15, 90 мол. % GaSb.

Отклонения от линейных зависимостей «адсорбционная характеристика – состав», согласно [1], могут быть связаны с наибольшими дефектностью структуры, координационной ненасыщенностью поверхностных атомов и, тем самым, возникновением наибольшего количества активных центров. Отмеченные явления, в свою очередь, есть следствие изменения степени упорядоченности и дефектности структуры исходных бинарных соединений под влиянием атомов-заместителей при образовании твердых растворов [1].

Использование диаграмм «адсорбционная характеристика – состав» позволило найти наиболее активные по отношению к  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  компоненты системы – твердые растворы  $(\text{GaSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$ ,  $(\text{GaSb})_{0,15}(\text{ZnTe})_{0,85}$ ,  $(\text{GaSb})_{0,90}(\text{ZnTe})_{0,10}$  соответственно, на основе которых созданы сенсоры-датчики на микропримеси указанных газов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. – 160 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. – 175 с.
3. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. – 272 с.
4. Тонкие пленки антимиона индия. Получение, свойства, применение / В.А. Касьян,

П.И. Кетруш, Ю.А. Никольский, Ф.И. Пасечник. Кишинев: Штиинца, 1989. – 162 с.

5. Раппопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.

6. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ТГУ, 1995. – 300 с.

7. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. Москва: Изд-во АН СССР, 1948. – 643 с.

8. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. – 186 с.

9. Кировская И.А., Новгородцева Л.В. Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности системы GaSb-ZnTe // Доклады АН ВШ РФ, 2006. № 2(7). С. 1-8.

10. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ТГУ, 1988. – 220 с.

11. Кировская И.А., Шубенкова Е.Г., Новгородцева Л.В. Перспективы использования полупроводниковых систем GaSb-ZnTe, InSb-ZnTe для анализа газовых сред // Материалы IV Всероссийской школы-семинара «Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2004». Томск, 2004. С. 226-227.

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

#### Экологические технологии

### СЕЛЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ $\text{NO}_2$ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ СИСТЕМЫ InSb-CdTe

Кировская И.А., Букашкина Т.Л., Быкова Е.И., Миронова Е.В., Подгорный С.О., Кубрина И.А.  
Омский государственный технический университет  
Омск, Россия

В настоящее время большое внимание уделяется созданию сенсоров-датчиков для экологического контроля окружающей среды. Здесь серьезной проблемой является их низкая селективность. При разработке газоанализаторов особое внимание обращают на себя чувствительные элементы из полупроводниковых материалов. Наиболее перспективными в этом плане являются новые системы – твердые растворы на основе бинарных соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  [1].

Данная работа направлена на исследования таких систем с целью поиска новых материалов, обладающих высокой чувствительностью и селективностью по отношению к оксиду азота (IV)

– токсичному компоненту технологических газовых выбросов.

Определение чувствительности и селективности к  $\text{NO}_2$  осуществляли в реакторе, через который пропускали ток аргона. В него с помощью дозатора вводили пробу, содержащую  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  или их смесь.

В качестве основного параметра для оценки чувствительности поверхности к определенному содержанию газа было выбрано изменение удельной электропроводности.

Проведенные исследования показали: в ряду  $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_{0,97}(\text{CdTe})_{0,03} \rightarrow (\text{InSb})_{0,93}(\text{CdTe})_{0,05}$  наиболее чувствительным к присутствию  $\text{NO}_2$  является твердый раствор  $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ , который к тому же проявляет и высокую селективность по отношению к данному газу (табл. 1). С повышением температуры чувствительность всех образцов к  $\text{NO}_2$  возрастает. При этом наблюдается значительное изменение удельной электропроводности образцов в присутствии  $\text{SO}_2$  (33 % от сигнала на  $\text{NO}_2$ ) и  $\text{CO}$  (16 % от сигнала на  $\text{NO}_2$ ) при содержании данных газов, сопоставимом с содержанием  $\text{NO}_2$ .