

УДК 541.183:621.315.392.4

ВЛИЯНИЕ ИЗОКАТИОННЫХ АНАЛОГОВ CdB^{VI} НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{ZnS}-\text{CdB}^{\text{VI}}$

© 2020 г. И. А. Кировская^а, *, Е. В. Миронова^а, А. А. Григан^а, А. О. Мурашова^а

^аОмский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия

*E-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 20.02.2019 г.

Принята к публикации 20.02.2019 г.

С использованием разработанной методики получены твердые растворы на основе систем $\text{ZnS}-\text{CdB}^{\text{VI}}$ ($B = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), аттестованные как твердые растворы замещения со структурами сфалерита и вюрцита. Комплексно изучены объемные (кристаллохимические, структурные, электрофизические) и поверхностные (химический состав поверхности, кислотно-основные) свойства, определены природа, сила, концентрация активных (кислотных) центров, что обогатило сведения об алмазоподобных полупроводниках. Установлены закономерности изменения объемных и поверхностных свойств в зависимости от составов систем, расширяющие и облегчающие возможности поиска новых материалов для современной, в частности, сенсорной техники. Высказаны прогнозы относительно поиска новых материалов на основе изученных систем, даны практические рекомендации для изготовления датчиков.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, кислотно-основные свойства, взаимосвязь поверхностных и объемных физико-химических свойств, закономерности, прогнозы, датчики.

DOI: 10.31857/S1028096020010082

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена получению и исследованию объемных и поверхностных свойств многокомпонентных алмазоподобных полупроводников — твердых растворов систем $\text{ZnS}-\text{CdS}$, $\text{ZnS}-\text{CdSe}$, $\text{ZnS}-\text{CdTe}$. Исходя из уникальных свойств исходных бинарных соединений (электрофизических, оптических, оптоэлектрических), такие объекты должны быть перспективными материалами современной техники, в том числе нано-, сенсорной техники [1].

Для реализации таких возможностей необходимы, наряду с разработкой методик получения, знания объемных и особенно поверхностных свойств, установление закономерностей изменения свойств в зависимости от состава твердых растворов и характеристик бинарных компонентов. Это, несомненно, обеспечит прогнозируемый и потому менее затратный путь поиска новых материалов, а также расширит возможности их практического использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые объекты представляли собой порошки ($S_{\text{уд}} = 0.405-0.91 \text{ м}^2/\text{г}$) ZnS , CdS , CdSe , CdTe и твердых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ [2] ($x =$

$= 80, 38, 22, 6 \text{ мол. \%}$); $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($23, 39 \text{ мол. \%}$); $(\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 2, 3, 96, 97 \text{ мол. \%}$). Твердые растворы получали по разработанным методикам, базирующимся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений в областях их взаимной растворимости, с использованием специальной программы температурного нагрева [3]. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографических исследований, используемых затем для аттестации и определения структуры твердых растворов. Косвенно образование твердых растворов подтверждали данными УФ-, ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Advance D8 фирмы BRUKER AXS ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.154056 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$) по методике съемок в области дальних углов [4, 5] с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе. Для расшифровки полученных рентгенограмм и уточнения параметров решеток использовали базы данных ICDDIPDF-2 и программы TOPAZ 3.0 (Bruker) соответственно.

УФ-спектроскопические исследования выполняли на спектрофотометрах UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отра-

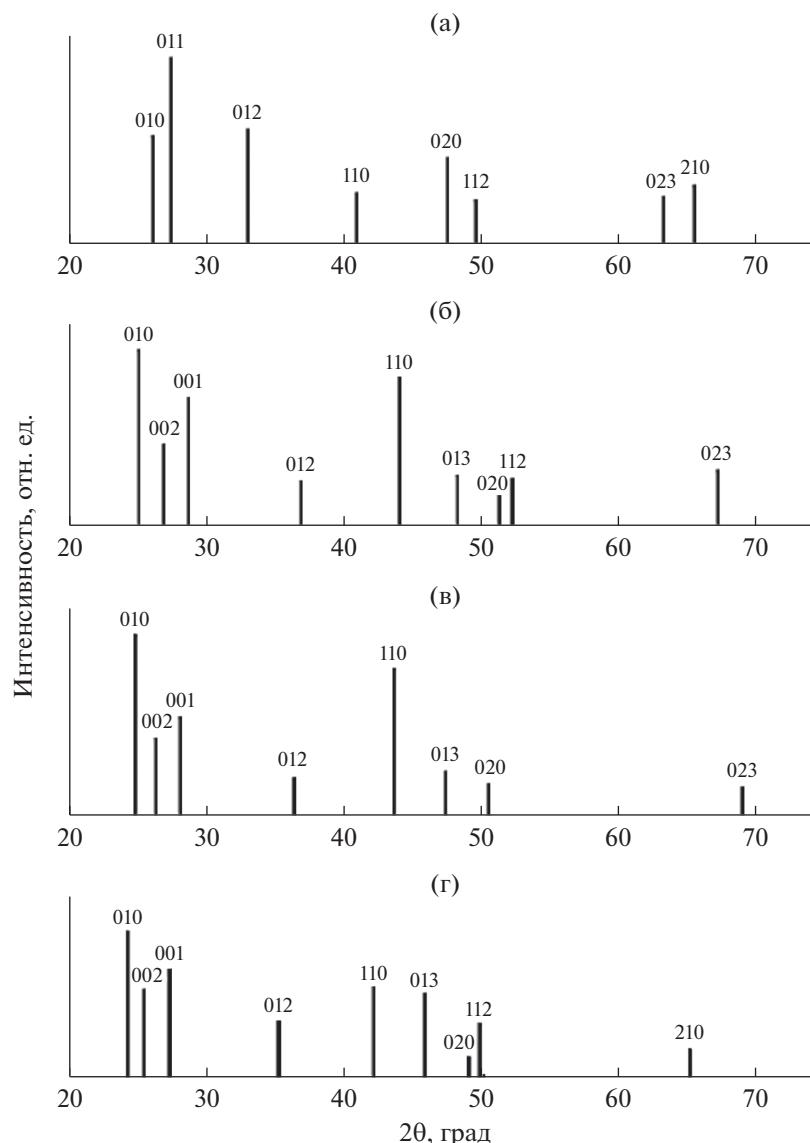


Рис. 1. Дифрактограммы компонентов системы ZnS–CdSe: а – ZnS; б – $(\text{ZnS})_{0.39}(\text{CdSe})_{0.61}$; в – $(\text{ZnS})_{0.23}(\text{CdSe})_{0.77}$; г – CdSe.

жения ISR-240A и SPECORD-40 в диапазоне 190–900 нм [6], ИК-спектроскопические – на фурье-спектрофотометре Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО [1], электронно-микроскопические – в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JCM-5700, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [7].

Поверхностные свойства (кислотно-основные) исследовали методами гидролитической адсорбции (определения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности $\text{pH}_{\text{изо}}$), механохимии, неводного кондуктометрического титрования и ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения [8–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют об образовании в системах ZnS–CdS, ZnS–CdSe, ZnS–CdTe (при заданных составах) твердых растворов замещения: на дифрактограммах наблюдается сдвиг линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий бинарных компонентов при их постоянном числе (рис. 1); концентрационные зависимости параметров a , c кристаллических решеток, межплоскостных расстояний d_{hkl} , а в системе ZnS–CdSe и плотности ρ_r преимущественно подчиняются закону Вегарда (рис. 2). Имеющие место отклонения от закона Вегарда концентрационных зависимостей ρ_r в системах ZnS–CdS, ZnS–CdTe допустимы в силу сложных внутренних процессов,

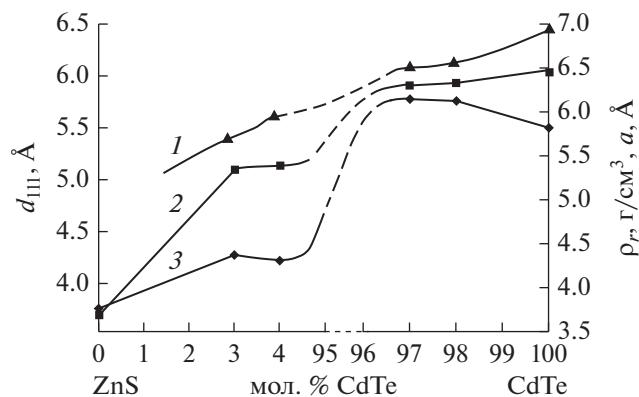


Рис. 2. Зависимости от состава значений параметра a (1), межплоскостного расстояния d_{111} (2) и рентгеновской плотности ρ_r (3) кристаллических решеток компонентов системы ZnS–CdTe.

сопровождающих образование твердых растворов. Об этом неоднократно было сказано ранее (например, [3]).

Дополнительно на образование твердых растворов замещения в изучаемых системах указали результаты УФ-, ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований. С увеличением содержания ZnS в системах наблюдается смещение относительного положения основного пика в УФ-спектрах и изменение его интенсивности (рис. 3), смещение ИК-полос, отвечающих валентным колебаниям молекулярно-адсорбированного CO_2 и структурных гидроксильных групп (рис. 4), закономерно изменяются также ширина запрещенной зоны (ΔE), рассчитанная по УФ-спектрам ([6], рис. 3, 5), среднее число доминирующих частиц ($n_{\text{ср}}$), определенное по РЭМ-изображениям (рис. 6).

Согласно положению и распределению интенсивностей основных линий на дифрактограммах (рис. 1), компоненты систем ZnS–CdS, ZnS–CdSe имеют преимущественно гексагональную структуру вюрцита, компоненты системы ZnS–CdTe – преимущественно кубическую структуру сфалерита.

Комплексное исследование поверхностных (кисотно-основных) свойств позволило оценить силу, концентрацию, природу активных центров исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей. По силе кислотных центров поверхности компонентов систем ZnS–CdS, ZnS–CdSe, ZnS–CdTe следует отнести к слабокислым: значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ изменяются в общем пределах 6.29–6.86. Это позволяет говорить о некотором превалировании кислотных центров Льюиса и об ожидаемой повышенной адсорбционной активности по отношению к основным газам.

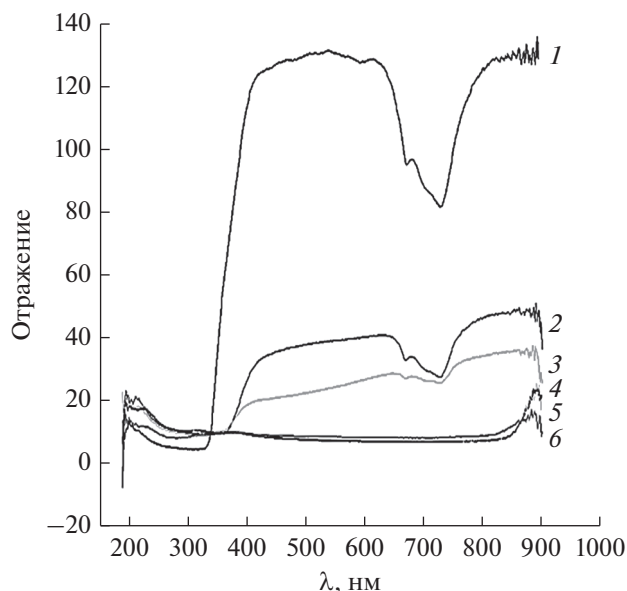


Рис. 3. УФ-спектры отражения компонентов системы ZnS–CdTe: 1 – ZnS; 2 – $(\text{ZnS})_{0.97}(\text{CdTe})_{0.03}$; 3 – $(\text{ZnS})_{0.96}(\text{CdTe})_{0.04}$; 4 – $(\text{ZnS})_{0.93}(\text{CdTe})_{0.07}$; 5 – $(\text{ZnS})_{0.92}(\text{CdTe})_{0.08}$; 6 – CdTe.

Для выяснения природы кислотных центров целесообразно обратиться к результатам неводного кондуктометрического титрования и механохимических исследований. Наличие на кривых неводного кондуктометрического титрования нескольких пиков (рис. 7) позволяет говорить об ответственности за кислотно-основное состояние поверхностей компонентов систем как центров Льюиса, так и центров Бренстеда, в роли которых выступают, соответственно, координационно-ненасыщенные атомы и адсорбированные молекулы воды, группы OH^- . Подтверждением могут служить такие факты, как наблюдаемое при диспергировании в воде крупнодисперсных порошков компонентов подкисление (уменьшение $\text{pH}_{\text{изо}}$) и подщелачивание (увеличение $\text{pH}_{\text{изо}}$), наличие в ИК-спектрах водных суспензий компонентов полос ионов S^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , имеющих поверхностное происхождение [3, 9], а также наличие в ИК-спектрах исходных поверхностей и тем более в условиях адсорбции полос донорно-акцепторных связей $\text{H}_2\text{O}^{+\sigma}-\text{Me}^{-\sigma}$, $\text{CO}_2^{+\sigma}-\text{Me}^{-\sigma}$, образованных с участием координационно-ненасыщенных атомов (рис. 4) [3, 11].

Участие координационно-ненасыщенных атомов как активных (кислотных) центров в образовании донорно-акцепторных связей указанного типа и повышенную активность поверхностей компонентов систем по отношению к основным газам подтверждает, наряду с ИК-спектрами, и характер воздействия основного газа (NH_3 , в от-

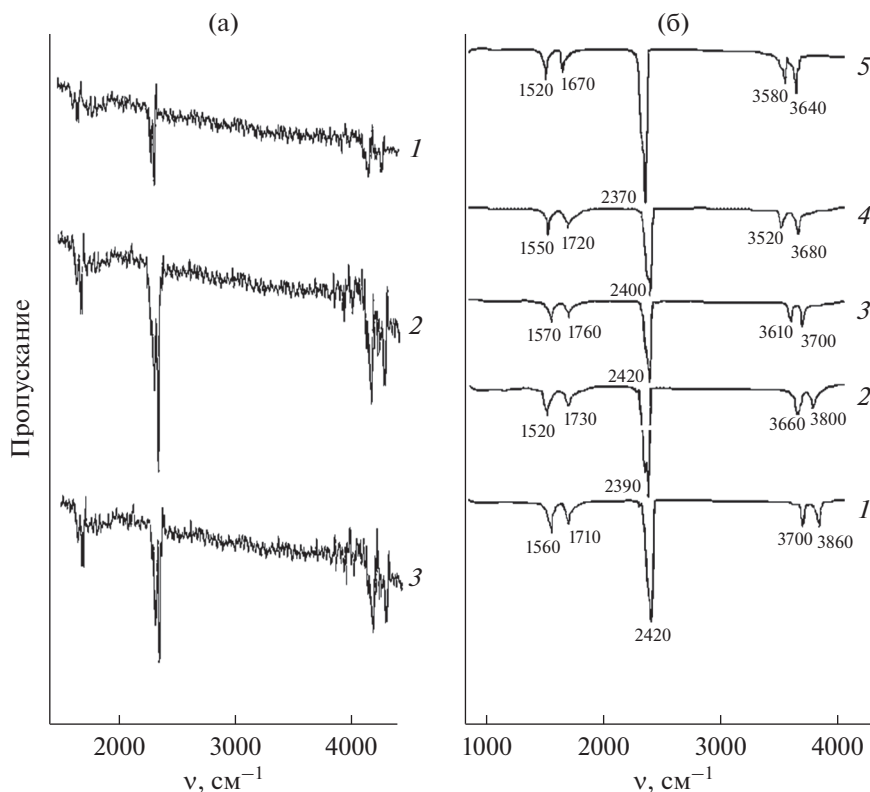


Рис. 4. ИК-спектры поверхностей компонентов систем: а – ZnS–CdSe (1 – ZnS, 2 – $(\text{ZnS})_{0.39}(\text{CdSe})_{0.61}$, 3 – CdSe); б – ZnS–CdTe (1 – $(\text{ZnS})_{0.97}(\text{CdTe})_{0.03}$; 2 – $(\text{ZnS})_{0.96}(\text{CdTe})_{0.04}$; 3 – $(\text{ZnS})_{0.03}(\text{CdTe})_{0.97}$; 4 – $(\text{ZnS})_{0.02}(\text{CdTe})_{0.98}$; 5 – CdTe).

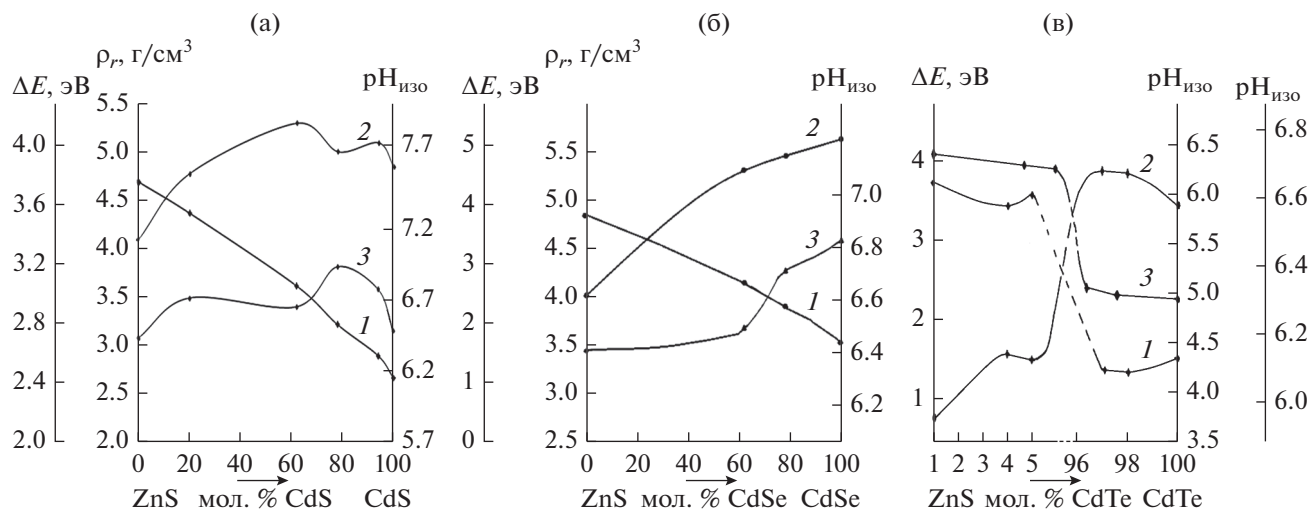


Рис. 5. Зависимости от состава компонентов систем ZnS–CdS (а), ZnS–CdSe (б), ZnS–CdTe (в) ширины запрещенной зоны ΔE (1), рентгеновской плотности ρ_r (2), pH изоэлектрического состояния поверхности (3).

личие от кислотного CO) на $\text{pH}_{\text{изо}}$ (наблюдается рост) (рис. 8).

Особого внимания заслуживает влияние второго бинарного компонента $\text{Cd}B^{\text{VI}}$ ($B = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в системах ZnS– $\text{Cd}B^{\text{VI}}$ на особенности образующихся твердых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{Cd}B^{\text{VI}})_{1-x}$. Здесь

логично проследить за “поведением” с изменением составов систем основных объемных (ΔE , ρ_r) и поверхностных ($\text{pH}_{\text{изо}}$) свойств (рис. 5). Наблюдается преимущественно плавное изменение ширины запрещенной зоны ΔE (уменьшение) во всех системах, плотности ρ_r (рост), $\text{pH}_{\text{изо}}$ (рост и

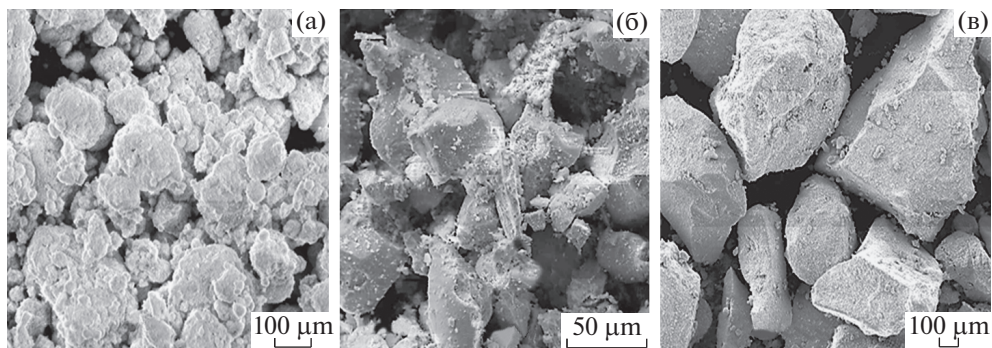


Рис. 6. РЭМ-изображения в режиме фазового контраста порошков: ZnS (а); $(\text{ZnS})_{0.22}(\text{CdS})_{0.78}$ (б); CdS (в).

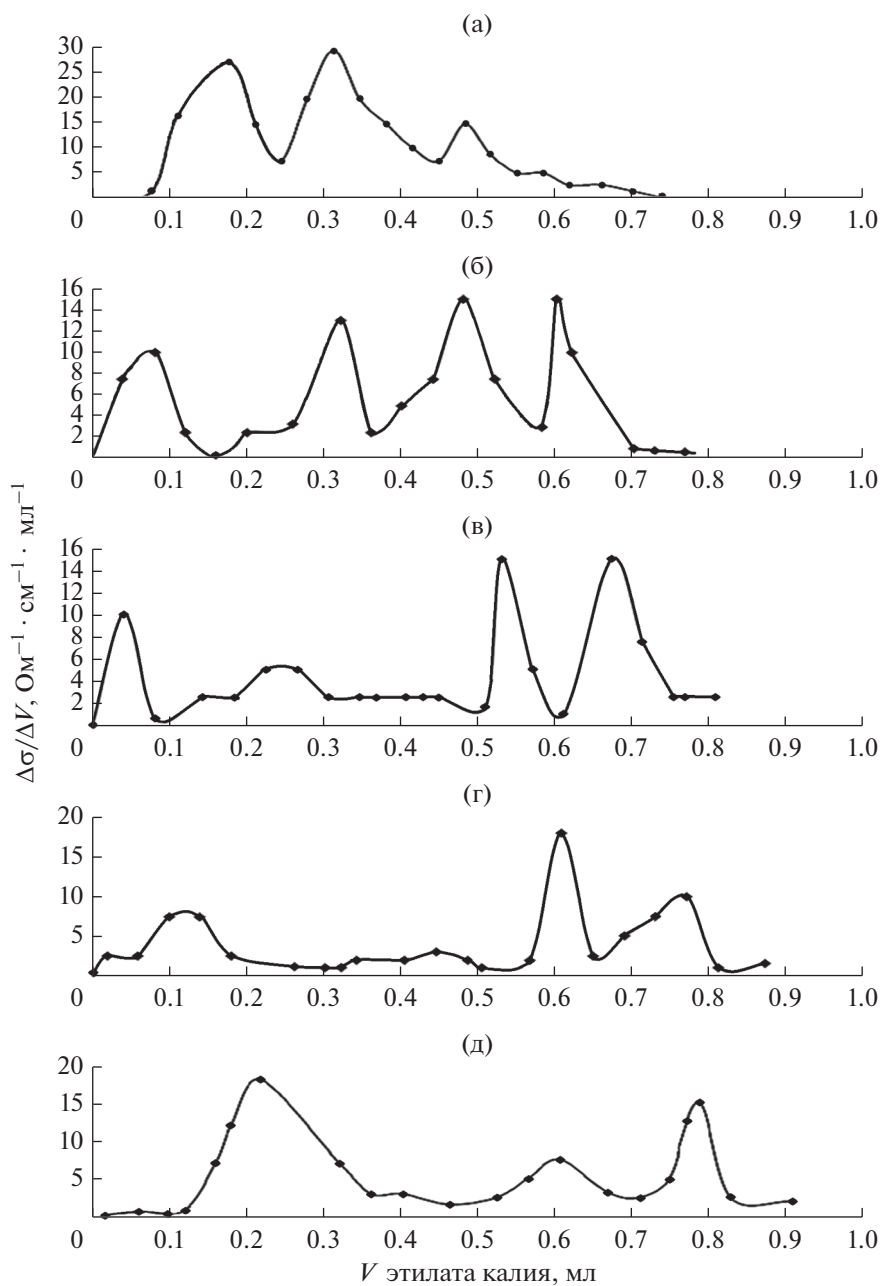


Рис. 7. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы ZnS–CdS, хранившихся на воздухе: а – ZnS; б – $(\text{ZnS})_{0.80}(\text{CdS})_{0.20}$; в – $(\text{ZnS})_{0.38}(\text{CdS})_{0.62}$; г – $(\text{ZnS})_{0.06}(\text{CdS})_{0.94}$; д – CdS.

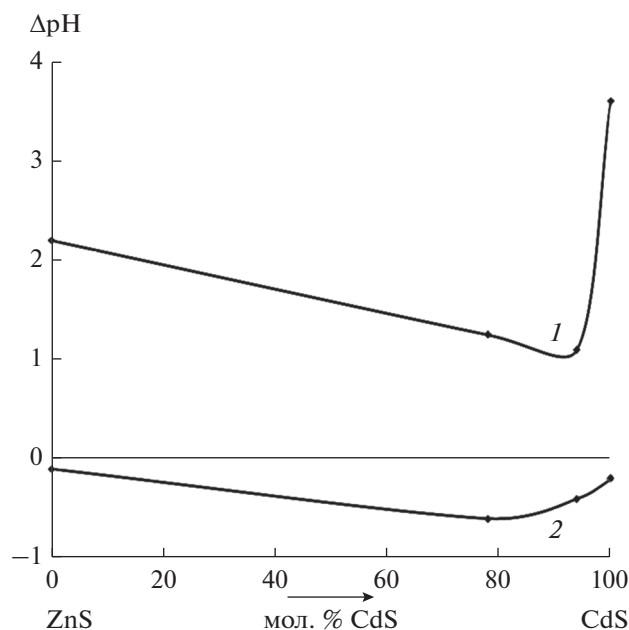


Рис. 8. Зависимости изменений рН изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы ZnS–CdS под воздействиями NH_3 (1) и CO (2) относительно $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхностей, обработанных в аргоне.

уменьшение) в системах ZnS–CdSe, ZnS–CdTe с увеличением содержания второго бинарного компонента Cd^{VI} . В системе ZnS–CdS при плавном изменении ширины запрещенной зоны с увеличением содержания CdS плотность ρ_r и $\text{pH}_{\text{изо}}$ изменяются экстремально (рис. 5). Такой факт может быть результатом конкурентного вза-

имного влияния обоих компонентов (ZnS и CdS) при образовании твердых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системах ZnS–CdS, ZnS–CdSe, ZnS–CdTe получены твердые растворы $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 80, 38, 22, 6$ мол. %); $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ (23, 39 мол. %); $(\text{ZnS})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 2, 3, 96, 97$ мол. %) и изучены их свойства. Они изменяются по-разному в зависимости от содержания x . Критерием плавного или экстремального изменения свойств является ширина запрещенной зоны исходных бинарных соединений, образующих твердые растворы. При большей разнице в ширине запрещенной зоны (в системах ZnS–CdSe, ZnS–CdTe) наблюдается преимущественно плавное изменение свойств. При меньшей разнице в ширине запрещенной зоны бинарных компонентов (в системе ZnS–CdS) усиливается их конкурентное влияние, приводящее к экстремальному характеру изменения свойств.

Ширина запрещенной зоны коррелирует с другими объемными характеристиками, такими как разность электроотрицательностей, энергия атомизации, энтальпия образования, микротвердость, температура плавления и даже подвижность носителей тока, определяющих в конечном итоге прочность кристаллических решеток (табл. 1). Разница в этих характеристиках, как и в значениях ΔE , сульфида цинка и вторых бинарных компонентов (CdS, CdSe, CdTe) нарастает в последовательности:

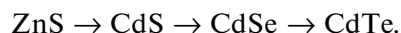


Таблица 1. Физико-химические свойства соединений $A^{II}B^{VI}$

Соединение	Постоянная решетки, нм	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C	Микротвердость, МПа	Энтальпия образования, кДж/моль	Энергия атомизации, кДж/моль	Разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$)	Ширина запрещенной зоны (300 К), эВ	Подвижность носителей тока (298 К), $\frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$	
									электронов	дырок
ZnS	$a = 0.541$	4.08	1830	1780	—	611	0.9	3.67	140	5
CdTe (сфалерит)	$a = 0.6474$	5.86	1092	600	–100.4	102	0.4	1.51	1800	600
CdTe (вюрцит)	$a = 0.457$ $c = 0.747$									
CdSe	$a = 0.43$ $c = 0.701$	5.81	1258	900	–136.9	423	0.8	1.74	600	50
CdS	$a = 0.413$ $c = 0.671$	4.82	1750	—	–144.4	532	0.8	2.42	350	—

Объемные характеристики бинарных полупроводников, как и ширина запрещенной зоны, определяют их взаимодействие при образовании твердых растворов.

Ожидаемая на основе кислотно-основных свойств повышенная адсорбционная активность полученных материалов по отношению к основным газам позволяет рекомендовать их для изготовления соответствующих датчиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
2. Кировская И.А., Миронова Е.В., Григан А.А., Ушаков О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 492.
3. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 400 с.
4. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
5. Смыслов Е.Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
6. Косяченко А.А., Склярчук В.М., Склярчук О.В. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 10. С. 1323.
7. Гоулдстейн Дж., Джой Д., Лифшин Э. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
8. Майдановская Л.Г. Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1963. С. 212.
9. Крешков А.П., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.
10. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
11. Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Kosarev B.A., Nor P.E., Bukashkina T.L. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 10. P. 2029.

Influence of CdB^{VI} Analogues on the Properties of Solid Solutions of the $\text{ZnS}-\text{CdB}^{\text{VI}}$ Systems

I. A. Kirovskaya¹*, E. V. Mironova¹, A. A. Grigan¹, A. O. Murashova¹

¹Omsk State Technical University (OmSTU), Omsk, 644050 Russia

*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Using the developed technique, solid solutions based on $\text{ZnS}-\text{CdB}^{\text{VI}}$ systems ($B = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), certified as substitution solid solutions with sphalerite and wurtzite structures have been obtained. The bulk (crystal chemical, structural, electrophysical) and surface (chemical composition of the surface, acid-base) properties have been comprehensively studied. The nature, strength, and concentration of active (acid) sites have been found, which supplemented the information on diamond-like semiconductors. The regularities in the changes in the bulk and surface properties with changes in the composition of the systems have been established, expanding and simplifying the search for new materials for modern, in particular, sensor technology. The forecasts for the search of new materials based on the systems studied have been made; practical advices for the manufacture of sensors have been given.

Keywords: semiconductors, solid solutions, acid-base properties, interrelation of surface and bulk physico-chemical properties, sensors.