Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Омский государственный технический университет

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

ЭККЕРТ Алиса Олеговна

УДК 541.183:621.315.594.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ InP-CdTe. ВЛИЯНИЕ БИНАРНОГО КОМПОНЕНТА – ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

Специальность 02.00.04-Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
Доктор химических наук, профессор
Заслуженный деятель науки и техники РФ
И.А. Кировская

Омск - 2021

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12
1.1 Объемные и поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников ..12
1.1.1 Основные объемные свойства соединений типа $A^{III}B^{V}$ 12
1.1.2 Основные объемные свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$ 23
1.2. Основные поверхностные свойства соединений типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ 29
1.3. Применение соединений типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ 33
1.4. Твердые растворы. Общая характеристика. Твердые растворы на основе алмазоподобных полупроводников типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ 36
1.4.1.Твердые растворы. Общая характеристика 36
1.4.2. Твердые растворы на основе бинарных алмазоподобных полупроводников $A^{III}B^{V}$ — $A^{II}B^{VI}$ 40
1.4.3. Система InP-CdTe 40
1.5 Методы исследования объемных и поверхностных свойств твердых материалов, адсорбентов 41
1.5.1 Рентгенографические исследования 41
1.5.2 Микро- и электронная микроскопия 42
1.5.3 Инфракрасная спектроскопия (ИКС) применительно к изучению поверхностных слоев 45
1.5.4. Исследование кислотно-основных свойств 49
1.5.4.1 Метод гидролитической адсорбции. Определение pH изоэлектрического состояния поверхностей 49
1.5.4.2 Неводное кондуктометрическое титрование 49
1.5.4.3 Мехонохимические исследования 50
1.5.5 Адсорбционные исследования 51
1.5.5.1 Особенности метода пьезокварцевого микровзвешивания 54
1.5.6 Определение электропроводности 61
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 64
2.1 Исследуемые объекты и их получение 64
2.1.1 Получение порошков твёрдых растворов 64
2.1.2 Получение пленок 64
2.2. Аттестация твердых растворов 65

2.2.1. Рентгенографические исследования 65
2.2.2. Микро-, электронно-микроскопические исследования 67
2.3 Исследования кислотно-основных свойств.....68
2.3.1 Определение pH изоэлектрического состояния поверхностей методом гидролитической адсорбции 68
2.3.2 Неводное кондуктометрическое титрование 68
2.3.3 Механохимические исследования.....69
2.3.4 ИК–спектроскопические исследования.....70
2.4 Адсорбционные исследования.....70
2.5 Определение удельной электропроводности 72
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 74
3.1. Получение твердых растворов.....74
3.2. Аттестация твердых растворов 75
3.2.1 Рентгенографические исследования 75
3.2.2 Микро-, электронно-микроскопические исследования 78
3.3 Поверхностные свойства компонентов системы InP-CdTe 90
3.4 Кислотно-основные свойства поверхностей 91
3.5 Адсорбционные исследования.....98
3.5.1 Адсорбция газов NO_2 и NH_3 на компонентах системы InP-CdTe 98
3.5.3 Изменение зарядового (электронного) состояния поверхностей в условиях адсорбции 106
ГЛАВА 4.....109
УСТАНОВЛЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИЯХ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ. СВЯЗЬ МЕЖДУ НИМИ. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫПОЛНЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ 109
4.1 Основные закономерности изменений объемных и поверхностных свойств компонентов системы InP-CdTe. Связь между ними 109
4.2. Практические рекомендации и разработки по использованию полученных результатов.....112
ВЫВОДЫ 114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....117

ВВЕДЕНИЕ

При все возрастающих темпах развития современной техники возрастают требования к запрашиваемым материалам, и их поиск является актуальным. Здесь уже зарекомендовали себя вначале элементарные (Si, Ge), а затем бинарные (преимущественно типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$) алмазоподобные полупроводники, нашедшие, благодаря своим уникальным свойствам [1], применение в микро-, оптоэлектронике, нанооптоэлектронике, лазерной, сенсорной технике и др. (в создании гетеропереходов, электронных, оптоэлектронных, нанооптоэлектронных, люминесцентных, электролюминесцентных и других приборов и устройств [2]).

В настоящее время наиболее перспективными представляются многокомпонентные алмазоподобные полупроводники – твердые растворы на основе относительно изученных бинарных полупроводников с открывающимися возможностями не только плавно изменять свойства с изменением состава, но и, в силу сложных внутренних процессов, сопровождающих образование твердых растворов (упорядочение и упрочнение структуры, комбинированное действие составляющих компонентов в роли макро-, микродеффектов и возможное получение высоких концентраций примесных центров [3]), обнаруживать экстремальные эффекты, особо интересные в научном и практическом аспектах. Именно в таком направлении, в которое вливается данная диссертационная работа, на протяжении многих лет работает творческий коллектив под руководством профессора И.А. Кировской.

При этом для создания научной базы, эффективного использования обозначенных материалов необходимы как разработки специальных методик получения, что каждый раз осуществляется впервые, так и, при расширении арсенала, совершенствование технологий, накопление информации об объемных и поверхностных физических, физико-химических свойствах, установление закономерностей изменений свойств, их корреляций, то есть связи между объемными и поверхностными свойствами, как путей к прогнозируемому и менее затратному

созданию новых материалов и выполнению хотя бы небольшой доли запросов современной техники.

В соответствии с вышесказанным, в представленной диссертационной работе анализируются и обсуждаются результаты комплексных исследований объемных (кристаллохимических, структурных, электрофизических, оптических) и поверхностных (кислотно-основных, адсорбционных) свойств твердых растворов системы InP-CdTe, в сравнении с исходными бинарными соединениями (InP, CdTe), отличающимися по основным известным объемным свойствам и, прежде всего, таким как температура плавления ($T_{пл}$), энергия диссоциации ($E_{дис}$), разность электроотрицательностей (ΔX), ширина запрещенной зоны (ΔE).

Отсюда – ожидаемая оригинальность в «проявлениях» изучаемых свойств. Здесь важно заметить, что поверхностные свойства полупроводников зачастую играют определяющую роль в работе полупроводниковых приборов и устройств в целом ряде технологических процессов.

Цель работы: с использование разработанной методики получить и аттестовать твердые растворы системы InP – CdTe; комплексно изучить их важнейшие объемные и поверхностные физические, физико-химические свойства; установить взаимосвязанные закономерности изменений изученных свойств; определить возможности менее трудоемкого поиска и практического применения новых, эффективных материалов в полупроводниковом газовом анализе.

В соответствии с поставленной целью диссертационной работы были сформулированы следующие **задачи**:

1. Применительно к системе InP-CdTe разработать методику получения твердых растворов, базируясь на изотермической диффузии и известных сведениях о физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InP, CdTe). По разработанной методике получить твердые растворы в форме порошков и тонких пленок.

2. Провести рентгенографические, микро-, электронно-микроскопические исследования, на основе результатов которых аттестовать полученные твердые растворы, определить их структуру, а также пополнить сведения о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках, включая сведения об элементных составах,

удельных поверхностях, структуре поверхностей, средних размерах и средних числах доминирующих частиц твердых растворов, наряду с бинарными компонентами системы InP-CdTe.

3. Комплексно изучить поверхностные свойства твердых растворов и бинарных компонентов системы: химический состав поверхностей, кислотно-основные, адсорбционные (по отношению к NO2, NH3), электронные.

4. Сделать заключения о природе активных центров (кислотных, адсорбционных), механизмах кислотно-основных и адсорбционных взаимодействий с газами, обладающими различной электронной природой и являющимися составляющими окружающей и технологических сред (NO2, NH3), о роли коллективного (электронного) фактора.

5. Установить особенности и закономерности в изменениях изученных объемных и поверхностных свойств в зависимости от состава системы и заданных внешних условий. Отразить влияние на характер установленных закономерностей степени различия основных объемных свойств исходных бинарных соединений (InP, CdTe), таких как температура плавления, энергия диссоциации, разность электроотрицательностей, ширина запрещенной зоны.

6. Выявить и обосновать связь между поверхностными (кислотно-основными, адсорбционными) и объемными (структурными, электрофизическими) свойствами твердых растворов и бинарных компонентов системы InP-CdTe.

7. Определить возможности предварительной оценки на основе выявленной связи поверхностной активности изученных и подобных алмазоподобных полупроводников (бинарных, многокомпонентных) к определенным, прежде всего, к токсичным газам уже по объемным, в частности, структурным свойствам и соответственно определить возможности использования менее трудоемкого пути поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа.

8. Разработать практические рекомендации по использованию полученных материалов в полупроводниковом газовом анализе. Основные созданные разработки закрепить патентами.

Научная новизна работы

Впервые, с использованием разработанной методики, обоснованных режима и программы температурного нагрева, в областях взаимной растворимости исходных бинарных соединений (InP, CdTe) получены твердые растворы гетеросистемы InP-CdTe в форме порошков ($S_{уд}$ = 0,36-0,41 $м^2/г$) и тонких пленок (d = 20-90 нм).

На основе результатов проведенных рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических исследований полученные твердые растворы однозначно аттестованы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита, а также обогащены сведения о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках: в том числе, об элементных составах, удельных поверхностях ($S_{уд}$), структуре поверхностей, средних размерах ($l_{ср}$) и средних числах ($n_{ср}$), ширине запрещенной зоны (ΔE), удельной электропроводности (σ), оптических свойствах твердых растворов, наряду с бинарными компонентами (InP, CdTe). Построена уточненная диаграмма состояния системы InP-CdTe.

Впервые комплексно изучены поверхностные свойства твердых растворов, в сравнении с бинарными компонентами системы: химический состав поверхностей, кислотно-основные, адсорбционные (по отношению к кислотному и основному газам – NO_2, NH_3), электронные свойства.

Учитывая слабокислый характер реальных (экспонированных на воздухе) поверхностей компонентов системы, высказан прогноз об их повышенной активности к основным газам, подтвержденный на основе прямых адсорбционных исследований.

Установлены закономерности изменений изученных объемных и поверхностных свойств, в зависимости от состава системы и заданных внешних условий. Показано влияние на характер закономерностей степени различия основных объемных свойств исходных бинарных соединений (InP, CdTe), таких как температура плавления, энергия диссоциации, разность электроотрицательностей, ширина запрещенной зоны.

Выявлена и обоснована связь между установленными закономерностями изменений объемных и поверхностных свойств, соответственно тесная связь между

поверхностными и объемными свойствами, что позволило сделать принципиально важное заключение о возможности предварительной оценки поверхностной активности (кислотно-основной, адсорбционной) новых получаемых материалов уже по объемным свойствам, в частности, структурным.

Тем самым, предложен менее затратный путь поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа.

Наиболее активные компоненты изученной системы, обнаруженные на основе анализа диаграмм состояния «объемное свойство-состав», «поверхностное свойство-состав» и отвечающих им корреляций, использованы в качестве материалов высокочувствительных, низкотемпературных датчиков на микропримеси токсичных газов (NO_2, NH_3), прошедших лабораторные испытания и закрепленных патентами РФ (№№ RU2697920C1, RU 2710523 C1, RU 2733799 C1, RU 2724290 C1, RU 2739146 C1).

Защищаемые положения

Результаты получения по разработанной методике и аттестации твердых растворов гетеросистемы InP-CdTe; новые сведения об их объемных свойствах как о многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Построена уточненная диаграмма состояния системы InP-CdTe.

Заключения о природе активных центров (кислотных, адсорбционных), о механизмах и закономерностях изученных поверхностных процессах – кислотно-основных, адсорбционных при проявлениях локального и коллективного (электронного) факторов.

Выявленная и обоснованная с учетом природы активных центров тесная связь между поверхностными и объемными свойствами, послужившая основой предварительной оценки поверхностной активности (кислотно-основной, адсорбционной) изученных и подобных полупроводников ($A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $(A^{III}B^{V})_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$) уже по объемным, в частности, структурным свойствам; соответственно предложенный менее затратный путь поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа.

Практические рекомендации и разработки, закрепленные патентами, по использованию полученных новых материалов для создания высокочувствительных, низкотемпературных датчиков – необходимых составляющих устройств экологического экспресс-мониторинга.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложена разработанная методика получения твердых растворов системы InP-CdTe, базирующаяся на изотермической диффузии и известных сведениях о физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InP, CdTe).

По результатам рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических, ИК-спектроскопических, электрофизических исследований твердых растворов системы InP-CdTe обогащены сведения о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках, включая сведения об элементных составах, удельных поверхностях, структуре поверхностей, средних размерах и средних числах доминирующих частиц, ширине запрещенной зоны, удельной электропроводности, оптических свойствах. Построена уточненная диаграмма состояния системы InP-CdTe.

На основе результатов комплексного исследования поверхностных свойств компонентов системы InP- CdTe (химического состава поверхностей, кислотно-основных, адсорбционных по отношению к NO_2, NH_3, электронных) сделано заключение о природе активных центров, механизмах кислотно-основных и адсорбционных взаимодействий при проявлениях локального и коллективного (электронного) факторов.

Установлены закономерности изменений изученных объемных (кристаллохимических, структурных, электрофизических) и поверхностных (кислотно-основных, адсорбционных) свойств в зависимости от состава системы и заданных внешних условий. Показано влияние на характер закономерностей (плавный или экстремальный) степени различия основных объемных свойств исходных бинарных соединений (InP, CdTe), таких как температура плавления, энергия диссоциации, разность электроотрицательностей, ширина запрещенной зоны.

Выявлена и обоснована с учетом природы активных центров связь между объемными и поверхностными свойствами, на основе которой предложен способ предварительной оценки поверхностной активности (кислотно-основной, адсорбционной) изученных и подобных полупроводников ($A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $(A^{III}B^{V})_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$) уже по объемным, в частности, структурным свойствам (по p_r, $n_{ср}$).

Соответственно предложен менее затратный путь поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа.

Обнаруженные на основе анализа диаграмм состояния «поверхностное свойство-состав», «объемное свойство-состав» и вытекающих из них корреляций наиболее активные компоненты изученной системы использованы в качестве материалов высокочувствительных, низкотемпературных датчиков на микропримеси токсичных газов (NO_2, NH_3), прошедших лабораторные испытания и закрепленных патентами РФ (№№ RU2697920C1, RU 2710523 C1, RU 2733799 C1, RU 2724290 C1, RU 2739146 C1).

Даны практические рекомендации по использованию созданных разработок для диагностики, анализа, экологического экспресс-мониторинга и защиты окружающей и технологических сред.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались, обсуждались и были одобрены на:

- Всероссийском симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах» (21-25 мая 2018). Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;

- Всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» (14-18 октября 2019). Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;

- Всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием, посвященном 160 - летию Н.Д. Зелинского «Физико-химические проблемы адсорбции

и технологии нанопористых материалов». Российская академия наук, Отделение химии и наук о материалах, Научный совет РАН по физической химии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (19 октября - 15 ноября 2020);

- Международных научно-технических конференциях "Динамика систем, механизмов и машин" (2017, 2018, 2019, 2020 гг., Омск, Россия);

- Всероссийских научно-технических конференциях «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность» (2017, 2019 гг., г. Омск, Россия);

- Научно-технических конференциях аспирантов, магистрантов, студентов «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (2015, 2016, 2017 гг., г. Омск, Россия);

-. Межрегиональной (с международным участием) научно-практической конференции «Безопасность городской среды» (2016 г., г. Омск, Россия);

- Межрегиональной конференции с международным участием "Декада экологии" (12-22 мая 2015 года, Омск, Россия);

- Межвузовской студенческой научной конференции «Безопасность городской среды» (2015 г, г. Омск, Россия).

Результаты диссертации опубликованы в 35 работах, из них 9 статей в журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, рекомендованных ВАК, 8 статей, входящих в международные реферативные базы Scopus и Web of Science, получено 5 патентов РФ на изобретения (№№ RU2697920C1, RU 2710523 C1, RU 2733799 C1, RU 2724290 C1, RU 2739146 C1).

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Объемные и поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников

1.1.1 Основные объемные свойства соединений типа $A^{III}B^{V}$

Соединения типа $A^{III}B^{V}$ являются ближайшими электронными аналогами кремния и германия. Они образуются в результате взаимодействии элементов III-б подгруппы Периодической таблицы Д.И. Менделеева (бора, алюминия, галлия, индия) с элементами V-б подгруппы (азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой). Висмут и галий не образуют соединений рассматриваемого ряда [4,5].

Соединения $A^{III}B^{V}$ принято классифицировать по металлоидному элементу. Соответственно, различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. За исключением нитридов, все соединения $A^{III}B^{V}$ кристаллизуются в решетке цинковой обманки кубического типа (сфалерита). Для нитридов характерна структура гексагонального типа (вюрцита). В решетке того и другого типов каждый атом элемента III группы находиться в тетраэдрическом окружении четырех атомов элемента V группы и наоборот. При этом валентные электроны имеют тенденцию больше пребывать у атомов чем у атомов B^{V}, чем у атомов A^{III}.

В каждой ковалентной связи максимум электронной плотности смещен в сторону атома с более высокой электроотрицательностью, т.е. электронные облака стянуты к узлам решетки, где находятся атомы B^{V}. Благодаря такой поляризации связей атомы A^{III} приобретают некоторый эффективный положительный заряд, а атомы B^{V} - отрицательный. Величина этого эффективного заряда ($\pm q$) определяет степень ионности соединения, которая закономерно изменяется при переходе от одного соединения другому в соответствии с положением химических элементов в Периодической таблице Д.И. Менделеева [4-6].

Физико-химические и физические свойства

Диаграммы состояния систем $A^{III}B^{V}$ имеют однотипный характер. Полиморфизма не наблюдается. Эвтектика в большинстве случаев выражена в сторону легкоплавкого составляющего элемента. Температуры плавления лежат выше соответствующих температур плавления составляющих элементов, за исключением антимонида индия. Его температура плавления (525 °С) лежит между температурой плавления сурьмы (630 °С) и индия (157 °С) [8].

Все соединения $A^{III}B^{V}$, за исключением антимонидов, разлагаются при нагревании, причем, разложение происходит по схеме

$$A^{III}B^{V} \longrightarrow A^{III}(ж) + 1/2B^{V}_{2}\ (газ)$$

дырок (тяжелых и легких) с разными эффективными массами. За исключением этих особенностей, структура валентной зоны в соединениях $A^{III}B^{V}$ аналогична структуре Ge и Si. Индуцируемые светом переходы имеют место либо между различными зонами, либо в пределах одной и той же энергетической полосы, т.е. дают возможность определить характерные энергетические расстояния в зонной модели. Внутризонные переходы (поглощение носителями тока) определяются природой носителей тока и позволяют определить величину эффективных масс [3].

Важнейшим полупроводниковым параметром, определяемым из оптических измерений, является ширина запрещенной зоны ΔE – энергетический зазор между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. При $h\nu = \Delta E$ спектр поглощения характеризуется крутым ростом коэффициента поглощения. Детали зонной структуры вблизи экстремумов определяются по положению и форме края полосы поглощения, а также по его зависимости от температуры, магнитного поля, давления, концентрации примесей и т.п. [3].

Значения оптической ширины запрещенной зоны для наиболее важных соединений $A^{III}B^{V}$ приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Значения ширины запрещенной зоны соединений $A^{III}B^{V}$, определенной оптическими методами [3]

Соединение	ΔE, эВ (300 К)
InSb	0,167
InAs	0,35
InP	1,26
GaSb	0,67
GaAs	1,35
AlSb	1,6
GaP	2,24

Оптические свойства изменяются под влиянием давления [3]: последнее изменяет постоянную кристаллической решетки и, как следствие, - зонную структуру.

Следует различать два эффекта: изменения расположения зон друг относительно друга и искажения формы отдельных зон. Первый эффект приводит к сдвигу края полосы поглощения с давлением и дает сведения о расщеплении зоны проводимости в соединениях $A^{III}B^{V}$ на подзоны разного типа симметрии. У разных подзон зависимость величины сдвига края полосы поглощения от давления (по отношению к валентной зоне) разная.

Для большинства соединений $A^{III}B^{V}$ характерно полярное рассеяние, ограничивающее подвижность на большом протяжении температурного интервала. Для полярного рассеяния невозможно определить время релаксации, поэтому параметры переноса нельзя представить в виде точной зависимости от эффективных масс, степени легирования и т.д., как это можно сделать в случае рассеяния на акустических колебаниях решетки. Для полярного рассеяния приходится вводить «параметр замещения *r*», который зависит от температуры и принимает различные значения для разных параметров переноса [11].

Гомологические ряды соединений $A^{III}B^{V}$ и закономерное изменение их свойств

Соединения $A^{III}B^{V}$ образуют гомологические ряды, в которых наблюдается закономерное изменение многих свойств при изменении атомных номеров образующих элементов.

Прежде всего, коснемся важнейшего параметра полупроводников — ширины запрещенной зоны (ΔE).

Внутри каждой группы соединений-аналогов наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом суммарного атомного номера и атомных масс входящих в соединения элементов (рис. 1.1.). Это объясняется более сильным размытием «электронных облаков» ковалентных связей по мере движения вниз по Периодической таблице Д.И. Менделеева, благодаря чему усиливается металлический характер связи. Сказанное не означает, что электроны переходят в собственность всей решетки: происходит все большее размывание электронных облаков ковалентных связей [12].

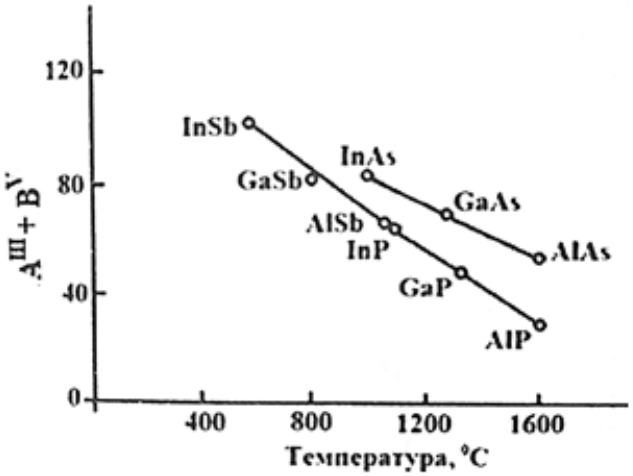


Рис. 1.1. Зависимость температуры плавления соединений $A^{III}B^{V}$ от суммарного атомного номера $A^{III}+B^{V}$

С уменьшением суммарного порядкового номера $A^{III}+B^{V}$, т. е. с передвижением вверх в группе Периодической системы, в ряду аналогов $A^{III}B^{V}$ линейно растет температура плавления (рис. 1.2).

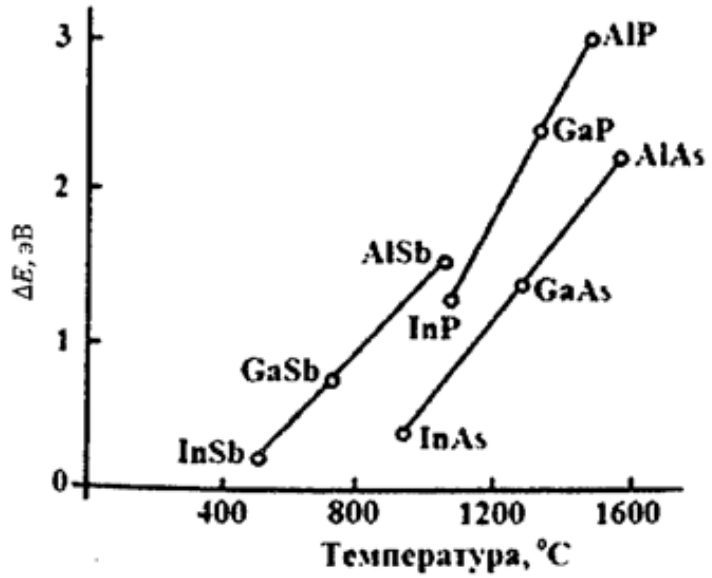


Рис. 1.2. Зависимость ширины запрещенной зоны соединений $A^{III}B^{V}$ от температуры плавления

Поскольку ширина запрещенной зоны и температура плавления линейно зависят от суммарного порядкового номера, то между ними должна существовать также линейная зависимость. На рис. 1.3 показано изменение ширины запрещенной зоны соединений $A^{III}B^{V}$ в зависимости от их температур плавления. Таким образом, чем больше ширина запрещенной зоны, тем выше температура плавления и наоборот.

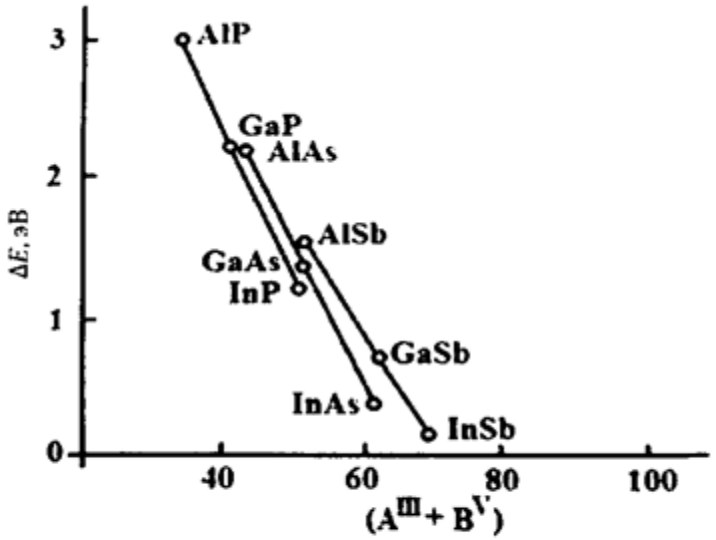


Рис. 1.3. Зависимость ширины запрещенной зоны соединений $A^{III}B^{V}$ от суммарного атомного номера $A^{III}+B^{V}$

Серьезного внимания заслуживает также вопрос о закономерностях изменения подвижности носителей тока в соединениях $A^{III}B^{V}$. Здесь обнаруживается сходство между элементарными (ковалентными) и бинарными ($A^{III}B^{V}$) полупроводниками.

В ряду ковалентных полупроводников подвижность электронов растет при переходе от алмаза к кремнию и далее к германию, т. е. приближенно можно считать, что подвижность носителей заряда увеличивается с ростом атомной массы. Аналогичная зависимость, более отчетливо выраженная для электронов, чем для дырок, имеет место и в соединениях $A^{III}B^{V}$. Увеличение атомной массы компонентов ведет к уменьшению амплитуды тепловых колебаний атомов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению рассеяния носителей заряда на этих колебаниях [14]. А так как в том же направлении происходит ослабление ионной составляющей связи, то подвижность носителей заряда резко возрастает. Среди всех полупроводников: антимонид индия обладает рекордно высокой подвижностью электронов. Абсолютное значение подвижности электронов для большинства соединений существенно превышает подвижность дырок. Исключение составляет только антимонид алюминия, у которого подвижность дырок почти в три раза превышает подвижность электронов [14,15].

Вследствие большого различия в значениях подвижностей электронов и дырок в InSb, InAs, InP и GaAs их собственное удельное сопротивление практически полностью определяется движением электронов. При фиксированной температуре минимальная удельная проводимость в этих материалах наблюдается у образцов *p*-типа в области смешанной электропроводности [16]. Корреляция между шириной запрещенной зоны и подвижностью носителей, по-видимому, является общей (за редким исключением) для полупроводниковых веществ всех классов.

В табл. 1.2 приведены наиболее употребительные данные о подвижностях электронов и дырок в соединениях $A^{III}B^{V}$ [3].

Таблица 1.2

Подвижность носителей в соединениях типа $A^{III}B^{V}$ [3]

Соединение	Подвижность, см²/(В·с)				
	U_n (300 К)	U_n (78 К)	U_p (300 К)	$U_{n1\ пол}$ (300 К)	$U_{p1\ пол}$ (300 К)
InSb	77 000	620 000	700	200 000	600
InAs	27 000		450	21 000-40 000	500
InP	4500	23400	150	4700-6800	160-500
GaSb	2500		1420	14 000-44 000	1200
GaAs	μ=700				
GaP	8500	22 000	435	9300-11000	600
AlSb	>100		150		250

Примеси и дефекты структуры

Электрические, оптические и другие физические свойства полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ сильно зависят от примесей, плотности дислокаций и других дефектов структуры [3] (объемные, поверхностные, введенные при диффузии, гетероэпитаксальном росте). К объемным дефектам относят дислокации и сегрегации примесей, различных включений.

Большинство соединений $A^{III}B^{V}$ характеризуется незначительными отклонениями от стехиометрического состава, поэтому они относительно просты по механизму легирования, в них легко формируются электронно-дырочные переходы. Как правило, введение избытка одного из компонентов в среду кристаллизации не сказывается существенно на электрофизических свойствах соединения. Исключение составляют нитриды, в которых возникают трудности с инверсией типа электропроводности. В частности, нитрид галлия, независимо от условий получения кристаллов, всегда проявляет электропроводность n-типа.

Примеси замещения в кристаллической решетке соединений $A^{III}B^{V}$ распределяются таким образом, что не возникает центров с большим избыточным зарядом. Поэтому примеси элементов II группы – Be, Mg, Zn и Cd, образующие твердые растворы замещения, всегда занимают в решетке $A^{III}B^{V}$ узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами, благодаря меньшей валентности, по сравнению с валентностью замещаемых атомов. В тоже время примеси элементов VI группы – S, Se, Te – всегда располагаются в узлах B^{V} и играют роль доноров. Более сложным характером отличается повеление примесей элементов IV группы. Поскольку в этом случае при замещении атомов одной из подрешеток имеется избыток или недостаток лишь одного валентного электрона, то атомы примесей IV группы могут занимать как узлы A^{III} так и B^{V}, проявляя при этом донорные или акцепторные свойства соответственно. Замещение должно сопровождаться наименьшей деформацией кристаллической решетки. Поэтому критерием донорного или акцепторного действия примесей может служить соответствие размеров замещающего и замещаемого компонента.

Все атомы примесей находятся в одной из подрешеток, это относится к атомам примесей IV группы. InSb кремний и германий замещают только атомы сурьмы и являются только донорами. Но, как наблюдалось не раз, можно наблюдать амфотерное поведение примесей в этих соединениях., GaAs и GaP атомы кремния попарновходят в кристаллическую решетку, одновременно замещая узлы A^{III} и B^{V}. Вхождение примесей в какую-либо подрешетку зависит от степени легирования, состава среды и температуры роста [17].

Примеси элементов III-б и V-б обычно замешают соответственно атомы A^{III} и B^{V} в решетке соединения, образуя нейтральные центры. Растворимость этих элементов в большинстве случаев столь велика, что удается получать кристаллы твердых растворов во всем диапазоне концентраций.

Примеси элементов переходной группы (Fe, Co, Ni и т.п.) создают в полупроводниках $A^{III}B^{V}$ глубоколежащие энергетические уровни акцепторного типа и являются эффективными рекомбинационными ловушками. Легирование арсенида галлия железом или хромом используется для получения кристаллов с высоким удельным сопротивлением (до 10^2 Ом·м). Такой материал называют полуизолирующим [18].

В полупроводниках с высокой подвижностью электронов (InSb, InAs, GaAs) энергия ионизации мелких доноров (S, Se, Te, Sn) составляет всего лишь от одной до нескольких тысячных долей электрон-вольта.

Существенной особенностью процесса диффузии в полупроводниках $A^{III}B^{V}$ является его зависимость от давления паров летучего компонента группы B^{V}, которое определяет концентрацию дефектов в решетке. Для получения воспроизводимых результатов диффузию большей частью проводят в запаянной ампуле, в которую, кроме легирующего компонента, помещают навеску фосфора и мышьяка. Установлено, что в арсениде галлия с ростом давления паров мышьяка коэффициент диффузии акцепторных примесей уменьшается, а донорных увеличивается. Это связано с тем, что с ростом давления мышьяка уменьшается концентрация вакансий мышьяка в кристаллической решетке и увеличивается концентрация вакансий галлия. Соответственно смещается равновесие между количеством примесных атомов, находящихся в узлах и междуузлиях. Аналогичные закономерности имеют место и в других полупроводник типа $A^{III}B^{V}$ [4,6,19,20].

Доноры в соединениях типа $A^{III}B^{V}$ характеризуются крайне низкими значениями коэффициентов диффузии. Чтобы проникновение доноров достигало измеримых размеров, необходимы высокая температура (в пределах 200-300°С от точки плавления основного вещества) и продолжительное время диффузии. Это приводит к нарушению (эрозии) поверхности из-за переноса летучего элемента V группы под влиянием небольших градиентов температуры внутри ампулы. Кроме того, диффузия таких доноров, как S, Se и Te, осложняется образованием на поверхности полупроводника слоя сложного фазового состава (химических соединений типа Ga_2S_3) [21]. Большими коэффициентами диффузии в полупроводниках $A^{III}B^{V}$ обладают элементы I группы, особенно медь. Малая энергия активизации процесса диффузии этих примесей указывает на междуузельный механизм их миграции в кристаллической решетке.

В итоге следует подчеркнуть, что в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$ основными акцепторами являются атомы II группы Периодической системы Д.И. Менделеева, локализованные в узлах субрешетки трёхвалентных атомов, основными донорами — атомы VI группы, локализованные в узлах субрешетки атомов V группы. Атомы IV группы могут быть донорами, если входят в субрешетку атомов III группы, или акцепторами, если входят в субрешетку атомов V группы [3].

Сведения о термической устойчивости и поведении соединений типа $A^{III}B^{V}$ при испарении весьма разнообразны. Некоторые сводные данные об испарении соединений $A^{III}B^{V}$ можно найти в работе [19]. В частности, диаграмма состояния арсенида галлия имеет размытый максимум, свидетельствуя о его термической неустойчивости. Арсенид галлия на воздухе начинает разлагаться при нагревании выше 400°С [20], в вакууме начинает диссоциировать при 800-850°С. Температура диссоциации повышается с ростом остаточного давления [22, 23]. Детальный механизм испарения арсенила галлия не изучен. Он может изменяться с температурой. Известно, что испаряется арсенид галлия преимущественно конгруэнтно с диссоциацией.

Одним из объектов исследования в данной работе является представитель соединений типа $A^{III}B^{V}$ – InP. Фосфид индия кристаллизуется в решетке цинковой

обманки кубического типа (сфалерит). Постоянная решетки при 300К равна 5,8687А, относительная молекулярная масса 144,63. Плотность в твердом состоянии — 4,81 г/см^3, в жидком состоянии (при температуре плавления) — 5,15 г/см^3; температура плавления под давлением паров фосфора $T_{пл}$ = 1060°С. Диэлектрическая проницаемость фосфида индия: статическая — 12,5, высокочастотная — 9,61. Ширина запрещенной зоны - 1,35 эВ.

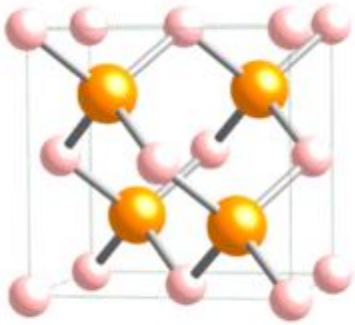


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура InP (сфалерит)

Фосфид индия не растворяется в воде, устойчив к воздействию уксусной, разбавленной серной и азотной кислот, едкого натра. Наилучшим растворителем фосфида индия является соляная кислота., удельная скорость растворения в которой возрастает с увеличением ее концентрации. Растворяется InP в смесях кислот (соляной и азотной, азотной плавиковой и уксусной). При нагреве до 300°С фосфид индия не окисляется. При более высоких температурах он разлагается с выделением фосфора. Фосфид индия в технологическом отношении является более сложным материалом, чем арсенид галлия, так как равновесное давление паров фосфора над расплавом стехиометрического состава высокое. [24]. Тип зонной структуры имеет не меньшее влияние, чем ширина запрещенной зоны полупроводника (ΔE_{InP} = 1,35 эВ). В зависимости от взаимного расположения экстремумов разрешенных зон («потолка» валентной зоны и «дна» зоны проводимости) в «пространстве волновых векторов», энергетическая структура полупроводников может быть прямозонной (рис.1.1.1.5) – экстремумы зон находятся в одной точке k-пространства, и непрямозонной, когда экстремумам разрешенных энергетических зон соответствуют разные значения волнового вектора.

Рис. 1.5 Прямозонная структура фосфида индия [24]

Тип зонной структуры требуется учитывать и при изготовлении полупроводниковых приборов. Так, например, для изготовления полупроводниковых инжекционных лазеров подходят только прямозонные полупроводники. О применении фосфида индия см. в п.1.3.

1.1.2 Основные объемные свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$

Отличительные особенности соединений типа $A^{II}B^{VI}$

Соединения типа $A^{II}B^{VI}$ – это в основном широкозонные полупроводники с наличием прямых переходов и поэтому обладающие интересными электрофизическими и оптическими свойствами [6,7,25-27].

Соединения $A^{II}B^{VI}$ имеют, как правило, несколько модификаций, из которых основными для всех соединений являются сфалерит и вюрцит [28]. Эти структуры очень близки между собой и характеризуются одинаковыми координационными числами как в первой (4),так и во второй координационной сферах. Для всей группы соединений типа $A^{II}B^{VI}$ сфалеритная структура является низкотемпературной модификацией, а вюрцитная – высокотемпературной.

Как и у соединений $A^{III}B^{V}$, электронные облака в $A^{II}B^{VI}$ стянуты в сторону анионообразователя B^{VI}. Однако, в силу большей электроотрицательности B^{VI}, по сравнению с B^{V}, соединения $A^{II}B^{VI}$ более ионы чем соединения $A^{III}B^{V}$. Об этом

свидетельствуют эффективные заряды атомов и весь комплекс электрофизических и оптических свойств $A^{II}B^{VI}$ [6,7,13,19,20,25-27,]. Кроме того, в отличие от соединений $A^{III}B^{V}$, во многих соединениях $A^{II}B^{VI}$ со структурой сфалерита наблюдается дополнительная спайность по плоскостям куба <100>, характерная для веществ с большей долей ионности химической связи.

Большее нарушение стехиометрического состава соединений $A^{II}B^{VI}$ (по сравнению с $A^{III}B^{V}$) 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, обусловливается посторонними примесями, в соединениях $A^{II}B^{VI}$ различный тип проводимости связан с отклонениями от стехиометрического состава [7, 25-27], которые, в свою очередь, связаны с присутствием вакансий или внедренных атомов. Последние могут играть роль ионизированных примесей. 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.

Основные физико-химические и физические свойства соединений $A^{II}B^{VI}$ нашли отражение в табл. 1.4-1.5.

Термическая устойчивость, стехиометрия состава и дефектность структуры соединений типа $A^{II}B^{VI}$

Как и арсенид галлия, соединения ZnSe, CdSe, ZnTe являются единственными в системах A^{II}-B^{VI} [7,29-32] . 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 [31,33-36]. Растворимость компонентов в халькогенидах подгруппы цинка составляет менее 0,01-0,02 ат.% [37]. В ряду CdS, ZnS, CdSe, ZnSe (CdTe), ZnTe устойчивость структуры типа цинковой обманки нарастает [38].

На свойства соединений $A^{II}B^{VI}$ заметно влияет отклонение состава от стехиометрического [16,33,39-48]. Оно связано с присутствием вакансий или внедренных атомах [33,47]. Последние могут играть роль ионизированных примесей

[48]. 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 [29,49].

Таблица 1.4

Основные физические и физико-химические свойства соединений $A^{II}B^{VI}$ [3]

Соединение	Постоянная решетки, нм	Плотность, г/см³	Температура плавления, °С	Энтальпия образования, кДж/моль	Разность электроотрицательностей	Ширина запрещенной зоны (300 К), эВ	Подвижность носителей тока (298 К), см²/В·с	
							электронов	дырок
ZnS	0,541	4,08	1830	-	0,9	3,67	140	5
ZnSe	0,567	5,26	1515	-142,4	0,8	2,7	700	28
ZnTe	0,611	5,7	1295	-	0,5	2,12	1450	300
CdS	0,413 (a) 0,671 (c)	4,82	1750	-144,4	0,8	2,42	350	-
CdSe	0,43 (a) 0,701 (c)	5,81	1258	-136,9	0,8	1,74	600	50
CdTe	0,647	5,86	1092	-100,4	0,4	1,51	1800	600

Так, для системы ZnTe Крегером из зависимости концентрации вакансий цинка от парциального давления цинка высказано предположение о наличие одностороннего отклонения области гомогенности соединений ZnTe от стехиометрического состава в сторону избытка Te. На это же указывают и другие авторы [например, 29,34,50-59], подчеркивая при этом очень узкую ширину области гомогенности ZnTe, которая полностью находится на стороне избыточного Te к стехиометрическому составу ZnTe. Так, в работе [54] установлено, что она не превышает 1 ат.%. По расчетам, выполненным в [52], величина одностороннего отклонения составляет ~10^{18} ат.% Te/см³, по [34] максимум отклонения при T=600-800 °C не превышает 10^{-3} ат. %, при T=1200°C он составляет $4{,}6\cdot10^{-3}$ ат. % Te.

Так, для системы ZnTe Крегером из зависимости концентрации вакансий цинка от парциального давления цинка высказано предположение о наличие одностороннего отклонения области гомогенности соединений ZnTe от стехиометрического состава в сторону избытка Te. На это же указывают и другие авторы [например, 29,34,50-59], подчеркивая при этом очень узкую ширину области гомогенности ZnTe, которая полностью находится на стороне избыточного Te к стехиометрическому составу ZnTe. Так, в работе [54] установлено, что она не превышает 1 ат.%. По расчетам, выполненным в [52], величина одностороннего отклонения составляет ~10^{18} ат.% Te/см^3, по [34] максимум отклонения при T=600-800 °C не превышает 10^{-3} ат. %, при T=1200°C он составляет $4{,}6\cdot10^{-3}$ ат. % Te.

Изменение состава от ZnS до ZnTe не приводит к изменению периодов идентичности. Известно [29,33,47,55], 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* [33,50,52,55,60], который при малой растворимости Zn в ZnTe обусловлен вакансиями Zn и соответственно избыточным содержанием Te. Этому способствует обычные способы синтеза ZnTe сплавлением исходных компонентов. Избыточный теллур создает примесные уровни p-типа, расположенные выше края заполненной зоны на 0,2±0,3 эВ [50]. Энергия ионизации неконтролируемых (природных) акцепторных уровней, обусловленных вакансиями цинка, для наиболее чистого *p*-ZnTe ($p = 1\cdot10^{15}$ см$^{-3}$) составляет 0,058 эВ [29]. Наряду с этим, обнаружены также акцепторные уровни с E = 0,05 [61], 0.013 эВ [62] и более глубокие, энергия ионизации которых составляет 0,12 эВ [50]. Предполагается, что эти уровни обусловлены двузаряженными вакансиями цинка.

По данным [3], энергия образования двукратно заряженных вакансий цинка составляет 3,96 эВ. Энергия же размещения атомов цинка в ZnTe, согласно работе [37], 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 [52]. Собственными дефектами в CdSe, согласно [16,39,41-45,60,63-64], являются дефекты по Шоттки (V_{Se} и V_{Cd}). При этом, поскольку *CdSe имеет обычно n-тип проводимости* [65], есть основания считать преобладающими электрически активными собственными дефектами во всей области гомогенности CdSe двукратно заряженные вакансии селена. Дефекты по Шоттки проявляются в ZnSe. Однако, есть также мнение [34], что преобладающими дефектами в ZnSe и CdSe могут быть дефекты Френкеля. При исследовании фотолюминесцентных свойств пленок селенида цинка (T = 300 и 77 K) обнаружены две широкие полосы свечения с пиками при 6240 и 9400 Å, которые связываются с вакансиями селена (или атомами цинка в междуузлиях) и вакансиями цинка соответственно. *С точки зрения электропроводности ZnSe* нет

По данным [3], энергия образования двукратно заряженных вакансий цинка составляет 3,96 эВ. Энергия же размещения атомов цинка в ZnTe, согласно работе [37], 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 [52]. Собственными дефектами в CdSe, согласно [16,39,41-45,60,63-64], являются дефекты по Шоттки (V_{Se} и V_{Cd}). При этом, поскольку *CdSe имеет обычно n-тип проводимости* [65], есть основания считать преобладающими электрически активными собственными дефектами во всей области гомогенности CdSe двукратно заряженные вакансии селена. Дефекты по Шоттки проявляются в ZnSe. Однако, есть также мнение [34], что преобладающими дефектами в ZnSe и CdSe могут быть дефекты Френкеля. При исследовании фотолюминесцентных свойств пленок селенида цинка (T = 300 и 77 K) обнаружены две широкие полосы свечения с пиками при 6240 и 9400 Å, которые связываются с вакансиями селена (или атомами цинка в междуузлиях) и вакансиями цинка соответственно. *С точки зрения электропроводности ZnSe* нет

принципиального различия между избыточными атомами цинка (Zn_i) и вакансиями селена (V_{Se}). *Он может быть n- и p-типа* [66].

Рассмотрим теллурид кадмия, который является одним из объектов исследования в данной работе. Теллурид кадмия (CdTe) — химическое соединение кадмия и теллура. Является прямозонным (ΔE = 1,51 эВ) полупроводником типа $A^{II}B^{VI}$. Его основные физико-химические, физические свойства отражены в табл. 1.5. О практическом использовании теллурида кадмия сказано в п.1.3.

Таблица 1.5

Электрические свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$ [3]

Соединение	Ширина запрещённой зоны ΔE, эВ	Температурный коэффициент ширины запрещённой зоны $*10^{-4}$, эв/град	Изменение ΔE с давлением$*10^6$, эВ/кбар	Приведённая эффективная масса		Диэлектрическая постоянная	
				Электронов m_n/m_0	Дырок m_p/m_0	Высокочастотная (оптич.)	Низкочастотная (статич.)
ZnS S W	3,6 -	-5,3-3,8 (97<T<293° K)	+5,7 +9	0,25 -	0,5-1 -	8 -	- -
ZnSe S	2,7	-7,2 (90<T<400° K)	+6	0,15-0,17	0,6	8,1	5,75
ZnTe S	2,2	-	+6	0,2	0,1-0,3	10,1	8,26
CdS S W	2,4	-4,9 (77<T<300° K)	- +3,3	0,1-0,3 -	0,4-0,5 -	7-9,0 -	- -
CdSe S	1,8	-4,6 (90<T<400° K)	-	0,13	0,45	9,7-10,7	-
CdTe S	1,5	-4,1 (77<T<394° K)	-	0,14±0,02	0,35±0,05	11,0	7,6

Рассмотрим теллурид кадмия, который является одним из объектов исследования в данной работе. Теллурид кадмия (CdTe) — химическое соединение кадмия и теллура. Является прямозонным (ΔE = 1,51 эВ) полупроводником типа $A^{II}B^{VI}$. Его основные физико-химические, физические свойства отражены в табл. 1.5. О практическом использовании теллурида кадмия сказано в п.1.3.

1.2. Основные поверхностные свойства соединений типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$

Основные результаты многолетних исследований поверхностных свойств алмазоподобных полупроводников нашли отражение в многочисленных статьях, монографиях И.А. Кировской и ее учеников [1,3,67]. Здесь заслуживают внимания следующие аспекты.

Химический состав поверхности и природа активных центров. В их роли преимущественно выступают координационно-ненасыщенные атомы (для кислотно-основных процессов) и вакансионные дефекты (для окислительно-восстановительных процессов).

Влияние на активную поверхность оксидных фаз. Доказано: поверхность полупроводника не экранируется оксидными фазами и преимущественно «сама» участвует в адсорбционно-каталитических процессах.

Характер и механизм взаимодействия различных по природе газов и паров — возможных компонентов технологических и окружающей сред, газовых выбросов транспорта, предприятиями различного профиля, выдыхаемого воздуха, компонентов изучаемых реакций (окисления, восстановления, гидрирования, дегидрирования, дегидратации).

Отмечается: адсорбционные процессы сопровождаются образованием ионов, ион-радикалов типа H^{2+}, H^{+}, O^{2-}, O^{-}, C^{2-}, донорно-акцепторных комплексов типа $R^{+\delta}$ – $Me^{-\delta}$ (Me – поверхностный атом металла, R — молекула реагента). Последние при участии дефектов и локализованных носителей электронов переходят в ион-радикалы (например, $CO_2^{+\delta}$ – $Me^{-\delta}$ в CO_2^{-}).

Механизмы каталитических реакций (таких как окисление водорода, оксидов углерода (IV) и азота (II), гидрирование оксидов углерода (CO, CO_2), восстановление NO_2 аммиаком, оксидом углерода (II), разложение изопропилового спирта, муравьиной кислоты). Показано: типичные окислительно-восстановительные реакции протекают преимущественно по ударному ион-радикальному или ионному, а реакции разложения — по адсорбционному, донорно-акцепторному механизмам. Имеется тесная связь между элементарными актами реакции и адсорбции, между механизмами реакции и совместной адсорбции соответствующих реагентов.

Отмечается: адсорбционные процессы сопровождаются образованием ионов, ион-радикалов типа H^{2+}, H^{+}, O^{2-}, O^{-}, C^{2-}, донорно-акцепторных комплексов типа $R^{+\delta}$ – $Me^{-\delta}$ (Me – поверхностный атом металла, R — молекула реагента). Последние при участии дефектов и локализованных носителей электронов переходят в ион-радикалы (например, $CO_2^{+\delta}$ – $Me^{-\delta}$ в CO_2^{-}).

Механизмы каталитических реакций (таких как окисление водорода, оксидов углерода (IV) и азота (II), гидрирование оксидов углерода (CO, CO_2), восстановление NO_2 аммиаком, оксидом углерода (II), разложение изопропилового спирта, муравьиной кислоты). Показано: типичные окислительно-восстановительные реакции протекают преимущественно по ударному ион-радикальному или ионному, а реакции разложения — по адсорбционному, донорно-акцепторному механизмам. Имеется тесная связь между элементарными актами реакции и адсорбции, между механизмами реакции и совместной адсорбции соответствующих реагентов.

Закономерности и принципиальные особенности в изменении кислотно-основных адсорбционных, каталитических и физических *свойств реальной поверхности алмазоподобных полупроводников*. Наиболее четко они прослеживаются в рядах аналогов и твердых растворов замещения. К ним следует отнести зависимости между кислотно-основными, адсорбционно-каталитическими свойствами и шириной запрещенной зоны, электропроводностью, работой выхода электрона, оптическими спектрами, спектрами ЭПР, магнитной восприимчивостью, другими физическими, физико-химическими характеристиками полупроводников; между каталитическими свойствами и ЭДС, термоЭДС; между кислотно-основными, адсорбционно-каталитическими, электронными свойствами и составом твердых растворов и др.

Здесь, в отличие от обычных феноменологических корреляций, долгое время используемых в адсорбции и катализе, *установленные закономерности имеют глубокую физическую основу*, заложенную в природе активных центров, роль которых выполняют преимущественно координационно-ненасыщенные поверхностные атомы и структурные вакансионные дефекты. Они же ответственны и за биографически медленные поверхностные состояния [22,23,68,69]. К такому фундаментальному выводу удалось прийти на основе изучения механизма и кинетики заряжения

поверхности (временных зависимостей поверхностной электропроводности, контактной разности потенциалов и изменения работы выхода электрона, вольт-амперных характеристик), соответственно происхождения и механизма изменения спектра поверхностных состояний, в сочетании с оптическими, электронно-спектроскопическими, электронно-микроскопическими, магнитными исследованиями, при протекании атомно-молекулярных процессов (наиболее детально адсорбционных). Они же ответственны и за биографически медленные поверхностные состояния [22,23,68,69]. К такому фундаментальному выводу удалось прийти на основе изучения механизма и кинетики заряжения поверхности (временных зависимостей поверхностной электропроводности, контактной разности потенциалов и изменения работы выхода электрона, вольт-амперных характеристик), соответственно происхождения и механизма изменения спектра поверхностных состояний, в сочетании с оптическими, электронно-спектроскопическими, электронно-микроскопическими, магнитными исследованиями, при протекании атомно-молекулярных процессов (наиболее детально адсорбционных).

Необходимо подчеркнуть: при наличии единой основы происхождения активных центров и поверхностных состояний, все найденные закономерности вливаются в главную закономерность — взаимосвязь атомно-молекулярных и электронных процессов, раскрытие механизма которой явилось важнейшей, основополагающей задачей [22,23,68,69].

Сделанный фундаментальный вывод об одних и тех же агентах, ответственных за активные центры атомно-молекулярных процессов и биографические поверхностные состояния, открывает пути к управлению поверхностью целого класса полупроводников, бинарных и многокомпонентных. Они должны сводиться к изменению концентрации структурных дефектов и координационной ненасыщенности поверхностных атомов, соответственно их эффективного заряда (например, вследствие термической вакуумной обработки, взаимодействия поверхности с

Необходимо подчеркнуть: при наличии единой основы происхождения активных центров и поверхностных состояний, все найденные закономерности вливаются в главную закономерность — взаимосвязь атомно-молекулярных и электронных процессов, раскрытие механизма которой явилось важнейшей, основополагающей задачей [22,23,68,69].

Сделанный фундаментальный вывод об одних и тех же агентах, ответственных за активные центры атомно-молекулярных процессов и биографические поверхностные состояния, открывает пути к управлению поверхностью целого класса полупроводников, бинарных и многокомпонентных. Они должны сводиться к изменению концентрации структурных дефектов и координационной ненасыщенности поверхностных атомов, соответственно их эффективного заряда (например, вследствие термической вакуумной обработки, взаимодействия поверхности с различными средами, воздействий γ-, ИК-облучений, механохимической активации, изменения состава за счет легирования и получения твердых растворов). К ним следует отнести зависимости между кислотно-основными, адсорбционно-каталитическими свойствами и шириной запрещенной зоны, электропроводностью, работой выхода электрона, оптическими спектрами, спектрами ЭПР, магнитной восприимчивостью, другими физическими, физико-химическими характеристиками полупроводников; между каталитическими свойствами и ЭДС, термоЭДС; Показано: типичные окислительно-восстановительные реакции протекают преимущественно по ударному ион-радикальному или ионному, а реакции разложения — по адсорбционному, донорно-акцепторному механизмам, соответственно происхождения и механизма изменения спектра поверхностных состояний, в сочетании с оптическими, электронно-спектроскопическими, электронно-микроскопическими, магнитными исследованиями, при протекании атомно-молекулярных процессов (наиболее детально адсорбционных).

Химический состав поверхности и природа активных центров. В их роли преимущественно выступают координационно-ненасыщенные атомы (для кислотно-основных процессов) и вакансионные дефекты (для окислительно-восстановительных процессов).

В последнее время творческий коллектив под руководством профессора И.А. Кировской продолжает работы по созданию теории управления поверхностью бинарных и более сложных алмазоподобных полупроводников, необходимой для поиска и разработки новых эффективных материалов и катализаторов, улучшения и создания новых полупроводниковых приборов и устройств(например, сенсоров экологического и медицинского назначения), использованию полученных новых материалов в нанотехнике.

Работы в этом плане включают такие логически увязанные стадии, как получение полупроводников в пленочном, в том числе в нанопленочном состоянии при расширении их арсенала; сознательное регулирование поверхностных свойств (адсорбционных, электрофизических, оптических); получение полупроводниковых твердых растворов различного состава; исследование физико-химических свойств реальной поверхности; выявление новых зависимостей «объемное свойство – состав», установление параллелизма (взаимосвязи) между ними и зависимостями «поверхностное свойство (кислотно-основное, адсорбционное, каталитическое) – состав» и последующие практические разработки новых наноразмерных материалов, высокочувствительных и селективных сенсоров, полупроводниковых катализаторов и фотокатализаторов.

Определенным звеном в этой цепи решаемых задач является данная диссертационная работа.

1.3. Применение соединений типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$

Подвижность носителей тока в значительной мере определяет частотные характеристики полупроводниковых приборов. Для создания приборов сверхвысокочастотного диапазона необходимы полупроводниковые материалы, обладающие высокими значениями подвижности электронов и дырок. Аналогичное требование предъявляется и к полупроводниковым материалам, используемым для изготовления фотоприемников. Для создания совершенных гетероструктур

Рекомендуемо использовать полупроводниковые материалы. Полупроводниковые материалы должны обладать одинаковым типом кристаллическоц решетки. Период, коэффициент термического расширения – в этих еличинах различия должны сводиться к минимуму. Существуют важные технические характеристики, которые определяет плотность полупроводникового материала - это удельный расход материала, масса прибора [3].

Бинарные алмазоподобные полупроводники – InP и CdTe, являющиеся одними из объектов исследований в настоящей работе, применяются во многих областях приборостроения [1,3,67].

Фосфид индия - полупроводниковый материал типа $A^{III}B^{V}$, обладающий высокой электронной подвижностью, высокочастотными характеристиками. Следовательно, устройства на основе InP имеют значительные преимущества в области микроволновых и миллиметровых волн и являются лучшим вариантом для систем мобильной связи и высокоскоростной оптической передачи. Фосфид индия используется в качестве люминофора, применяется для изготовления светоизлучающих диодов белого света, не содержащих тяжелых металлов, в оптоволоконных сенсорных системах, фотодетекторах, солнечных элементах на космических станциях [70-83]. Все больше корпораций таких, как ESA - Европейское космическое агентство используют устройства на базе InP для изучения космоса [71]: оснащенные InP транзистор с высокой подвижностью электронов, монолитная микроволновая интегральная схема, малошумящий усилитель [71]. Американская компания ведет разработки антенны на основе InP для военной спутниковой связи сверхвысокой частоты [72]. Для удовлетворения возрастающей коммуникационной потребности современного мира системам мобильной связи необходим переход на 5G, т.е. на более высокие несущие частоты в режиме миллиметровых волн (ммВт) (30–300 ГГц). В этой области также нашел применение InP, который является основой высокопроизводительных фотонных интегральных схем и устройств для связи и зондирования в открытом космосе[73].

Фосфид индия - полупроводниковый материал типа $A^{III}B^{V}$, обладающий высокой электронной подвижностью, высокочастотными характеристиками.

Следовательно, устройства на основе InP имеют значительные преимущества в области микроволновых и миллиметровых волн и являются лучшим вариантом для систем мобильной связи и высокоскоростной оптической передачи. Фосфид индия используется в качестве люминофора, применяется для изготовления светоизлучающих диодов белого света, не содержащих тяжелых металлов, в оптоволоконных сенсорных системах, фотодетекторах, солнечных элементах на космических станциях [70-83]. Все больше корпораций таких, как ESA - Европейское космическое агентство используют устройства на базе InP для изучения космоса [71]: оснащенные InP транзистор с высокой подвижностью электронов, монолитная микроволновая интегральная схема, малошумящий усилитель [71]. Американская компания ведет разработки антенны на основе InP для военной спутниковой связи сверхвысокой частоты [72]. Для удовлетворения возрастающей коммуникационной потребности современного мира системам мобильной связи необходим переход на 5G, т.е. на более высокие несущие частоты в режиме миллиметровых волн (ммВт) (30–300 ГГц). В этой области также нашел применение InP, который является основой высокопроизводительных фотонных интегральных схем и устройств для связи и зондирования в открытом космосе[73]. Для удовлетворения возрастающей коммуникационной потребности современного мира системам мобильной связи необходим переход на 5G, т.е. на более высокие несущие частоты в режиме миллиметровых волн (ммВт) (30–300 ГГц). В этой области также нашел применение InP, который является основой высокопроизводительных фотонных интегральных схем и устройств для связи и зондирования в открытом космосе. Американская компания ведет разработки антенны на основе InP для военной спутниковой связи сверхвысокой частоты [72]. Для удовлетворения возрастающей коммуникационной потребности современного мира системам мобильной связи необходим переход на 5G, т.е. на более высокие несущие частоты в режиме миллиметровых волн (ммВт) (30–300 ГГц). В этой области также нашел применение InP, который является основой высокопроизводительных фотонных интегральных схем и устройств для связи и зондирования в открытом космосе[73]. Теллурид кадмия, являясь представителем алмазоподобных полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, уже используется в фотоприемниках,

плоских панелях, дисплеях, электролюминесцентных приборах, светодиодах, солнечных батареях, инфракрасных окнах, лазерах, геологических устройствах, датчиках ультрафиолетового света, при изготовлении электромеханических, оптоэлектронных приборов, как детектор излучения рентгеновских лучей, гамма-лучей, бета- и альфа-частиц и сейчас находит все новые области практического применения.

Теллурид кадмия, являясь представителем алмазоподобных полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, уже используется в фотоприемниках, плоских панелях, дисплеях, электролюминесцентных приборах, светодиодах, солнечных батареях, инфракрасных окнах, лазерах, геологических устройствах, датчиках ультрафиолетового света, при изготовлении электромеханических, оптоэлектронных приборов, как детектор излучения рентгеновских лучей, гамма-лучей, бета- и альфа-частиц и сейчас находит все новые области практического применения [74].

Для расширения и повышения эффективности развития областей современной техники необходимы новые материалы с заложенными возможностями как плавного, регулярного, так и экстремального изменения свойств. Такие возможности открывают твердые растворы на основе бинарных алмазоподобных полупроводников (прежде всего, типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$), представителями которых являются рассматриваемые в диссертационной работе твердые растворы системы InP-CdTe. Такие возможности открывают твердые растворы на основе бинарных алмазоподобных полупроводников, представителями которых являются рассматриваемые в диссертационной работе твердые растворы системы InP-CdTe.

1.4. Твердые растворы. Общая характеристика. Твердые растворы на основе алмазоподобных полупроводников типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$

1.4.1.Твердые растворы. Общая характеристика

Часто два вещества при любом их соотношении образуют фазы переменного состава как в жидком, так и в твердом состоянии.

Если рассматривать растворы как фазы переменного состава, сохраняющие однородность при изменении соотношений между их компонентами, то нельзя ограничивать понятие о растворах только жидким состоянием и не называть растворами газообразные и твердые фазы переменного состава. Таким образом, учение о фазах позволяет обобщить понятие раствора, распространив его на три агрегатных состояния вещества.

Особенно большое значение имеют *твердые фазы переменного состава*, которые *принято называть твердыми растворами*.

Выделяющаяся из раствора твердая фаза зачастую состоит не из кристаллов чистого компонента или химического соединения, а из двух и более компонентов, одновременно участвующих в образовании кристалла и равномерно распределяющихся в нем, то есть образуются «смешанные кристаллы», иначе, твердые растворы.

Согласно рентгенографическим исследованиям, существует *два типа твердых растворов*: внедрения и замещения [3]

К первому типу относятся твердые растворы, при кристаллизации которых атомы или молекулы растворяющегося компонента размещаются в пустых местах решетки растворителя, между ее узлами, они могут образоваться лишь при условии: размеры атомов или молекул растворяющегося путем внедрения компонента обычно не должны превышать 0,6 диаметра атомов, молекул основного компонента — растворителя. По мере накопления внедряемого вещества число атомов, молекул в ячейке и объем увеличиваются, соответственно устойчивость решетки растворителя уменьшается. Поэтому концентрация растворяющегося вещества не может быть выше некоторого предела, другими словами, *имеет место ограниченная растворимость*.

Такие растворы обычно образуются при растворении в металлах неметаллов (например, водорода, бора, углерода, азота).

В твердых растворах второго типа – твердых растворах замещения атомы, молекулы или ионы растворяющегося вещества (компонента) располагаются в узлах кристаллической решетки вместо атомов, молекул или ионов растворителя. То есть, атомы, молекулы или ионы одного вещества замешают в кристаллической решетке атомы, молекулы или ноны другого вещества, При этом тип решетки и число атомов в ячейке сохраняются, но изменяются ее объем и плотность.

Для их образования требуется выполнение определенных условий: очень важно, чтобы кристаллические структуры замещающего и замещаемого компонентов были достаточно близки и радиусы их атомов, молекул или ионов различались не очень сильно.

Если компоненты имеют ионные решетки, то по Гольдшмидту для образования твердых растворов необходимы:

— аналогия химических формул компонентов;

— равенство по знаку зарядов их составляющих ионов;

— возможная близость радиусов и степени поляризации ионов обоих компонентов;

— сходство симметрии и размеров кристаллических ячеек.

Как отмечалось не раз атомы, молекулы и ионы твердых растворов раполагаются в хаотическом порядке.

Это относится к твердым растворам замещения. Когда речь идет о равномерном распределении кристаллитов, имеется в виду лишь статистический смысл. Тогда сопоставляются объемы, которые способны содержать большое количество кристаллических ячеек. По аналогии состав раствора и расвовесного с ним пара не совпадают по составу, так же как и не совпадают состав твердого раствора и составом его жидкой фазы. Все равновесные диаграммы состояния имеют общий характер. Однако перед началом эксперимента по приготовлению твердых растворов, следует обратиться к литературным данным, найти равновесные диграммы, бинарных компонентов нужной системы, чтобы определить температурные интерваллы и более точно расчитать пределы растворимости.

При выполнении названных условий замещение не вызывает чрезмерных напряжений в кристаллической решетке и устойчивыми могут оказаться твердые растворы любого состава. Это значит, что компоненты системы неограниченно растворимы один в другом и можно получить непрерывный ряд твердых растворов от 0 до 100 % каждого из них

Примером может служить система AgCl-NaCl. Кристаллическая решетка обоих компонентов — кубическая гранецентрированная, длины ребер кубов элементарных ячеек, радиусы катионов AgCl и NaCl соответственно равны 5,56 и 5,628 Å; 1,13 и 0,98 Å.

В некоторых кристаллических системах наблюдается как неограниченная, так и ограниченная взаимная растворимость компонентов. Переход от неограниченной растворимости к ограниченной происходит при изменении условий, например при охлаждении, и сопровождается превращением однородного твердого раствора в смесь мелких кристаллов двух типов. Такой переход называют разрывом сплошности. Он соответствует расслоению жидких растворов.

Это относится к твердым растворам замещения. Когда речь идет о равномерном распределении кристаллитов, имеется в виду лишь статистический смысл. Тогда сопоставляются объемы, которые способны содержать большое количество кристаллических ячеек. По аналогии состав раствора и расвовесного с ним пара не совпадают по составу, так же как и не совпадают состав твердого раствора и составом его жидкой фазы. Все равновесные диаграммы состояния имеют общий характер. Однако перед началом эксперимента по приготовлению твердых растворов, следует обратиться к литературным данным, найти равновесные диграммы, бинарных компонентов нужной системы, чтобы определить температурные интерваллы и более точно расчитать пределы растворимости.

1.4.2. Твердые растворы на основе бинарных алмазоподобных полупроводников $A^{III}B^{V}$ — $A^{II}B^{VI}$

Системы типа $A^{III}B^{V}$ — $A^{II}B^{VI}$ относятся к новому типу гетеровалентного замещения. Здесь и катионообразователи, и анионообразователи различной валентности — представители разных групп периодической системы Д. И. Менделеева. Общим для этих веществ является природа межатомных связей (тетраэдрические ковалентные связи) и, как следствие этого,— идентичность кристаллических структур. Физико-химические и электрические свойства таких систем почти не исследованы. В отличие от изовалентных твердых растворов замещения, для растворов гетеровалентного замещения между соединениями $A^{III}B^{V}$ и $A^{II}B^{VI}$, а также между ними и соединениями других типов характерно то, что атомы-заместители в решетке основного вещества ведут себя как электрически активные примеси. Это приводит в первую очередь к легированию основного вещества, а с увеличением содержания второго компонента в сплаве — к изменению кристаллической решетки и, как следствие этого, к изменению их физических свойств. Химическое взаимодействие в таких системах не должно носить характер обменной реакции: при обменном взаимодействии система уже перестает быть бинарной, а становится тройной взаимной. С точки зрения физико-химического анализа, истинная система с катион-анионным гетеровалентным замещением должна быть стабильным сечением соответствующей тройной взаимной необратимой системы.

Полученные до настоящего времени сведения о твердых растворах систем $A^{III}B^{V}$-$A^{II}B^{VI}$, представителями которых являются рассматриваемые в диссертационной работе твердые растворы $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$, изложены в монографиях [1,3,67].

1.4.3. Система InP-CdTe

При изучении диаграммы состояния системы InP-CdTe можем сказать об образовании в системе непрерывного ряда твердых растворов. Твердые растворы имеют ограниченную растворимость компонентов. Данная система была исследована методами [84] дифференциально-термического, рентгенофазного анализов и измерения микротвердости и приведена на рис.1.6.

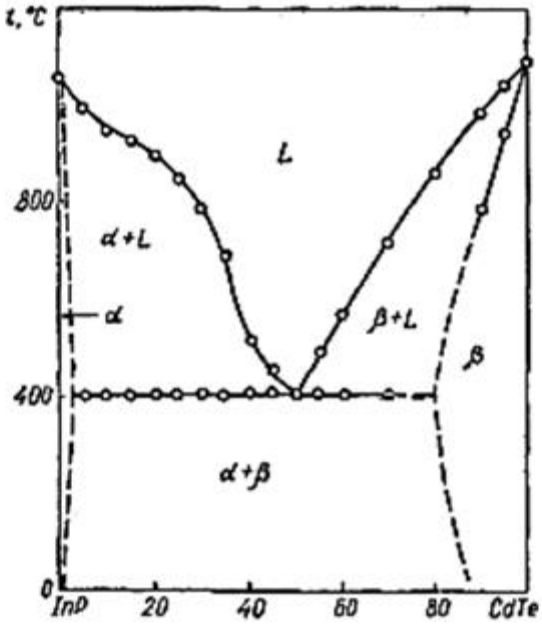


Рис.1.6. Диаграмма состояния системы InP-CdTe [84]

Диаграмма состояния эвтектического типа. Эвтектика содержит 50% InP и кристаллизуется при 410^0C. В системе имеются две структурные составляющие - первичные кристаллы и мелкодисперсная смесь двух фаз, которая является эвтектикой.

Растворимость на основе InP - 3%, со стороны CdTe - 20-25%. Температура эвтектического превращения очень низкая, по сравнению с температурами плавления исходных компонентов.

1.5 Методы исследования объемных и поверхностных свойств твердых материалов, адсорбентов

1.5.1 Рентгенографические исследования

Целью рентгеноструктурного анализа является установление соответствия между атомной структурой исследуемого образца и пространственным распределением рентгеновского излучения, рассеянного образцом [85].

Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны с длиной λ в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-12} нм или от 1 до 0,001 нм. Такой же порядок величины

имеют атомы и межатомные расстояния в твердых телах и жидкостях, поэтому о рассеянии рентгеновского излучения на веществе можно говорить как о дифракции.

При этом решение прямой задачи – определение дифракционной картины по известному расположению атомов в образце – является хотя и сложным, но выполнимым, тогда как решение обратной задачи – восстановление расположения атомов в рассеивающем объекте по распределению дифрагированной интенсивности – наталкивается на ограничения фундаментального характера. Все развитие рентгеноструктурного анализа связано с попытками обойти эти фундаментальные ограничения, попытками вполне успешными, о чем свидетельствует множество расшифрованных структур.

Разработаны различные методы и подходы к решению задач структурного анализа, феноменологические описания, допуски и упрощения, позволяющие сформулировать начальное приближение и далее последовательно уточнять структуру.

Кроме того, исследование взаимодействия рентгеновского излучения с веществом дает возможность оценить не только структурные характеристики образца, но и некоторые субструктурные параметры.

Наиболее частое применение рентгеноструктрутный анализ нашел в исследовании стуртуры минералов, а также других твердых материалов. Также не малую роль играет изучение катализаторов, так популярных сейчас в промышенности. Рентгеноструктурный анализ позволяет узнать фазовый состав, постоянную решетки, деформацию кристаллических решеток, степень дисперсности. И зачастую, самую важную информацию, такую как изменение вышеперечисленных характеристик в процессе образования контактов и даже в процессе работы выбранных материалов [86-90]. Все это, несомненно, обеспечивает рентгеноструктурному анализу достойное место в методах исследования твердых адсорбентов и катализаторов.

1.5.2 Микро- и электронная микроскопия

Несмотря на то, что оптическая спектроскопия достигла определенного совершенства - разрешающая способность оптического микроскопа составляет до 7000, значительное преимущество имеет электронная микроскопия.

Теоретические основы электронной микроскопии во многом сходны с теорией оптической (световой) микроскопии. Для достижения наибольшей разрешающей способности вместо световых лучей в электронном микроскопе используют поток электронов.

Устройство электронного микроскопа в основном аналогично устройству обычного светового микроскопа (рис. 1.7).

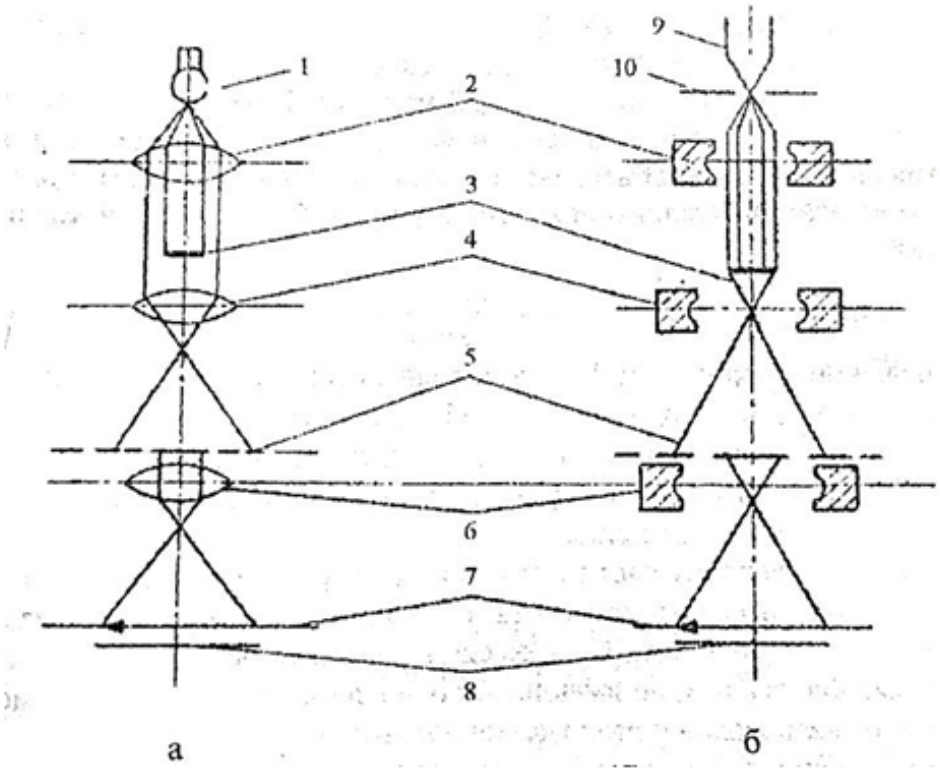


Рис. 1.7. Схема хода лучей в световом (а) и электронном (б) микроскопах: 1-световой поток; 2- конденсорные линзы; 3- исследуемый объект; 4-линзы объектива; 5-промежуточное изображение; 6-проекционные линзы (окуляр); 7-конечное изображение; 8-фотопластинки: 9 и 10 катод и анод электронной пушки

В электронном микроскопе используется вместо лучей света потом электронов и соотвественно вместо оптических проекционных линз (окуляра), оптического конденсора, объектива светового микроскопа пециальные электростатические или электромагнитные проекционные линзы 6, конленсоры 2 и объективы 4. Источником электронов служит нагреваемая электрическим током вольфрамовая нить диаметром 0,1 мм. Электроны, испускаемые нитью, ускоряются электрическим полем (с разностью потенциалов от 30 до 100 кВ), приложенным между нитью и анодом. В центре анода имеется небольшое отверстие, через которое пролетают электроны (в виде узкого пучка), используемые в дальнейшем для получения изображения. Эта часть электронного микроскопа получила название «электронная пушка».

Поскольку электроны даже при сообщенной им энергии могут пройти в воздухе при нормальном давлении расстояние всего лишь 0,2 мм, в электронном микроскопе поддерживается высокий вакуум (остаточное давление должно быть менее $1 \cdot 10^{-3}$ Па).

Для получения качественного изображения применяют образцы очень малой толщины, которые наносят на тонкие подложки из аморфного материала. Увеличение толщины образца не только ухудшает качество фотографии, но и может привести к его термодеструкции [86].

Известно, что физико-механические свойства материалов определяются их микроструктурой, которая зависит от электронного строения, химического состава и технологии их получения. У исследователей при изучении структурного состояния часто возникают методические трудности при выборе методов и методик исследований, типа прибора и т.д. Здесь предпочтительными являются методы растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ позволяет одновременно исследовать размеры и форму зерен, распределение зерен и фаз по размерам, определить состав фазы и распределение химических элементов по ее площади и по площади исследуемого образца, химическую неоднородность по площади шлифа, а также получить изображение объекта в широком диапазоне увеличений во вторичных и отраженных электронах.

Принципиальная схема растрового электронного микроскопа представлена на рис.1.8 [86-90].

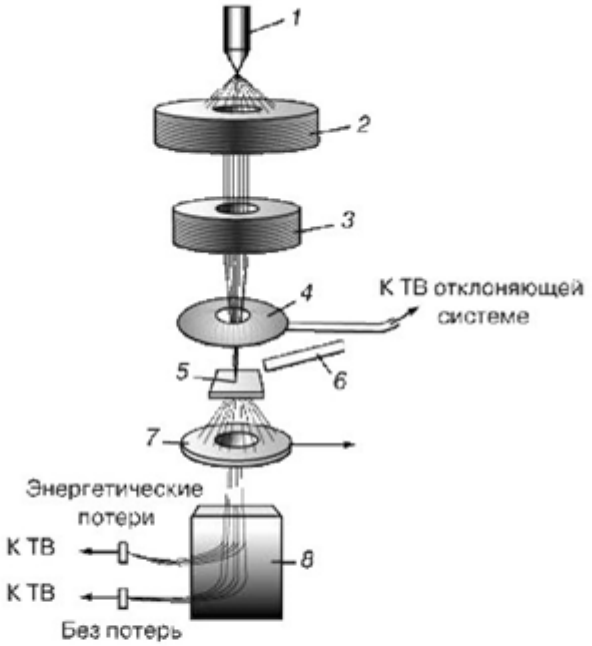


Рис. 1.8. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа:
1 – источник электронов; 2 – ускоряющая система; 3 – магнитная линза;
4 – отклоняющие катушки; 5 – образец; 6 – детектор отраженных электронов;
7 – кольцевой детектор; 8 – анализатор источник электронов [86].

В основе работы источника электронов лежит явление эмиссии (испускания) электронов металлами в вакууме при высокой температуре или в сильном электрическом поле.

1.5.3 Инфракрасная спектроскопия (ИКС) применительно к изучению поверхностных слоев

Метод ИКС, модифицированный для изучения поверхностных слоев, в чем мы обязаны работам академика А.Н. Теренина и его учеников (см.. например, [22,23]), остается и в настоящее время одним из прямых способов наблюдения взаимодействий и превращений, протекающих на поверхности при адсорбции. Он позволяет получать непосредственную информацию об изменениях в электронном строении молекул при адсорбции, о структуре, химическом составе образующихся при этом поверхностных соединений, о природе активных центров поверхности твердого тела и механизме взаимодействия с ними различных молекул.

По сравнению с обычной инфракрасной спектроскопией, экспериментальные особенности инфракрасной спектроскопии адсорбированного состояния заключаются только в специальной конструкции оптической кюветы и в особых методах приготовления образца-адсорбента. Прежде всего, свойства последнего, а не аппаратура определяют степень точности метода. Наиболее трудной частью исследований является интерпретация спектральных проявлений адсорбции. До сих пор её проводят преимущественно путем установления соответствия между полосами поглощения в спектре адсорбционных систем и полосами поглощения молекул в жидкой или твердой фазах. Для широкого круга адсорбционных систем подобные сопоставления дают согласующиеся между собой результаты. Однако такая интерпретация спектров носит эмпирический характер, поэтому в последнее время все чаще прибегают к их теоретическому анализу. Используемым и развиваемым направлением эмпирического и теоретического анализов спектров адсорбционных слоев, как и тонкостями методики снятия ИК-спектров, посвящен целый ряд работ [22,91,92]. Обратимся к одной из них [91], посвященной исследованию поверхности алмазоподобных полупроводников.

Возможности применения ИКС-метода в этих исследованиях были ограничены свойствами образцов. Наиболее приемлемым объектом оказался арсенид галлия [22], который использовался в форме монокристаллических пластинок *n*-проводимости, с ориентацией <100>, толщиной 0,35 мм, $S_{геом}$ = 10 см^2, а также таблеток тех же размеров. Остальные образцы использовались преимущественно в форме таблеток и пленок.

Спектры поглощения снимали на двухлучевом ИК-призменном спектрометре ИСК-14 А с призмами из LiF, KBr, NaCl на скорости развертки 115 см$^{-1}$, а также на спектрометрах Specord-75 и UR-20 (Цейс, ГДР) с теми же признаками в области от 400 до 4000 см$^{-1}$.

Измерительная вакуумная кювета изображена на рис. 1.9.

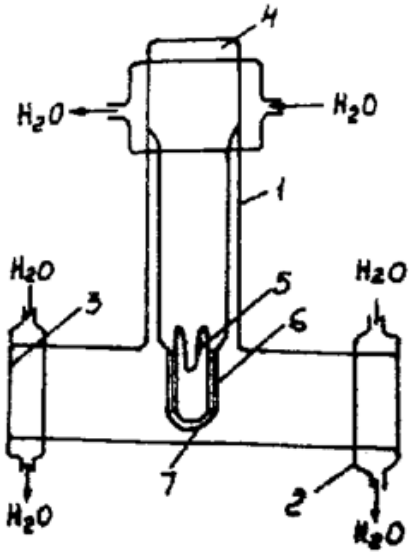


Рис. 1.9. Вакуумная кювета для снятия ИК-спектров

Корпус кюветы выполнен из кварцевого стекла. Прозрачные для ИК-света окна из KBr или NaCl (3) прикрепляются к нему на эпоксидной смоле. Для предотвращения нагревания окон до температуры плавления смолы и сублимации KBr, NaCl предусмотрена система охлаждения их водой (2). Внутри кюветы имеется кварцевый держатель образца (4). Образец вставляется в пазы рамки в нижней части держателя (6) и располагается перпендикулярно ходу луча спектрометра. Для нагревания образца используется нихромовая спираль, которая проходит в канале держателя около образца (7). Температура в зоне нагрева фиксируется с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещенной в термопарный карман держателя (5), конец которой касается образца. Такая кювета позволяет регистрировать ИК-спектры адсорбированных и десорбированных молекул в заданном интервале температур и давлений (T = 293 — 673 K, P = $1{,}33 \cdot 10^{-3}$— 6665 Па).

Для разделения «поверхностных» и «объемных» сигналов использовали сравнительную кювету, идентичную измерительной, в которой соблюдались те же условия, но при отсутствии образца. Наряду с обычной, выполняли дифференциальную форму записи спектра. При этом в пучок сравнения помещали образец, совершенно такой же, как исследуемый адсорбент. Этим исключали обусловленное им поглощение.

Снятые ИК-спектры поглощения многократно дублировались и, кроме того, контролировались методом ИКС МНПВО.

Метод ИСК МНПВО

Этот метод, предложенный Харриком [22] применительно к изучению состояния поверхности и тонких пленок, основывается на измерении света, отраженного поверхностью и возвращенного обратного, в более плотную среду. При этом происходит многократное его поглощение на границе раздела образец — пленка и внутри пленки.

Этот метод, предложенный Харриком [22] применительно к изучению состояния поверхности и тонких пленок, основывается на измерении света, отраженного поверхностью и возвращенного обратного, в более плотную среду. При этом происходит многократное его поглощение на границе раздела образец — пленка и внутри пленки.

В результате метод МНПВО позволяет избежать названные выше трудности при обычной методике снятия спектров поглощения, связанные с сильным рассеянием света при исследовании полупроводников, непрозрачностью высокодисперсных образцов для ИК-излучения, и открывает возможность исследовать адсорбционные процессы на поверхности монокристаллических образцов и достаточно тонких пленок с сильными полосами поглощения. По сравнению с трансмиссионными методами, чувствительность его ~ в 3 раза выше.

В результате метод МНПВО позволяет избежать названные выше трудности при обычной методике снятия спектров поглощения, связанные с сильным рассеянием света при исследовании полупроводников, непрозрачностью высокодисперсных образцов для ИК-излучения, и открывает возможность исследовать адсорбционные процессы на поверхности монокристаллических образцов и достаточно тонких пленок с сильными полосами поглощения. По сравнению с трансмиссионными методами, чувствительность его ~ в 3 раза выше.

Для записи спектров необходимо иметь приставку МНПВО к серийному спектрофотометру и элемент МНПВО - прозрачную оптическую деталь со специальными свойствами и определенной геометрией [22].

1.5.4. Исследование кислотно-основных свойств

1.5.4.1 Метод гидролитической адсорбции. Определение pH изоэлектрического состояния поверхностей

Сущность метода определения pH изоэлектрического состояния состоит в исследовании гидролитической адсорбции адсорбента - амфолита. Адсорбент-амфолит, помещённый в раствор электролита, в зависимости от pH среды, будет диссоциировать либо по типу кислот, либо по типу оснований, т.е будет либо подкислять, либо подщелачивать исходный раствор. В изоэлектрической точке, когда диссоциация амфолита идёт по типу кислот и по типу оснований в равной степени, исходный раствор не изменяет своего pH [22,93]. Значение pH среды, в которой амфотерное соединение отщепляет равные (очень малые) количества H^+ и OH^-, соответствует водородному показателю изоэлектрического состояния амфотерного соединения.

1.5.4.2 Неводное кондуктометрическое титрование

Метод неводного кондуктометрического титрования используется для оценки концентрации кислотных центров на поверхности и выявления их природы, основан на измерении электропроводности раствора при добавлении титранта. При этом сколько компонентов в смеси (растворенных веществ, ионов и т.д.) – столько изломов на кривой кондуктометрического титрования [93].

В качестве растворителя используют метилэтилкетон, обладающий амфотерными свойствами [93]. После установления равновесия систему оттитровывают раствором этилата калия, концентрацию которого оценивают путем кондуктометрического титрования 0.1 н. раствором уксусной кислоты. По результатам измерений строят дифференциальные кривые зависимости удельной электропроводности от объема титранта.

На основе полученных кривых рассчитывают концентрацию кислотных центров (для отдельных пиков и общую) по формуле:

$$c = VN \times 1000/m,$$

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

1.5.4.3 Мехонохимические исследования

Механохимия – сравнительно новое направление науки, возникшее в 70-х годах. Основными вопросами механохимии являются:

- исследование химических процессов, происходящих в момент механического воздействия на твердое вещество;
- изучение влияния предварительной механической обработки на реакционную способность твердых веществ.

Процесс измельчения рассматривают не только как процесс увеличения поверхности, но и как процесс возникновения различных дефектов в кристаллах и увеличения поверхностной энергии. В этом смысле об измельчении следует говорить и как о химическом процессе. Энергию, расходуемую на измельчение, можно представить как сумму двух величин:

$$dU = dU_{физ.измельч} + dU_{хим.реакции}$$

Соотношения между слагаемыми в уравнении зависят от приложенной нагрузки. При маленьких нагрузках второе слагаемое незначительно и им можно пренебречь.

В последнее время высказан ряд соображений о явлениях, сопровождающих измельчение твердых тел.

При тонком измельчении частицы твердых тел испытывают значительные деформации, приводящие к разрушению кристаллической структуры и значительному повышению химической активности аморфизированных поверхностных слоев. Логично ожидать, что и молекулы жидкостей, адсорбированных на твердых частицах, будут разрушаться в процессе измельчения. Продукты диссоциации жидкости в момент своего возникновения обладают высокой активностью и поэтому могут образовать прочные соединения с частицами твердых тел, находящимися в поверхностных слоях. Не исключено также проникновение их в объем по дефектам структуры.

С учетом физических явлений, протекающих при измельчении, Тиссеном, Майером и Хайнике [68] была предложена модель механохимических процессов «магма-плазма». Согласно этой модели, выделяющаяся при ударе или истирании энергия, вследствие слабой теплопроводности твердых тел, приводит не только к локальному подъему температуры, но и к возникновению такого состояния вещества, в котором оно находится в виде ионов и электронов (плазма). Если же измельчение осуществляется в водной среде, то создаются условия для гидротермальных реакций.

Использование механохимического метода в данной работе позволило иметь дело со свежеобразованными поверхностями и следить за их поведением в выбранной реакционной среде (воде) по продуктам взаимодействия последней с поверхностными атомами полупроводников, обнаруживаемым по ИК-спектрам [68] и соответственно по изменению pH. Исследования свежеобразованных поверхностей в выбранной реакционной среде были нацелены на более четкое выявление природы активных центров, а также возможностей механохимической активации поверхностей.

Информация о кислотно-основныхсвойствах поверхностей, возможности их регулирования являются важными при поиске новых адсорбентов, материалов современной техники, катализаторов, при создании датчиков экологического и медицинского назначения и соответственно для полупроводникового газового анализа [68]. По численному значению $pH_{пз}$ поверхностей полупроводников можно оценить силу и соотношение ее кислотных и основных (акцепторных и донорных) центров [68], а также предварительно предсказать механизм поверхностного взаимодействия реагентов (газов), характер этого взаимодействия.

1.5.5 Адсорбционные исследования

Для исследования адсорбционных процессов на границе газ — твердое тело обычно используют статические и динамические методы. *В статических методах* адсорбцию газа изучают путем наблюдения за падением давления в системе с постоянным объемом или за поглощением газа при постоянном давлении, то есть снимают изотермы и изобары адсорбции. При этом количество поглощенного газа определяют по разности давлений или объемов газа до и после адсорбции с

использованием газовых законов (объемный метод) или по привесу адсорбента (весовой метод). В любом случае особое значение имеет обезгаживание адсорбента, который затем помещают в атмосферу изучаемого газа и приводят в состояние равновесия с последним. *В статических методах* адсорбцию газа изучают путем наблюдения за падением давления в системе с постоянным объемом или за поглощением газа при постоянном давлении, то есть снимают изотермы и изобары адсорбции. При этом количество поглощенного газа определяют по разности давлений или объемов газа до и после адсорбции с использованием газовых законов (объемный метод) или по привесу адсорбента (весовой метод).

В динамических методах поток газа пропускают через слой адсорбента в равновесных условиях и фиксируют изменение концентрации газа после прохождения слоя адсорбента. Наибольшее распространение среди динамических методов получил хроматографический метод. Его сущность состоит в следующем. Адсорбирующиеся вещества движутся вдоль слоя адсорбента с различными скоростями, зависящими от адсорбционных свойств каждого компонента, и последовательно вымываются с этого слоя инертным, неадсорбирующимся газом. По выходе из слоя адсорбента изменение концентрации вымываемых веществ непрерывно фиксируется. В результате получается хроматограмма (рис.1.10). Ее анализ позволяет определить ряд адсорбционных характеристик системы газ - твердое тело.

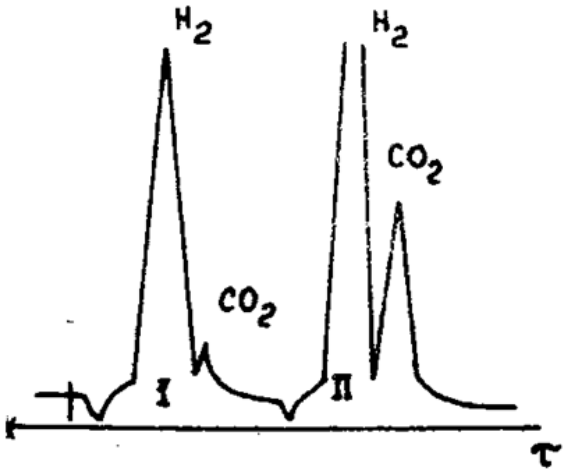


Рис. 1.10. Хроматограмма в процессе гидрирования CO_2 на алмазоподобных полупроводниках: I – соотношение высот пиков при чувствительности хроматографа (x 30), II – переключатель чувствительности [68]

Для изучения адсорбции газов статическими методами обычно применяют вакуумные установки, позволяющие выполнять эксперимент в условиях, обеспечивающих чистоту адсорбента, и, тем самым, сводить до минимума действие посторонних примесей, особенно газов, поглощенных адсорбентом. Схема типичной вакуумной установки для измерения адсорбции изображена на рис. 1.11.

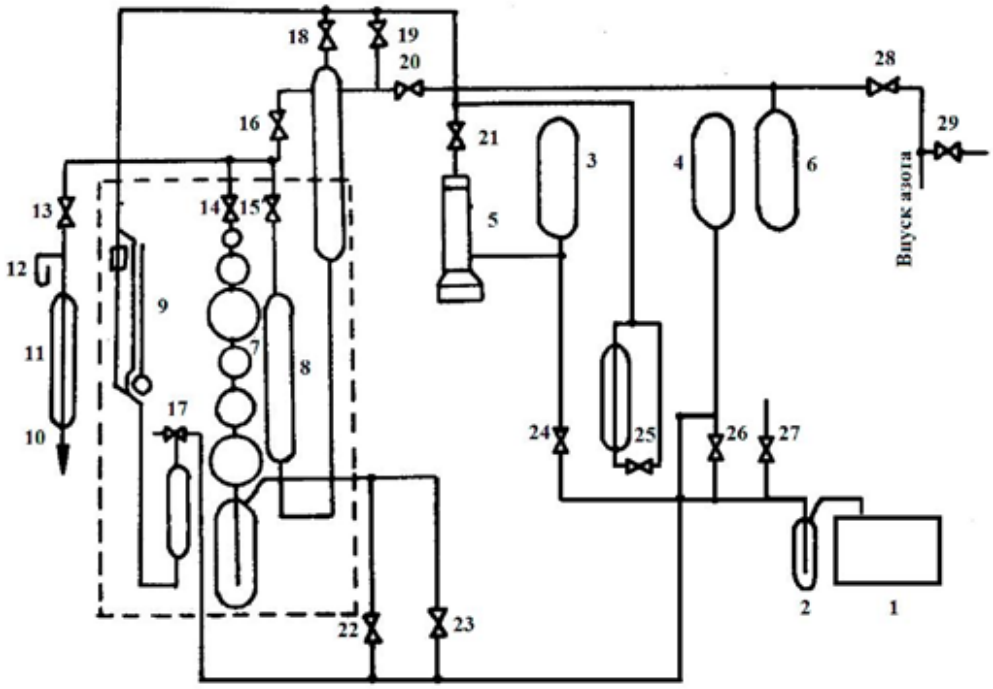


Рисунок 1.11. Подробная схема типичной классической вакуумной установки для измерения адсорбции газов: 1, 5 – насосы; 2, 12 – ловушки; 3, 4, 6 – резервуары; 7 – бюретка; 8 – *U*-образный манометр; 9 – манометр Мак-Леода; 10 – ампула с адсорбентом; 11 – вакуумная рубашка; 13 – 29 – краны

Согласно приведенной схеме, предварительное разрежение в системе до $5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст создается масляным форвакуумным насосом 1, снабженным ловушкой 2, охлаждаемой жидким азотом, и форбаллонами 3, 4. Высокий вакуум ($1{,}33 \cdot 10^{-6}$ Па) создается парамасляным диффузионным насосом. Очищенный газ, применяемый в качестве адсорбата, хранится в баллоне 6. Для дозировки газа и измерения давления в системе к гребенке с кранами присоединены многошариковая бюретка 7, U-образный ртутный манометр 8 и манометр Мак-Леода 9. К этой же гребенке присоединяется ампула с предварительно внесенным образцом 10, снабженная теплоизолирующей рубашкой и ловушкой 12, погружаемой в жидкий азот. Теплоизолирующая рубашка предохраняет объем трубки от влияния тепловой и холодной частей установки, а

ловушка защищает адсорбент от паров ртути, смазки и других летучих веществ во время обезгаживания и опытов.

Все детали установки принято готовить из молибденового стекла, и в целом она должна представлять собой цельнопаяную герметичную систему.

В диссертационной работе использовали более компактную безртутную вакуумную установку, описанную в Главе 2.

В весовом методе обычно используют весы Мак-Бена-Бакра с кварцевыми или вольфрамовыми спиралями (чувствительность последних 10^{-2}-10^{-3} мг/мм) и платиновой чашечкой [68]. Растяжение спирали определяют с помощью катетометра или отсчетного микроскопа. Наиболее чувствительным из весовых методов является метод пьезокварцевого микровзвешивания.

1.5.5.1 Особенности метода пьезокварцевого микровзвешивания

В последнее время широкое распространение получили «пьезорезонансные кварцевые весы» с чувствительностью до $1{,}23 \cdot 10^{-11}$ г/см^{2}Гц, позволяющие измерять адсорбцию и изменения электрофизических параметров на одном и том же монокристаллическом образце.

Сущность пьезокварцевого взвешивания сводится к следующему. При возбуждении в кристаллической пластине кварца упругих колебаний в поперечном направлении, собственная частота колебаний f_0 будет определяться толщиной пластины d и скоростью распространения колебаний v:

$$f_0 = \frac{v}{2d}$$

Так как производная от амплитуды колебаний по координате в поперечном направлении на боковых гранях равна нулю, то упругие свойства поверхностных слоев пластины не влияют на собственную частоту колебаний. Следовательно, при нанесении на пластину тонких слоев инородного вещества изменение ее соответствует увеличению толщины на величину Δd, поскольку:

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{s \cdot \varrho}$$

$$\Delta m = -\varrho\left(\frac{N \cdot s}{f_0^2}\right) \cdot \Delta f$$

$$\Delta f = \left(\frac{-f_0^2}{\varrho \cdot N}\right) \cdot \left(\frac{\Delta m}{s}\right)$$

(Δm – масса инородного адсорбированного вещества, s – геометрическая поверхность электродов, ϱ – плотность кварца (2650 кг/м^3), $N = f_0 \cdot d$ – частотный коэффициент пластины данного среза).

Чувствительность пьезокварцевого взвешивания

$$K_f = \frac{f_0^2}{\varrho N}$$

тем выше, чем > f_0 и < N – частотный коэффициент. (Для АТ-среза N=1670 кГц/мм). Большую ошибку в адсорбционные измерения вносит температурный коэффициент частоты (ТКЧ), равный $\frac{df_0}{f_0 dT}$. Поэтому подбирают кварцевые срезы, имеющие нулевой коэффициент частоты в данном температурном интервале. Так, для АТ-среза ТКЧ близок к нулю в интервале 20-40°С.

Во избежание погрешностей, вносимых акустическим сопротивлением среды, используют газонаполнитель (гелий).

Для измерения массы адсорбированного вещества Δm сравнивают частоты колебаний либо измерительного и опорного кварца, либо измерительного кварца до адсорбции и при адсорбции [68].

Для осуществления измерения адсорбции методом пьезокварцевого микровзвешивания, а также толщины напыленных пленок необходимо возбудить колебания на кварцевом резонаторе. Эту функцию выполняет генератор (рис. 1.12).

Генератор состоит из одной микросхемы (модели микросхемы:74LS04N, К555ЛН1, 155ЛН1 при питании от 5 до 9 В постоянного тока), двух резисторов сопротивлением 0,8 Ом и одного резистора сопротивлением 0,2 Ом.

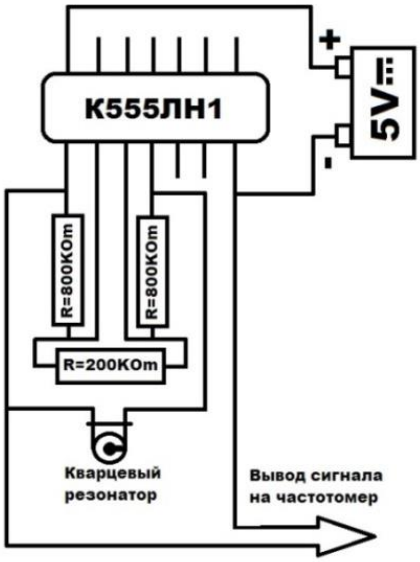


Рис.1.12. Схема подключения генератора

Методом термовакуумного напыления тонких пленок было получено и исследовано большинство образцов в данной работе, однако существуют и другие способы получения пленок: магнетронное осаждение тонких пленок, метод электронно-дугового напыления и т.д. Нами был выбран метод термовакуумного напыления потому что в силу конструктивных особенностей именно при использовании этого метода становиться возможным осуществлять “взрывное напыление”, т.е. насыпать порошок из специального дозирующего устройства на раскаленную подложку. Нами был выбран метод термовакуумного напыления потому что в силу конструктивных особенностей именно при использовании этого метода становиться возможным осуществлять “взрывное напыление”, т.е. насыпать порошок из специального дозирующего устройства на раскаленную подложку. Таким образом, нами были получены тонкие пленки твердых растворов и бинарных компонентов изучаемой системы InP-CdTe.

Есть ряд особенностей напыления тонких пленок. Для получения ровной поверхности высокой степени чистоты и заданного состава при термовакуумном напылении необходима глубина вакуума, расстояние от испарителя до подложки порядка 20см (данную величину можно варьировать в зависимости от количества напыляемого вещества). Испаритель должен быть изготовлен из тугоплавкого материала (тантал, молибден, ниобий, вольфрам). Выбор испарителя зависит от

испаряемого вещества. Нами был выбран метод термовакуумного напыления потому что в силу конструктивных особенностей именно при использовании этого метода становиться возможным осуществлять “взрывное напыление”, т.е. насыпать порошок из специального дозирующего устройства на раскаленную подложку.

1.5.5.2 Определение удельной поверхности

Современное исследование адсорбционных и каталитических свойств высокодисперсных тел немыслимо без знания площади их поверхности. Наряду с химической природой поверхности, этот показатель является наиболее важной характеристикой адсорбентов и катализаторов.

Во-первых, величина удельной поверхности ($S_{уд}$) определяет количество вещества, поглощаемого единицей массы адсорбента, дает необходимые сведения о характере адсорбционного процесса, о величине моно- и полимолекулярно-адсорбированных слоев, позволяет сравнить результаты теоретических расчетов величины адсорбции, поверхностной энергии, работы и теплоты адсорбции с экспериментальными данными и целым рядом других факторов, тесно связанных с применением адсорбентов (катализаторов) в различных отраслях промышленности и народного хозяйства.

Во-вторых, знание удельной поверхности адсорбентов позволяет глубже понять механизм адсорбции и гетерогенных каталитических реакций, судить о количестве и протяженности активных центров, а также о кинетике и избирательности адсорбционных и каталитических процессов.

Нами был выбран метод термовакуумного напыления потому что в силу конструктивных особенностей именно при использовании этого метода становиться возможным осуществлять “взрывное напыление”, т.е. насыпать порошок из специального дозирующего устройства на раскаленную подложку.

В настоящее время известно большое количество методов, когда-либо применявшихся и применяющихся сейчас для определения $S_{уд}$ твердых тел. Подробное описание этих методов можно найти в монографиях и обзорных статьях [7, 8, 34, 42, 57—59]. Развитию современных методов исследования поверхности адсорбентов и катализаторов в значительной мере способствовали работы Брунауэра, Эммета, Теллера, Хюттига, Грегга, Гаркинса и Юра, М. М. Дубинина, А. В. Киселева, Б. П. Беринга, В. В, Серпинского и др. По ряду принципиальных соображений наиболее достоверные сведения о величинах поверхности дают адсорбционные методы [57—59]. Из них самым распространенным остается метод, основанный на использовании низкотемпературных изотерм адсорбции газов (азота, аргона и др.). Этот метод был разработан и теоретически обоснован во второй половине тридцатых годов Брунауэром, Эмметом и Теллером.

В методе БЭТ удельную поверхность вычисляют по формуле:

$$S_{уд} = a_m \cdot \omega \cdot N \cdot 10^{-23},$$

где $S_{уд}$ — удельная поверхность, $м^2/г$; a_m — емкость мономолекулярного слоя, т. е., количество адсорбированного вещества, в ммоль/г, достаточное для покрытия поверхности твердого тела плотным монослоем; ω — площадь в $А^2$, занимаемая одной молекулой адсорбата в плотном мономолекулярном слое на поверхности адсорбента.

При разработке способа определения двух основных величин a_m и ω авторами сделан ряд допущений. Первоначально они предложили выделять на изотерме адсорбции так называемую «точку В», означающую переход от преимущественной адсорбции в первом слое к преимущественной адсорбции во втором и соответствующую, по мнению авторов, искомой величине a_m. Позднее ими была разработана теория полимолекулярной адсорбции, в основу которой положены постулаты Лэнгмюра и Поляни, и выведено уравнение изотермы адсорбции [68].

Напоминая, что теория БЭТ имеет немало слабых сторон [68], коснемся одной из них — допущения при вычислении ω. Последнее заключается в том, что элементарная площадка, занимаемая молекулой на поверхности адсорбента, является постоянной и может быть вычислена из предположения о сферической форме

адсорбированных молекул и их плотной упаковке в монослое, подобно упаковке молекул в жидкости или твердом теле.

То есть

$$\omega = 40{,}868\frac{M}{4\sqrt{2ND}}$$

(M — молекулярная масса адсорбата, D — плотность адсорбата, N — число Авогадро). Для плотной гексагональной упаковки

$$\omega = 1{,}09 \cdot \left(\frac{M}{ND}\right)^{2/3}.$$

Однако предположение о такого рода упаковке не может быть справедливым для молекул, форма которых далека от сферической. Предположение о сферической форме молекул с известными ограничениями можно априори считать справедливым лишь для простейших молекул типа азота, аргона, криптона, но оно неверно для более сложных молекул, например, воды, метанола, бензола и т. п. На величину ω таких молекул может влиять структура, химическая природа поверхности адсорбента и, в частности, определяемая последней возможная предпочтительная ориентация адсорбированных молекул [1.62,63].

В настоящее время при определении $S_{уд}$ адсорбентов и катализаторов по методу БЭТ в качестве адсорбата чаще всего используют азот при температуре его кипения. Он легко доступен, на большинстве твердых тел адсорбируется физически, физическая адсорбция азота малочувствительна к изменению природы поверхности адсорбента [4, 64, 65] и описывается преимущественно изотермой типа II. Поэтому метод определения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота стал практически стандартным.

Правда, некоторые авторы [66, 67] указывают на наличие квадрупольного момента у азота, которое может привести к изменению формы начального участка изотермы адсорбции. Но эти искажения не должны повлиять на положение точки B, используемой еще в ряде случаев для расчета $S_{уд}$ [64]. Пожалуй, единственным возражением против азота, как стандартного адсорбата, в методе определения $S_{уд}$ может явиться сравнительно большой диаметр его молекул. Пожалуй, единственным возражением против азота, как стандартного адсорбата, в методе определения $S_{уд}$

может явиться сравнительно большой диаметр его молекул. В случае тонкодисперсных образцов возможны искажения результатов измерения вследствие возмущающего действия пор или недоступности части поверхности для адсорбции молекул азота [7, 64, 68]. Для определения малых поверхностей часто используют инертные газы: криптон, ксенон, аргон [4, 7], отличающиеся более низкими значениями P_s и сферической симметрией молекул.

Для определения малых поверхностей часто используют инертные газы: криптон, ксенон, аргон [4, 7], отличающиеся более низкими значениями P_s и сферической симметрией молекул.

Подробности методики определения $S_{уд}$ на основе теории БЭТ применительно к алмазоподобным полупроводникам описаны в [68].

В настоящей диссертационной работе определение удельной поверхности исследуемых объектов (твердых растворов впервые) проводили на высокотехнологичном приборе – анализаторе адсорбции газов Quantachrome NOVA 4200e. Прибор для анализа адсорбции газов Quntachrome 4200e изображен на (рис. 1.13).

Рис.1.13. Прибор для анализа адсорбции газов: 1 - анализатор Quantachrome NOVA 4200e, 2 - панель состояния системы, 3 - зажимы, 4 - контроллер нагревательных оболочек, 5 - ячейки и вкладыши, 6 - встроенная клавиатура

Данная модель прибора совмещает в себе как установку для подготовки образцов к съемке (4 станции дегазации), так и измерительную часть (4 станции

съемки). Станции дегазации снабжены двумя нагревательными оболочками, позволяющими проводить дегазацию при температурах от комнатной до 450ºС, а также набором дополнительных приспособлений для активации поверхности образца в токе газа-адсорбата. Нагревательные оболочки и соответствующие им термопары подключаются в специальные разъемы, находящиеся в нижней части блока дегазации.

1.5.6 Определение электропроводности

Следствия, вытекающие из электронной теории адсорбции и, прежде всего, касающиеся влияния различных факторов на положение уровня Ферми, составили основу новых методов исследования поверхности. К таким следует отнести измерения электропроводности (σ) и работы выхода электрона (φ) в условиях адсорбции [52, 68,69].

Действительно, при химической адсорбции адсорбированная частица удерживает на себе (или около себя) свободный электрон или свободную дырку кристаллической решетки. Следствием этого является заряжение поверхности полупроводника, соответственно возникновение в приповерхностном слое объемного заряда, а в результате — искривление энергетических зон вблизи поверхности полупроводника. Концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне определяется положением уровня Ферми в запрещенной зоне. При искривлении зон концентрация свободных электронов и дырок на различных сечениях полупроводника, параллельных адсорбирующей поверхности, оказывается различной. Это вызывает изменение электропроводности в приповерхностном слое полупроводника, что при достаточно малой толщине кристалла может заметным образом отразиться на его общей электропроводности: чем больше загиб (Δε), тем больше изменение электропроводности.

Аналогичное наблюдается и с термоэлектронной работой выхода электрона, представляющей собой расстояние (в энергетических единицах) от уровня Ферми до уровня, соответствующего значению потенциала в пространстве вне кристалла. Ее изменение равно скачку потенциалов между поверхностью и объемом полупроводника.

Отсюда из измерений σ и φ должна следовать информация о характере связи и формах адсорбированных частиц, об изменении электронного состояния полупроводника при адсорбции. Работа выхода электрона, кроме того может служить энергетической характеристикой адсорбции, определяя $E_{a\ адс}$, а также ее теплово й эффект.

Количественной мерой электропроводности является величина удельной электропроводности (σ), которая определяется как величина, обратная удельному сопротивлению (ρ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho}(\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}).$$

Для однородного бруска с поперечным сечением S см2, длинной L см и сопротивлением R

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L}(\text{Ом} \cdot \text{см}).$$

Отсюда следует, что определение σ сводится к измерению сопротивления соответствующего образца.

Для выяснения влияния адсорбированных газов на электропроводность полупроводника предусмотрено использование цельнопаянного стеклянного реактора, снабженного молибденовыми или платиновыми (лучше остеклованными) электродами, зондами, ловушкой, охлаждаемой жидким азотом (типичный см. на рис. 6.15 в [68]).

Реактор включают в компенсационную электрическую схему (рис. 6.12 в [68]) и припаивают или посредством шлифа присоединяют к вакуумной установке. Это позволяет определять удельную электропроводность в вакууме и в атмосфере газов.

Осуществить измерения электропроводности новых полупроводниковых материалов в среде различных газов, нам удалось при помощи термовакуумного напыления исследуемого вещества на специально подготовленную подложку, в специально изготовленных емкостях, инертных к газам, с возможностью продувки определенной скоростью потока газа. В совокупности с измерительным прибором (например микроомметром) изготовленное нами устройство уже можно использовать в качестве газоанализатора. Чувствительными сенсорами в данном устройстве будут

пленки твердых растворов. Различные составы пленок в большей или меньшей степени чувствительны к основным (например NH_3) либо к кислотным (например NO_2) газам, что нам и предстоит выяснить.

Принципиальные требования к определению σ, но с элементами модернизации соблюдены в диссертационной работе (глава 2).

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исследуемые объекты и их получение

Объекты исследования представляли собой тонкодисперсные порошки ($S_{уд}$ = 0,36–0,41 $м^2/г$) и тонкие пленки (d=20-90 нм) твердых растворов InP-CdTe и бинарных компонентов системы.

2.1.1 Получение порошков твёрдых растворов

Порошки твердых растворов $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$ (x = 9; 12; 16; 18; 78; 82; 84; 88 мол. %) получали с использованием специально разработанной методики, базирующейся на изотермической диффузии и известных сведениях о физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InP, CdTe), в областях их взаимной растворимости, по обоснованным режиму и программе температурного нагрева ([95], табл.3.1).(Использовали высокотемпературную печь SNOL 6,7/1300 с автоматически регулируемой температурой).

Об образовании, структуре твердых растворов заключали по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами микро- и электронно-микроскопических исследований.

Полученные продукты представляли собой компактные поликристаллические слитки на дне ампул, которые затем извлекали и измельчали.

Заданные мольные составы сверяли с элементными, найденными на основе электронно-микроскопических исследований (см. ниже).

2.1.2 Получение пленок

Для получения пленок твердых растворов $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$ и бинарных соединений InP и CdTe использовали метод дискретного термического напыления, в основе которого – конденсация паров испаряемого вещества в условиях высокого вакуума (по законам Ламберта) на поверхности подложек, поставленных на пути их движения при $T = T_{комн}$ [68,96-97].

Напыление пленок (d = 20-90 нм) производили с использованием прибора ВУП-5, в рабочем объеме которого поддерживался высокий вакуум (до $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ Па), что позволило получить химически чистые, без посторонних примесей пленки. Подложками служили электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза с собственной частотой колебаний 10 МГц.

Толщину полученных пленок определяли:

1. По изменению частоты пьезокварцевого резонатора [18]:

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{s \cdot p} \qquad (2.1)$$

$$\Delta m = -\rho \left(\frac{N \cdot s}{f_0^2}\right) \cdot \Delta f \qquad (2.2)$$

(Δm – масса инородного адсорбированного вещества, $N = f_0 \cdot d$ – частотный коэффициент пластины (электродной площадки) данного среза (для АТ-среза N=1670 кГц/мм), f_0 – собственная частота колебаний кварцевой пластины, ρ – плотность кварца (2650 кг/м^3), s – геометрическая поверхность электродов;

2. Исходя из условий напыления по формуле [68]:

$$d = m \cdot \sin Q / (4\pi R^2 \rho), \qquad (2.3)$$

Где m – навеска образца, R – расстояние от испарителя до подложки, ρ – плотность испаряемого материала, Q – угол испарителя.

2.2. Аттестация твердых растворов

Как уже было сказано выше, об образовании, структуре твердых растворов заключали по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами микро-, электронно-микроскопических исследований.

2.2.1. Рентгенографические исследования

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» AXS(Германия) в CuKα – излучении (λ = 0,15406 нм, T = 293 К) по методике съемок в области дальних углов [12,15,67,99], при использовании

позиционно-чувствительного детектора Lynxeye, а также для расшифровки полученных рентгенограмм и уточнения параметров решеток – базы данных ICDDIPDF – 2 и программы TOPAS 3.0 (Bruker) соответственно.

По рентгенограммам строили штрих – диаграммы, вертикальные линии которых соответствуют положению и интенсивности рефлексов. По полученным данным рассчитывали значения параметра решеток (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы InP-CdTe.

Для компонентов, кристаллизующихся в кубической структуре сфалерита, параметр решеток a рассчитывали по формулам:

$$1/ d^2_{hkl} = sin^2\,\theta = (\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2))/4a^2\,; \quad (2.4)$$

$$a = \sqrt{(\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2))/4\,sin^2\theta}, \quad (2.5)$$

где h, k, 1- кристаллографические индексы плоскостей, λ - длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1{,}54056$ Å), d_{hkl} - межплоскостное расстояние.

На основании значений параметра элементарной ячейки и массы содержащихся в ней атомов определяли рентгенографическую плотность ρ_r по формуле:

$$\rho_r = M / V, \quad (2.6)$$

где M (кг) – масса всех компонентов, приходящихся на одну ячейку, отличающаяся для твёрдых растворов замещения и внедрения; V (м^3) – объём элементарной ячейки кристаллической решётки. Для кубической решетки:

$$V_{куб} = a^3 \quad (2.7)$$

(a – параметр решётки).

Массу всех компонентов в одной ячейке для непрерывного ряда твёрдых растворов вычисляли по формуле:

$$M = n(N_1M_1 + N_2M_2) / N_A, \quad (2.8)$$

где N_1, N_2 – мольные доли компонентов, M_1, M_2 – молярные массы компонентов, N_A – число Авогадро, равное $6{,}023*10^{23}$ моль$^{-1}$, n – число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку (для структуры сфалерита n = 4) [12].

2.2.2. Микро-, электронно-микроскопические исследования

Микроскопические исследования выполняли на приборах КН 8700 (Компания Xilox, Япония) и Микромед ПОЛАР-3 с разрешающей способностью до 7000; микроскопические исследования выполняли на приборах КН 8700 (Компания Xilox, Япония) и Микромед ПОЛАР-3 с разрешающей способностью до 7000; *электронно-микроскопические* – на растровом электронном микроскопе JCM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300. Анализ полученных спектров проводили методом фундаментальных параметров, при использовании программного обеспечения, поставляемого фирмой JEOL вместе с микроскопом (метод фундаментальных параметров является полуколичественным). Ускоряющее напряжение 20кВ.

На основе полученных РЭМ – изображений рассчитывали среднеповерхностный, среднечисленный и средневесовой диаметры частиц (d_s, d_n, d_q), коэффициент полидисперсности ($K_п$), величину удельной поверхности ($S_{уд}$) по формулам [86,100]:

$$d_n=\sum n_i d_i/\sum n_i \qquad (2.9)$$

$$d_s=\sum n_i d^3_i/\sum n_i d^2_i \qquad (2.10)$$

$$d_m=\sum n_i d^4_i/\sum n_i d^3_i \qquad (2.11)$$

$$K_п = \frac{d_n}{d_m} \qquad (2.12)$$

$$S_{уд} = \frac{6\cdot\sum n_i\cdot d_i^3}{\rho\cdot\sum n_i\cdot d_i^2} = \frac{6}{\rho\cdot d_s} \qquad (2.13)$$

где d_i – средний диаметр частиц фракций; n – число частиц в системе; ρ - рентгеновская плотность частиц; d_n, d_s, d_m – среднечисленный, среднеповерхностный и среднемассовый диаметры частиц; $K_п$ – коэффициент полидисперсности, $S_{уд}$– удельная поверхность.

Был проведен элементный анализ с указанием масс. % каждого атома бинарных компонентов и твердых растворов системы InP-CdTe. Рассчитаны их уточненные элементные составы.

2.3 Исследования кислотно-основных свойств

Кислотно-основные свойства поверхностей исследовали методами гидролитической адсорбции (определения водородного показателя изоэлектрического состояния – $pH_{изо}$), неводного кондуктометрического титрования, механохимии и ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО) [12,15,101].

2.3.1 Определение pH изоэлектрического состояния поверхностей методом гидролитической адсорбции

Гидролитическую адсорбцию проводили из раствора хлорида натрия с добавками 0,1 М растворов соляной кислоты и гидроксида натрия для создания строго определенного значения водородного показателя растворов (pH_0 от 4 до 9).

Навески поликристаллических образцов массой 0,1 г помещали в конические колбы с притертыми пробками, приливали в них по 10 мл заранее приготовленные растворы с точно определенными значениями pH_0. Затем колбы помещали в механическую мешалку, встряхивали в течение двух часов для установления адсорбционного равновесия и измеряли pH раствора, взятого над осадком после отстаивания ($pH_{кон}$). Для измерения pH использовали электронный pH-метр (Seven Easy pH Компании METTLER TOLEDO с комбинированным электродом Inlab 420).

По результатам измерений строили график зависимости изменения величины pH от исходного значения pH_0 ($\Delta pH = f(pH_0)$) и определяли pH изоэлектрического состояния в точке пересечения экспериментальной кривой с осью абсцисс.

2.3.2 Неводное кондуктометрическое титрование

Неводное кондуктометрическое титрование проводили для оценки концентрации кислотных центров на поверхности и выявления их природы.

Объектами исследований служили порошки твердых растворов и бинарных компонентов системы InP-CdTe. В качестве растворителя использовали метилэтилкетон [93]. Диспергирование осуществляли магнитной мешалкой.

Образец массой 0,05 г помещали в колбу для титрования и заливали 5 мл метилэтилкетона. Для установления равновесия систему оставляли на один час и затем оттитровали раствором этилата калия, который готовили из сухого этилового спирта и металлического калия по реакции:

$$2C_2H_5OH + 2K = 2C_2H_5OK + H_2\uparrow$$

Концентрацию раствора этилата калия устанавливали путем кондуктометрического титрования раствором уксусной кислоты (0,1н). Титрование проводили при комнатной температуре с использованием цифрового кондуктометра.

По результатам измерений строили дифференциальные кривые зависимости удельной электропроводности от объема титранта. На основе полученных кривых рассчитывали концентрацию кислотных центров (для отдельных пиков и общую) по формуле:

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

где m - масса адсорбента, г; V - объем этилата калия, пошедшего на титрование, мл; $C_н$ - нормальная концентрация раствора этилата калия, г-экв/л.

2.3.3 Механохимические исследования

Суть метода механохимических исследований поверхностей описана в главе 1.

В работе исследовано поведение свежеобразованных в выбранной реакционной среде – H_2O поверхностей твердых растворов и бинарных компонентов системы InP-CdTe, экспонированных на воздухе. Эти исследования сопровождались снятием ИК-спектров МНПВО и были нацелены на более четкое выявление природы активных центров, а также возможностей механохимической активации поверхностей.

Навеску образца массой 0,1 г помещали в агатовую ступку и заливали 10 мл воды. Через 10 мин, после измерения pH среды начинали измельчение образца. В процессе измельчения pH среды фиксировали через каждые 5 мин до установления постоянного значения.

На основании полученных данных строили кривые зависимости pH от времени.

2.3.4 ИК–спектроскопические исследования

ИК-спектроскопические исследования проводили на инфракрасном Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО (материал кристалла – германий, The PIKE Technologies HATR), в спектральном диапазоне 400-4000 $см^{-1}$.

2.4 Адсорбционные исследования

Адсорбционные исследования проводили методами пьезокварцевого микровзвешивания и волюметрическим, с использованием в том и другом случае вакуумной установки, модернизированной, по сравнению с подробно описанной в главе 1 (рис. 1.11). В волюметрическом методе адсорбенты $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$, InP, CdTe готовили в форме тонкодисперсных порошков ($S_{уд}$ = 0,36-0,41 $м^2/г$), которые предварительно «тренировали» при температуре 500 К и давлении $P = 1{,}33 \cdot 10^{-4}$ Па.

Рабочие интервалы температур и давлений составляли 250-490 К и 15-30 Па соответственно.

Газы-адсорбаты получали по известным методикам [102].

Диоксид азота – взаимодействием меди с концентрированной азотной кислотой с последующим пропусканием через осушитель - безводный $CuSO_4$:

$$Cu + 4\,HNO_3 \rightarrow Cu[NO_3]_2 + 2\,NO_2\uparrow + 2\,H_2O;$$

аммиак - нагреванием смеси соли - хлорида аммония и гидрооксида кальция:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

С последующим пропусканием через прокаленный (примерно при 1000°С) CaO.

О величине адсорбции судили по изменению давления в системе.

В методе пьезокварцевого микровзвешивания (сущность см. в гл. 1 и [68]) образцы представляли собой тонкие пленки (d = 20-90 нм), нанесенные на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза с собственной частотой колебаний 10 МГц. Интервалы температур и давлений составляли 250-473 К и 15-30 Па соответственно.

Чувствительность метода пьезокварцевого микровзвешивания достигала $1{,}23 \cdot 10^{-11}$ $г/см^2 \cdot Гц$ [68].

Кварцевый пьезоэлемент (датчик массы) подключали к генератору, измерение частоты проводили цифровым частотомером Ч3-33. Для определения массы адсорбированного вещества сравнивали частоты измерительного кварца до и при адсорбции. Величины адсорбции рассчитывали на единицы поверхностей. Для учета адсорбции газов на стенках установки проводили «холостые» опыты. Воспроизводимость результатов проверяли дублированием опытов [68]. Ошибка измерений не превышала 2 %.

При обработке экспериментальных данных определяли энергию активации (E_a), дифференциальную теплоту (q_a) и дифференциальную энтропию адсорбции (-ΔS).

Для определения энергии активации адсорбции применяли уравнение, использованое в работах [68, 103]. Данное уравнение получено на основе теории Рогинского [67], справедливой для адсорбции на неоднородных поверхностях при различных степенях заполнения, и имеет следующий вид:

$$E_a = 2.3 \cdot RTlg(t + t_0)/\tau_0 \ ,$$

Где t – момент времени на кинетической изотерме, t_0 – поправка, которая находится из тенгенса угла наклона кинетических изотерм в координатах: величина адсорбции a – lg$t$.

Дифференциальную теплоту адсорбции (q_a) определяли по полуэмпирическому уравнению, предложенному автором [68], (для всех участков изобар):

$$q_a = aRT^2\left(\frac{\partial lnP}{\partial lna}\right) - RTlnP$$

(q_a -дифференциальная теплота адсорбции, a - коэффициент теплового расширения адсорбата, a - величина адсорбции, P - равновесное давление) и по уравнению Клайперона-Клаузиса (для нисходящих участков изобар):

$$\frac{dlnP}{dT} = \frac{q_a}{RT^2}$$

(T - температура, P - равновесное давление, R - универсальная газовая постоянная, q - дифференциальная теплота адсорбции); дифференциальную энтропию адсорбции (-ΔS) – по уравнению [18]:

$$-\Delta S = \frac{-\Delta H}{T} + Rln\,{}^{P}/_{P^0},$$

где P^0 – стандартное давление, равное 760 мм.рт.ст или 101308 Па, P- равновесное давление, Па; -ΔH = q_a; T- абсолютная температура, K; R- молярная газовая постоянная.

2.5 Определение удельной электропроводности

О зарядовом состоянии поверхности судили по изменению удельной электропроводности адсорбента (σ) под действием газа-адсорбата (NO_2, NH_3). Определение σ основывалось на результатах измерения сопротивления компенсационным зондовым методом, согласно схеме (рис. 2.1, глава 1, [1,68],). Объекты исследования – наноразмерные пленки (толщиной 20-90 нм) помещали в специальный реактор с токопроводящими контактами из сплава ковар (рис. 2.2), который соединялся с вакуумной установкой.

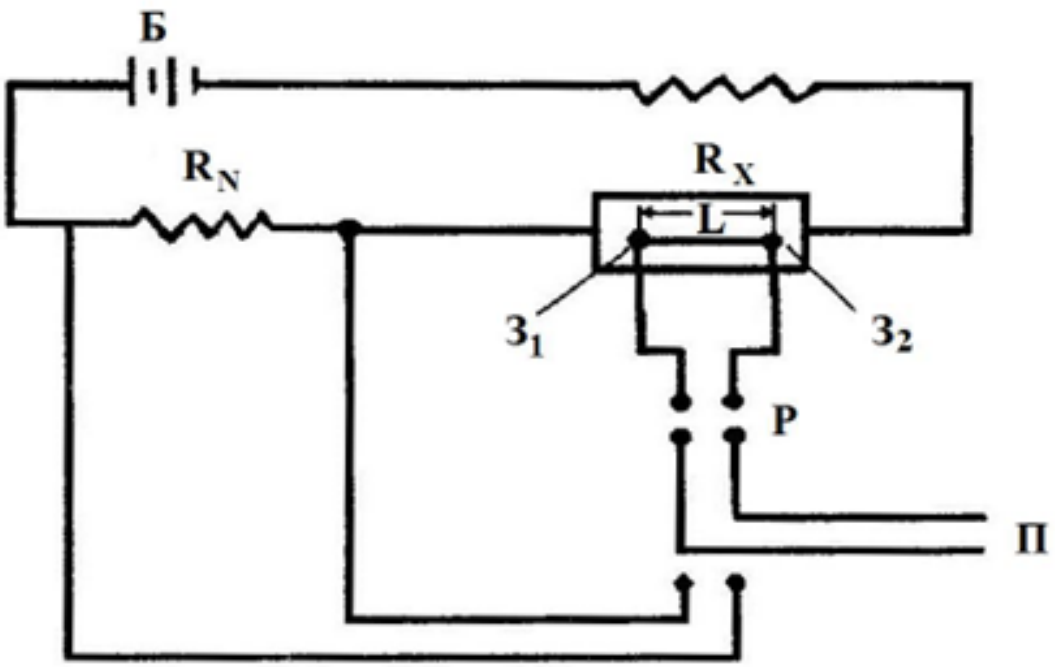


Рис. 2.1. Компенсационная схема измерения сопротивления зондовым методом: Б – аккумуляторная батарея, Р – переключатель, П – потенциометр, R_N – магазин сопротивления, R_X – исследуемый образец, $З_1$ и $З_2$ – зонды на расстоянии L

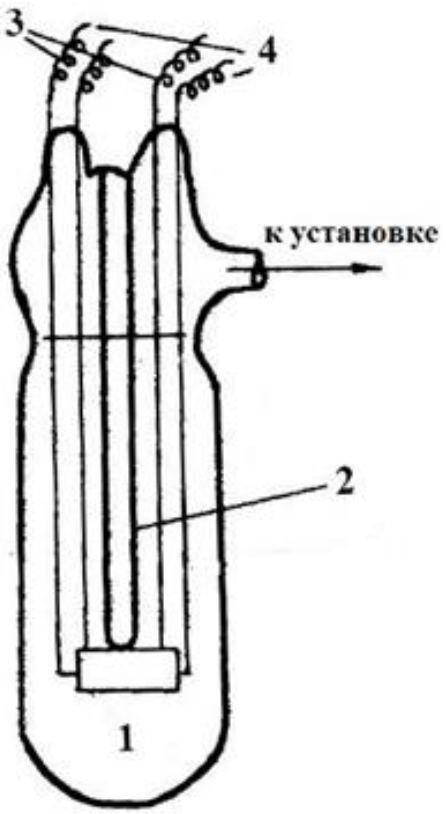


Рисунок 2.2. Реактор для измерения сопротивления образцов в условиях адсорбции газов: 1 – исследуемый образец (тонкая пленка); 2 – термопарный электронный датчик; 3, 4 – контакты и зонды

Условия эксперимента: T = 298-460 K, $P_н$ = 1,33·10^{-4} Па. Результаты измерений фиксировали с использованием автоматизированной системы записи изменений температуры, давления и сопротивления. Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики, обработки результатов количественного анализа и компьютерных программ.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики, обработки результатов количественного анализа и компьютерных программ.

При обработке результатов учитывали погрешности приборов [94-96].

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Получение твердых растворов

Объекты исследования - твердые растворы системы $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$ (x = 9; 12; 16; 18; 78; 82; 84; 88 мол. %) получали по специально разработанной методике, базирующейся на изотермической диффузии, известных сведениях о физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InP, CdTe) [104].

Синтез проводили в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах, в областях взаимной растворимости исходных бинарных соединений, в высокотемпературной печи SNOL 6.7/1300, с использованием специально разработанной программы температурного нагрева, представленной в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Программа температурного нагрева при синтезе твердых растворов

	Температура выдержки, °С	**Время нагрева, час**
Нагрев	200 - 450	60
	500	20
	550	20
	600	20
	650	20
	700	20
	750	20
	800	80
Охлаждение	700	20
	600	20
	500	80
	400	10
	300	10
	200	10
Итого		**410**

Продукты синтеза представляли собой поликристаллические слитки на дне ампул, подвергавшиеся последующему измельчению.

Тонкие пленки твердых растворов и бинарных компонентов системы InP-CdTe, получали методом дискретного термического вакуумного напыления на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза с собственной частотой колебаний 10 МГц с последующим отжигом в парах исследуемых объектов [68,105].

3.2. Аттестация твердых растворов

Об образовании твердых растворов в системе InP-CdTe, их кристаллической структуре судили по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами микро-, электронно-микроскопических исследований.

3.2.1 Рентгенографические исследования

Как показали ***результаты рентгенографических исследований*** (рис. 3.1), в системе InP-CdTe, при заданных составах образуются твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита. Об этом свидетельствуют: относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на рентгенограммах (дифрактограммах) бинарных соединений и твердых растворов, сдвиг линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий бинарных соединений при постоянном их числе, отсутствие дополнительных линий, соответствующих непрореагировавшим бинарным соединениям [106], размытости основных линий; преимущественно плавный, близкий к линейному характер зависимостей от состава рассчитанных на основе рентгенограмм (дифрактограмм) значений параметра (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) кристаллических решеток (рис. 3.2.).

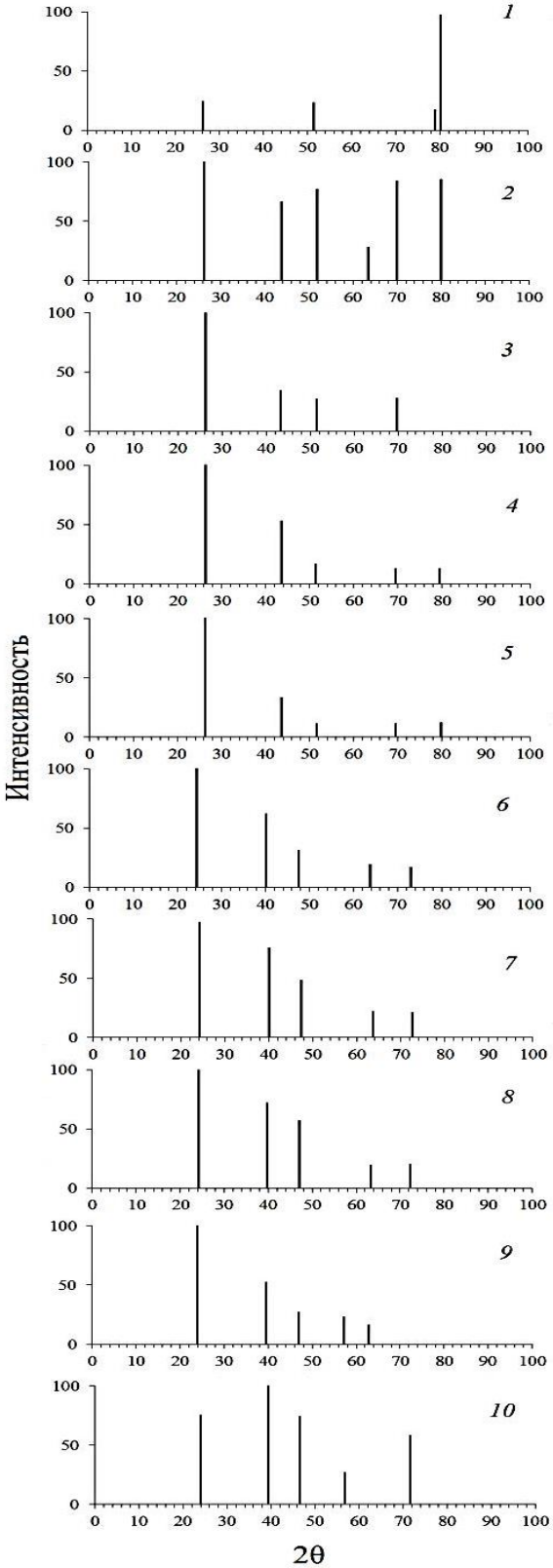


Рис. 3.1. Штрих-рентгенограммы компонентов систем InP-CdTe: 1 – InP, 2 – $(InP)_{0,88}(CdTe)_{0,12}$, 3 – $(InP)_{0,86}(CdTe)_{0,14}$, 4 – $(InP)_{0,84}(CdTe)_{0,16}$, 5 – $(InP)_{0,78}(CdTe)_{0,22}$, 6 – $(InP)_{0,18}(CdTe)_{0,82}$, 7 – $(InP)_{0,16}(CdTe)_{0,84}$, 8 – $(InP)_{0,12}(CdTe)_{0,88}$, 9 – $(InP)_{0,09}(CdTe)_{0,91}$, 10 – CdTe

Таблица 3.1

Значения параметра (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности кристаллических решеток компонентов системы InP-CdTe

X (мольная доля CdTe)	Тип кристаллической решетки	a, Å	d_{hkl}, Å			ρ_r, г/см^3	pH$_{изо}$
			111	220	311		
0	куб.	5,893±0,001	3,402	1,776	-	4,73	5,9
0,12	куб.	5,877±0,001	3,393	1,770	-	5,14	5,85
014	куб.	5,863±0,001	3,385	1,771	-	5,24	5,9
0,16	куб.	5,859±0,001	3,382	1,772	-	5,31	5,95
0,22	куб.	5,852±0,001	3,379	1,772	-	5,52	6,0
0,82	куб.	6,340±0,001	3,660	2,247	1,917	5,81	6,1
0,84	куб.	6,344±0,001	3,663	2,247	1,916	5,85	6,0
0,88	куб.	6,371±0,001	3,678	2,257	1,926	5,77	5,4
0,91	куб.	6,403±0,001	3,697	2,264	1,932	5,86	6,2
1	куб.	6,481 ±0,001	3,728	2,281	1,949	5,87	6,3

Отклонение от закона Вегарда концентрационной зависимости рентгеновской плотности $\rho_r = f(X_{CdTe})$ можно объяснить сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов, а отсюда – неоднородным распределением катион-анионных комплексов [8]. С этом согласуются и *результаты микро-, электронно-микроскопических исследований*, указавшие на поликристаллическую структуру компонентов системы InP-CdTe с неоднородным распределением кристаллитов (значение коэффициента полидисперсности – $K_п$ составляет ≥ 0,56) (табл.3.2).

О возможных отклонениях от закона Вегарда объемных свойств полупроводниковых твердых растворов было сказано в работах нашей школы неоднократно на основе анализа своих и литературных данных (см., например, [1,95,108]). Здесь уместно также назвать работу [111], авторы которой связывают отклонения от линейной зависимости $a = f(c)$ с возможной потерей при синтезе твердых растворов системы InSb-CdTe некоторого количества кадмия, имеющим, по сравнению с другими элементами системы (In, Sb, Te), наиболее низкую температуру кипения и наиболее высокую упругость пара.

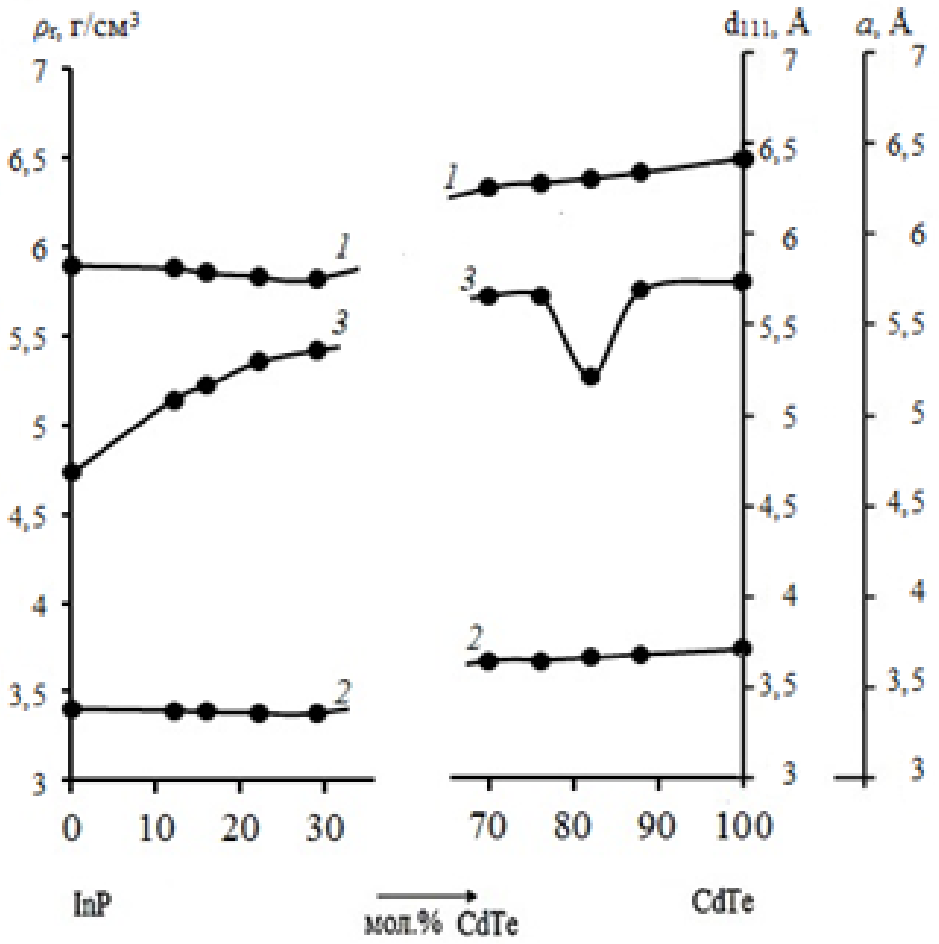


Рис. 3.2. Зависимости от состава значений параметра (а) - 1, межплоскостного расстояния (d_{111}) - 2 и рентгеновской плотности (ρ_r) - 3 компонентов системы InP-CdTe

3.2.2 Микро-, электронно-микроскопические исследования

При совокупном использовании результатов микро-, электронно-микроскопических исследований (рис. 3.3 - 3.22) были определены также средние размеры ($d_{ср}$ = 4-6 мкм), средние числа ($n_{ср}$ = 26) преобладающих частиц твердых

растворов и бинарных компонентов системы InP-CdTe, их элементные составы, практически совпадающие с заданными мольными составами (табл.3.3). При этом побочные химические соединения не обнаружены.

Обращает на себя внимание удовлетворительная согласованность с результатами электронно-микроскопических исследований результатов более доступных микроскопических исследований, что может облегчить и ускорить получение соответствующей информации при использовании менее дорогого оборудования.

Замечена вполне логичная корреляция между значениями плотности ($\rho_г$) и среднего числа частиц ($n_{ср}$), найденными соответственно на основе рентгенограмм и по микро-, электронно-микроскопическим изображениям (рис.3.23). Это обогащает возможность прогнозирования кислотно-основных свойств поверхностей получаемых новых материалов [113].

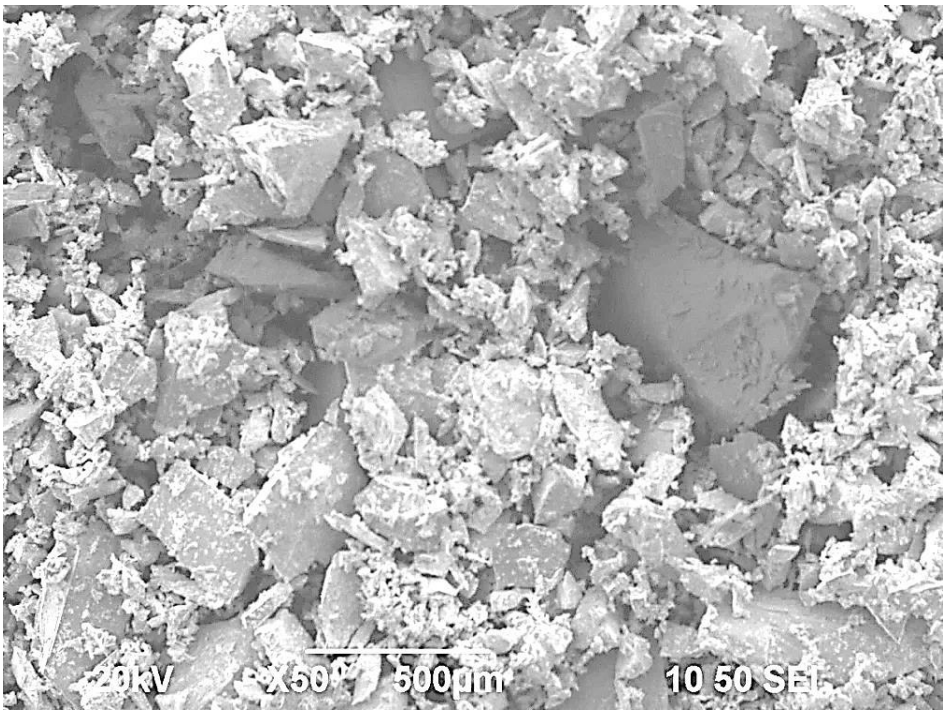


Рисунок 3.3 - РЭМ - изображение порошка InP в режиме фазового контраста

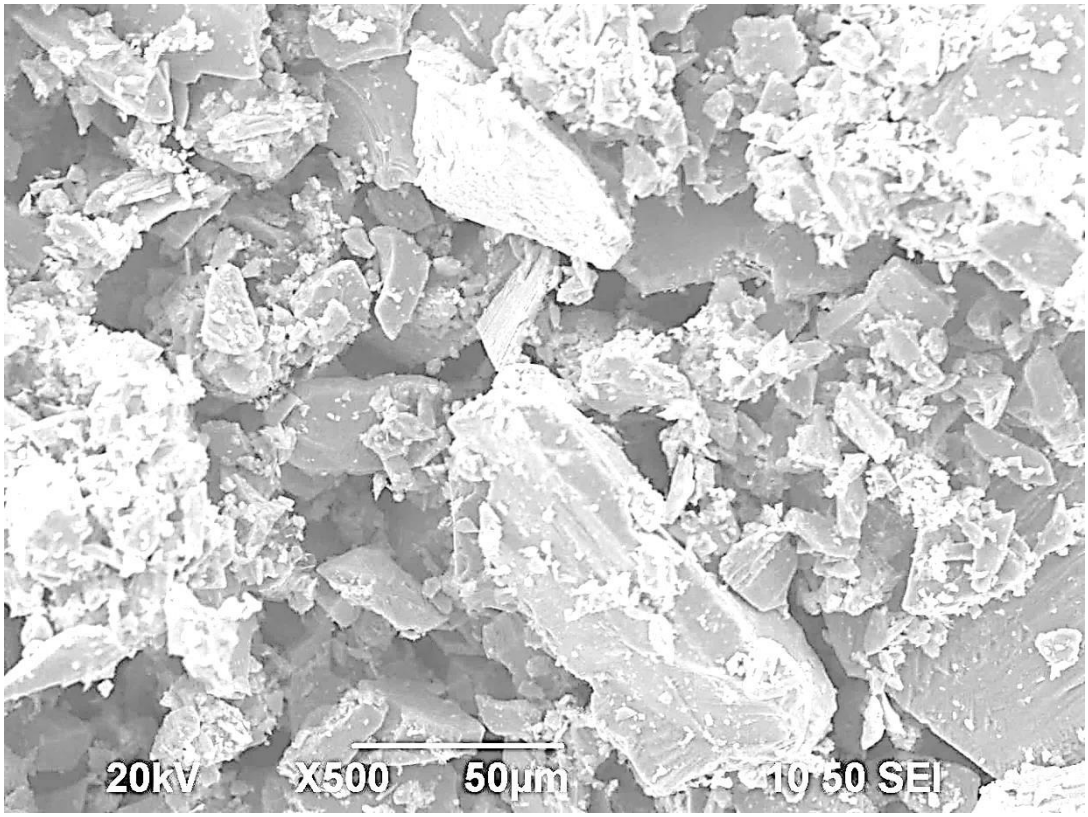


Рисунок 3.4 - РЭМ - изображение порошка $(InP)_{0,88}(CdTe)_{0,12}$ в режиме фазового контраста

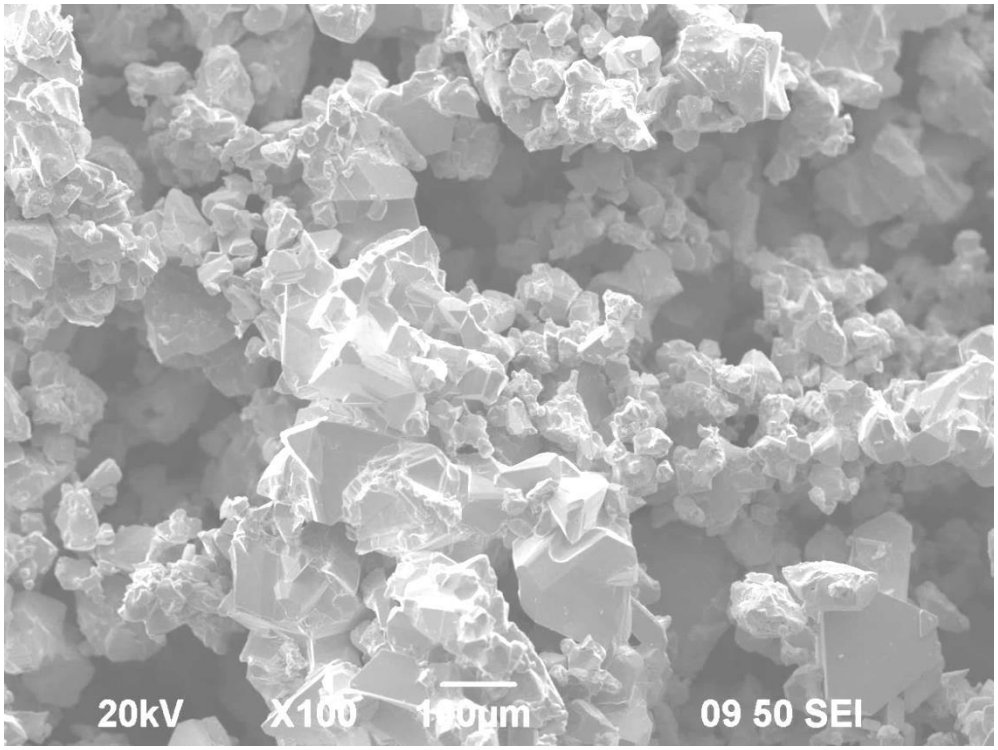


Рисунок 3.5 - РЭМ - изображение порошка $(InP)_{0,86}(ZnS)_{0,14}$ в режиме фазового контраста

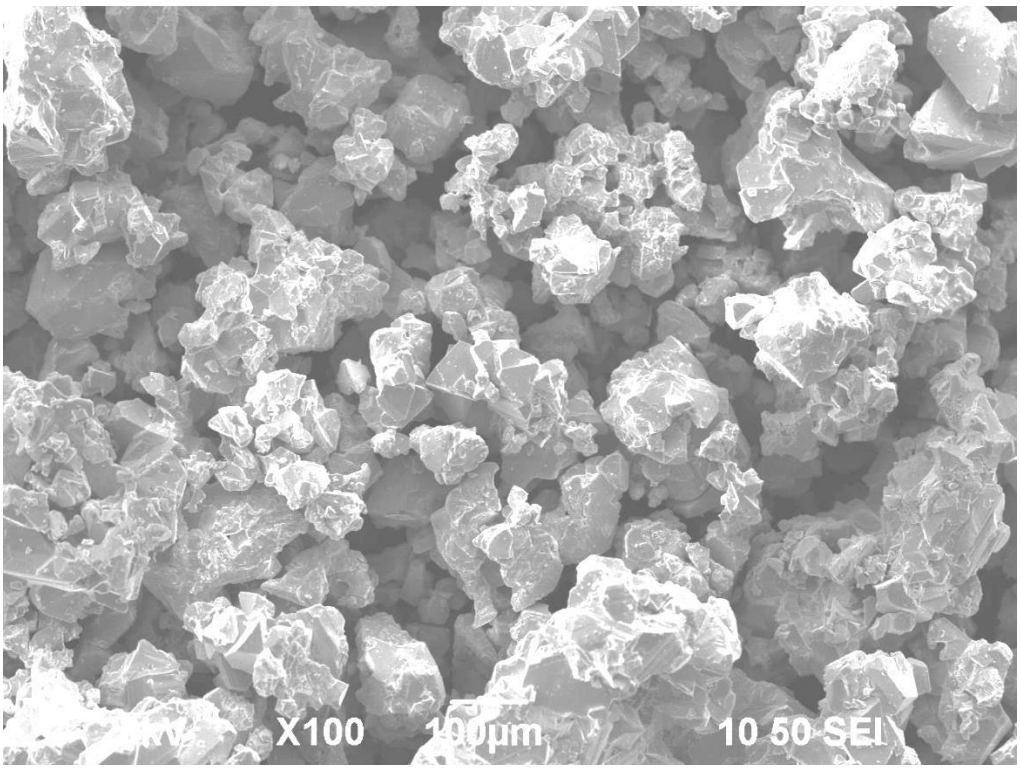


Рисунок 3.6 - РЭМ - изображение порошка $(InP)_{0,84}(CdTe)_{0,16}$ в режиме фазового контраста

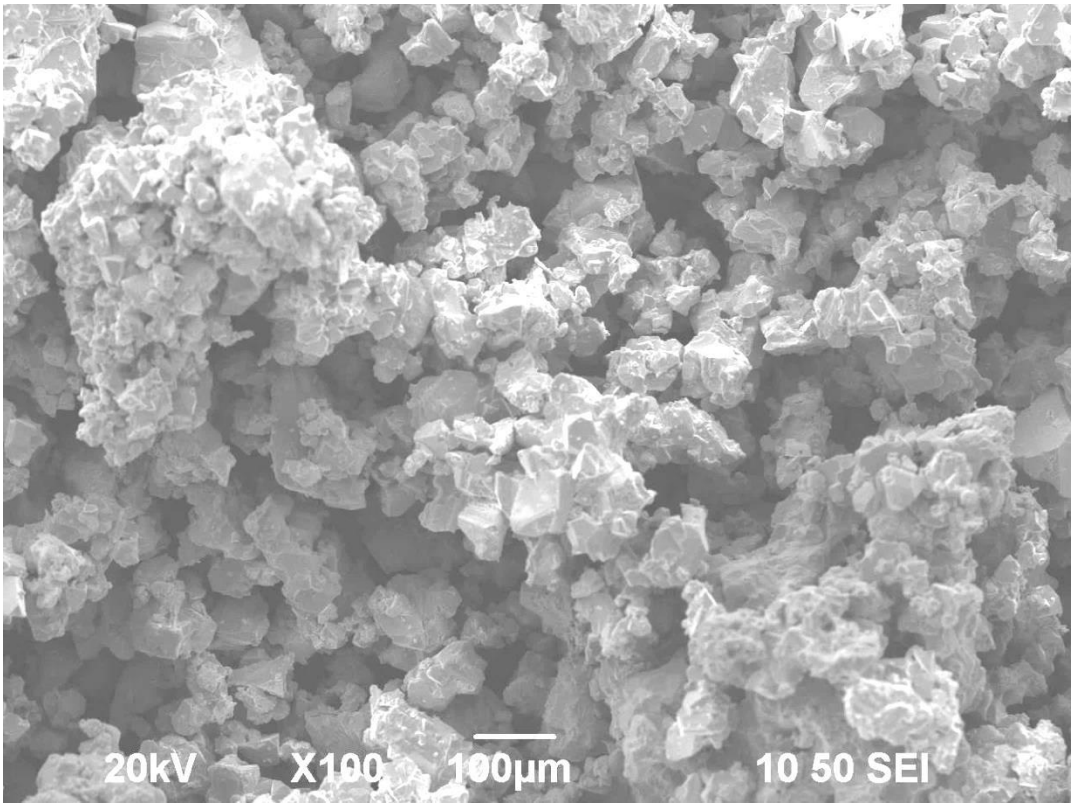


Рисунок 3.7 - РЭМ - изображение порошка $(InP)_{0,78}(CdTe)_{0,22}$ в режиме фазового контраста

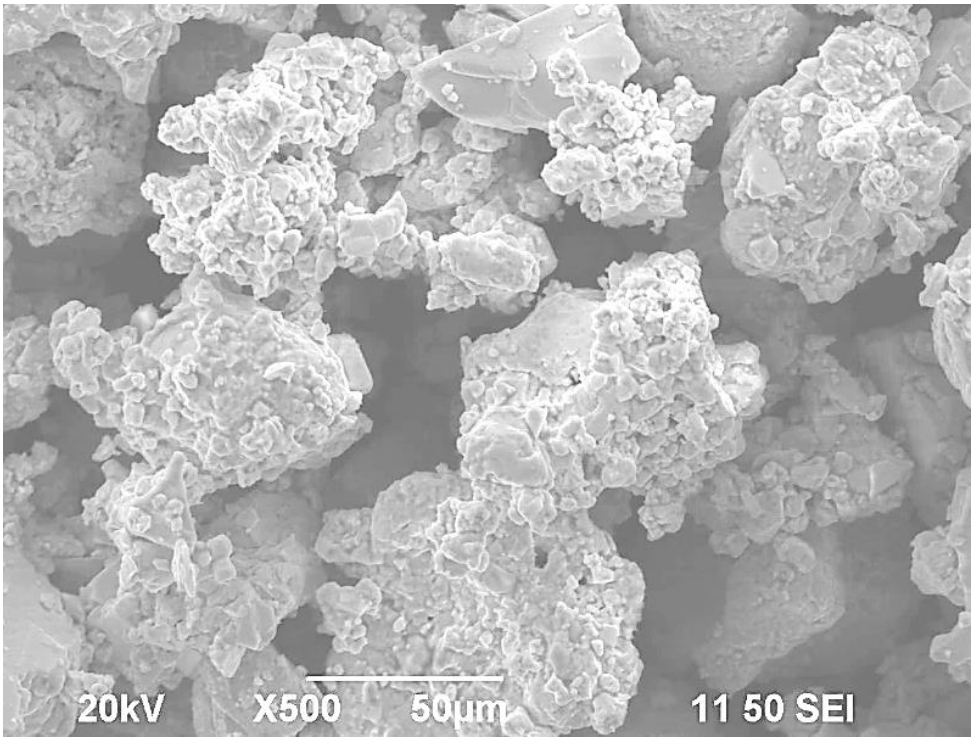


Рисунок 3.8- РЭМ - изображение порошка $(InP)_{0,18}(CdTe)_{0,82}$ в режиме фазового контраста

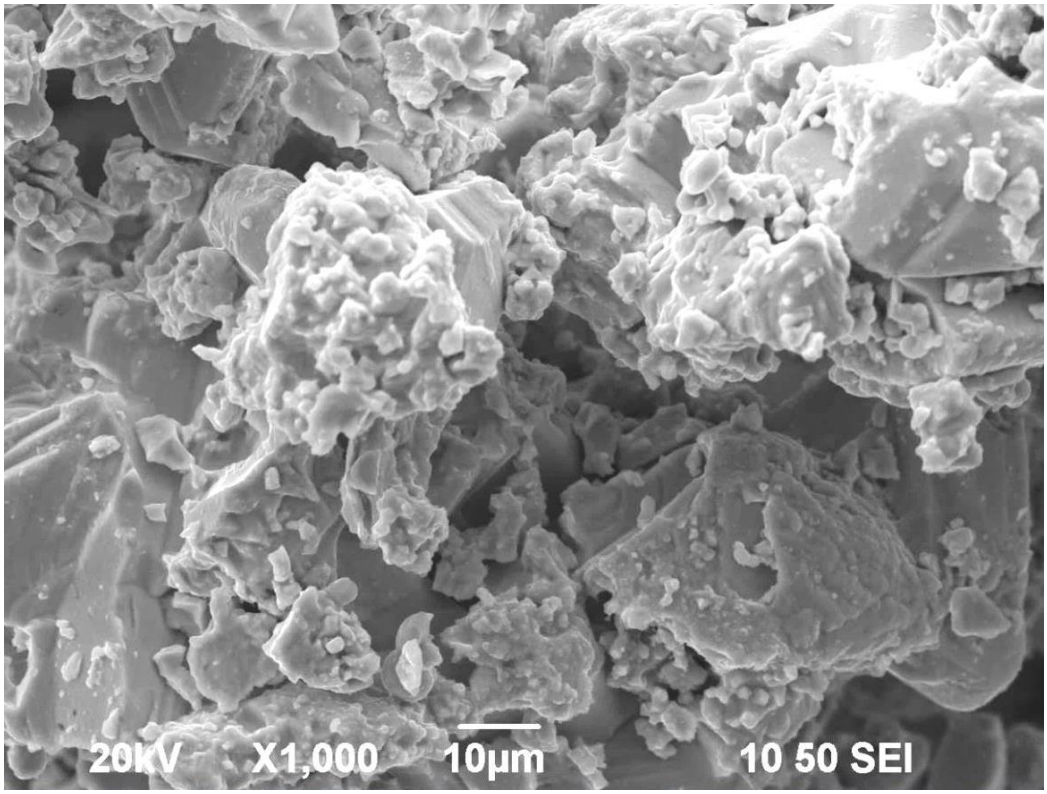


Рисунок 3.9 - РЭМ - изображение порошка $(InP)_{0,16}(CdTe)_{0,84}$ в режиме фазового контраста

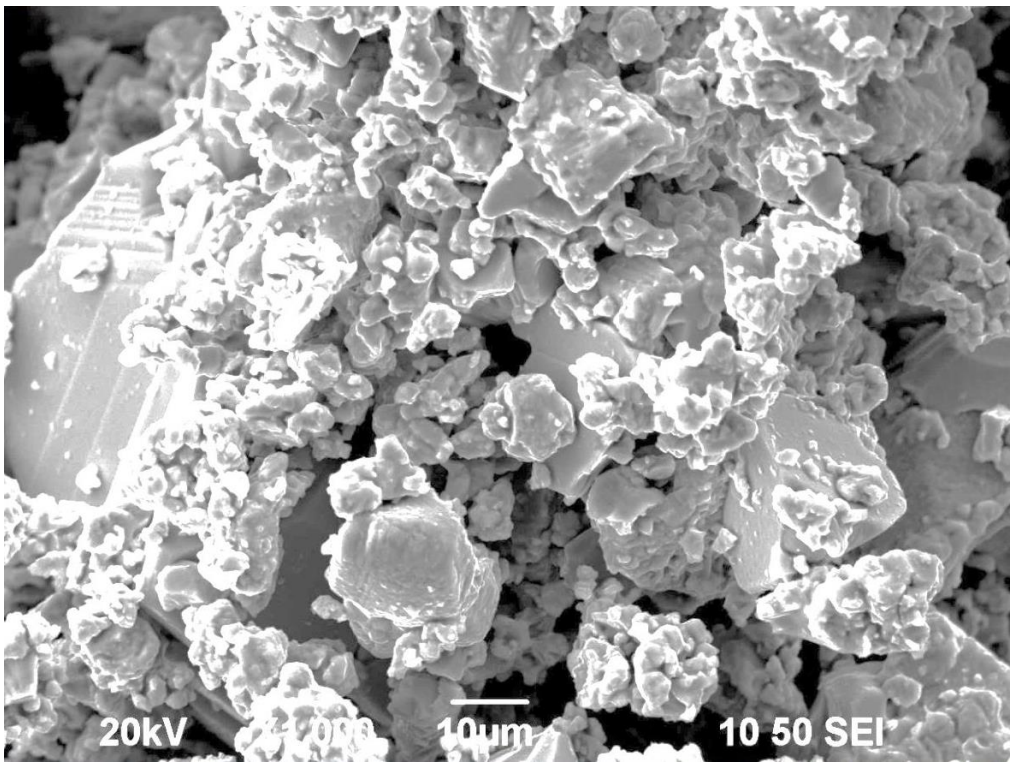


Рисунок 3.10 - РЭМ - изображение порошка $(InP)_{0,12}(CdTe)_{0,88}$ в режиме фазового контраста

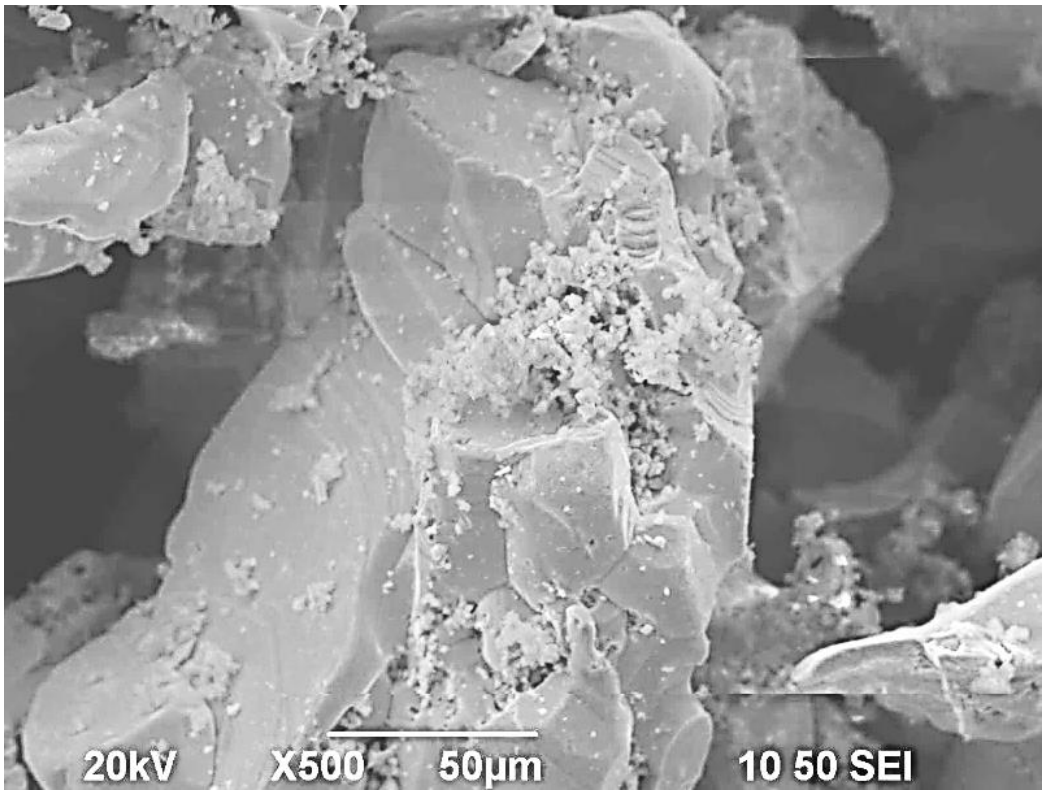


Рисунок 3.11 - РЭМ - изображение порошка $(InP)_{0,09}(CdTe)_{0,91}$ в режиме фазового контраста

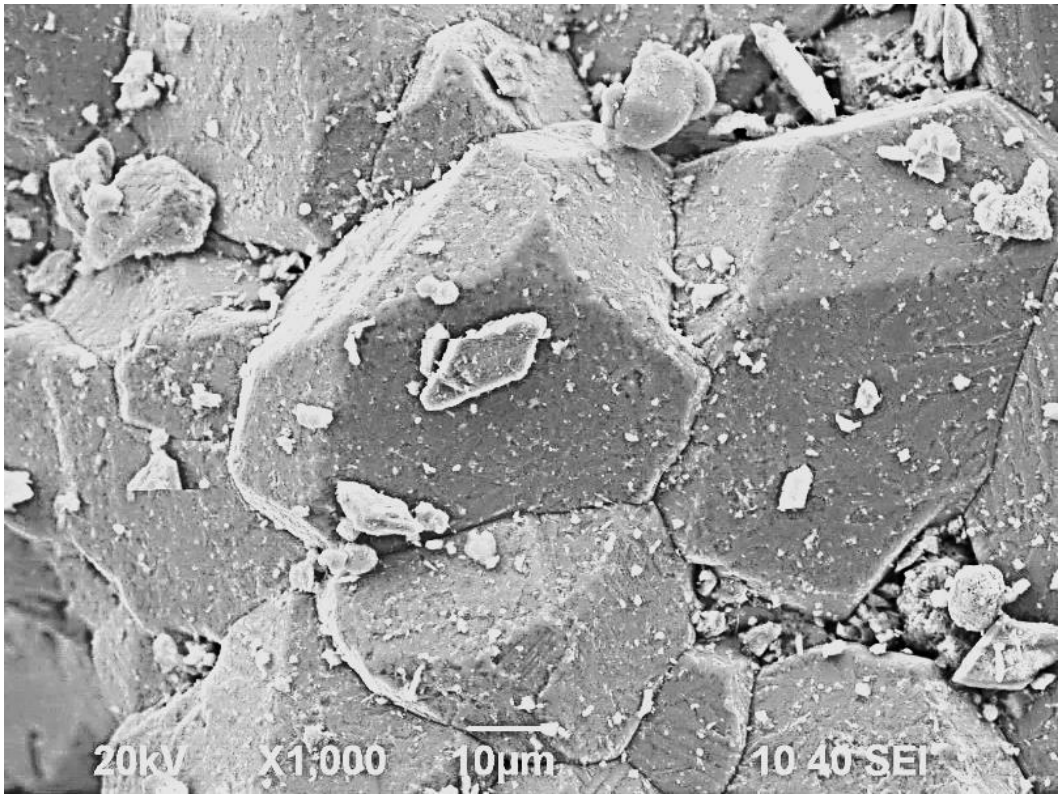


Рисунок 3.12 - РЭМ - изображение порошка CdTe в режиме фазового контраста

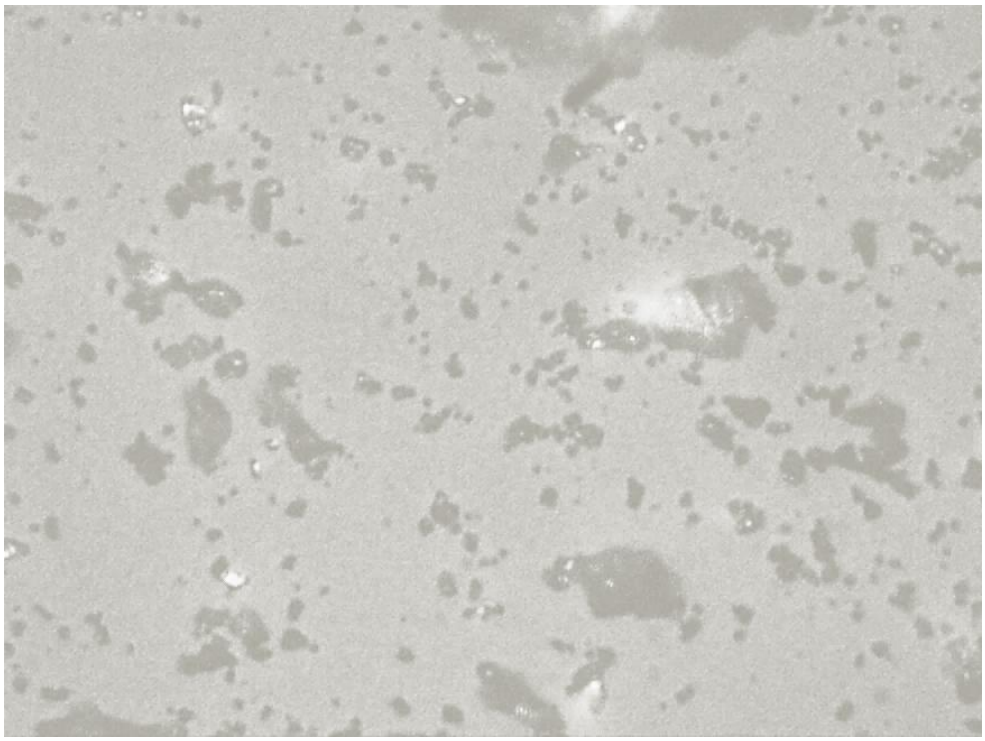


Рис. 3.13 Микроскопическое изображение порошка InP

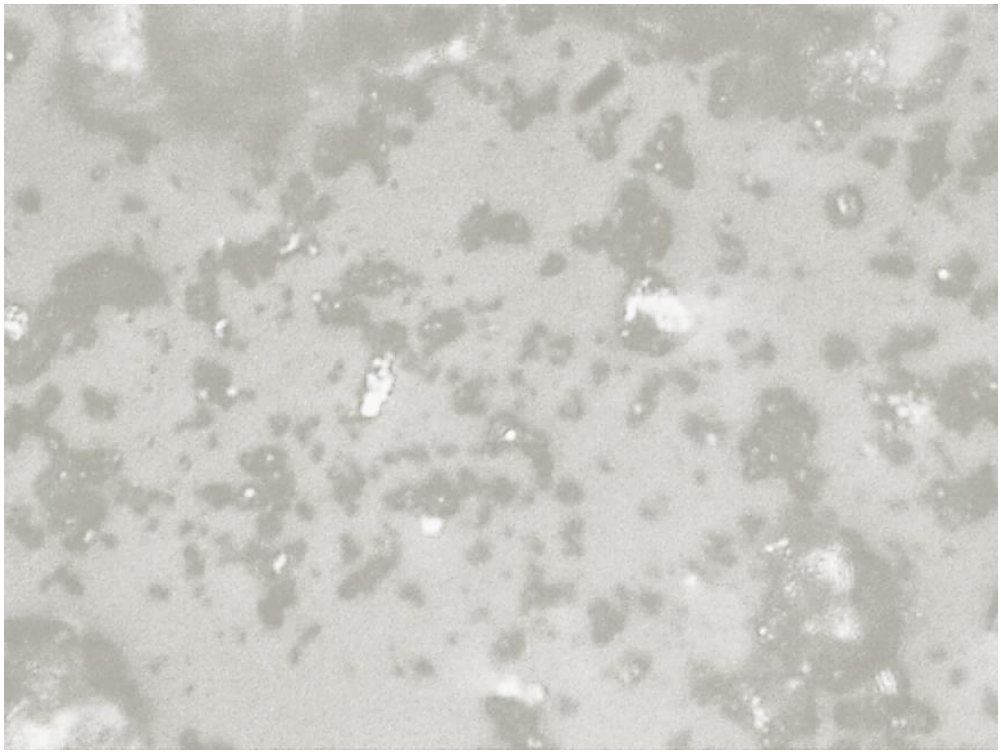


Рис. 3.14 Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(InP)_{0,88}(CdTe)_{0,12}$

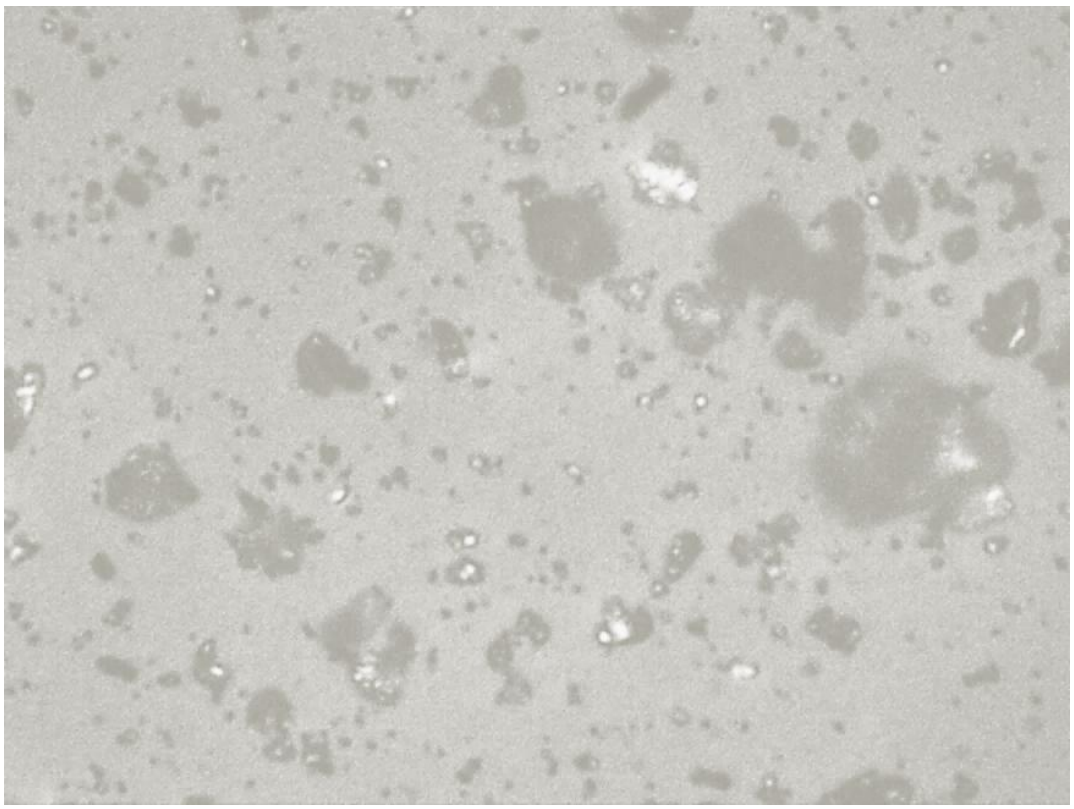


Рис. 3.15 Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(InP)_{0,86}(CdTe)_{0,14}$

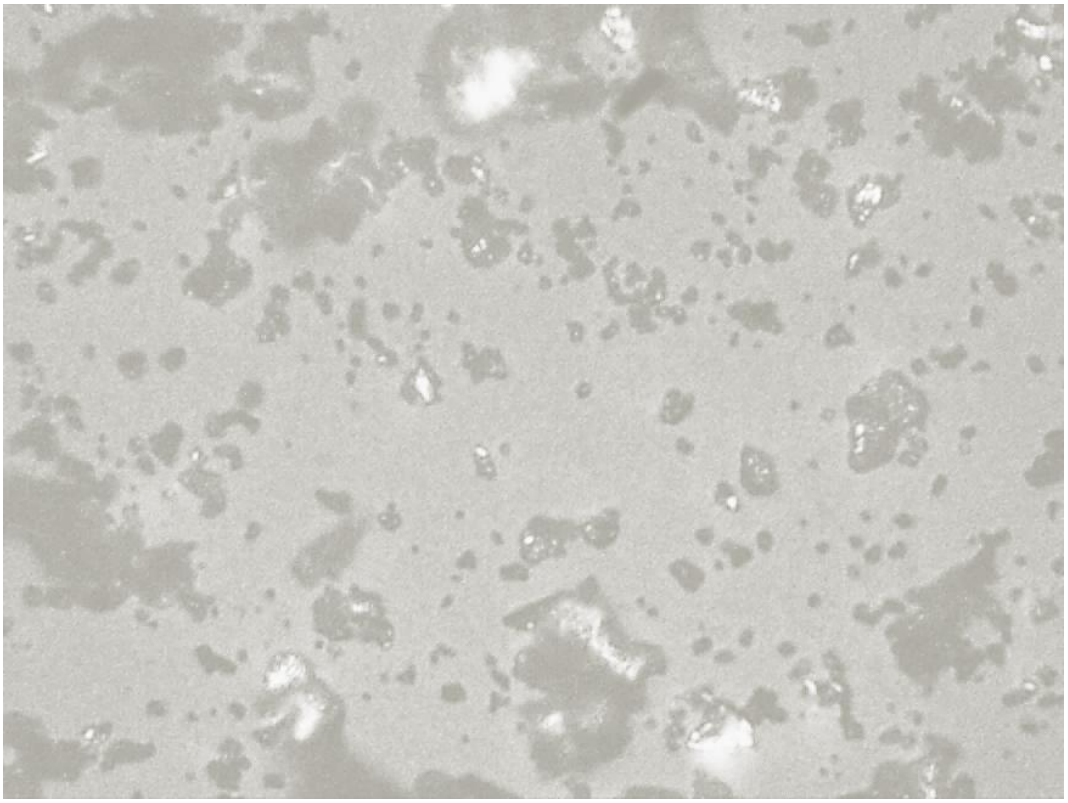


Рис. 3.16 Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(InP)_{0,84}(CdTe)_{0,16}$

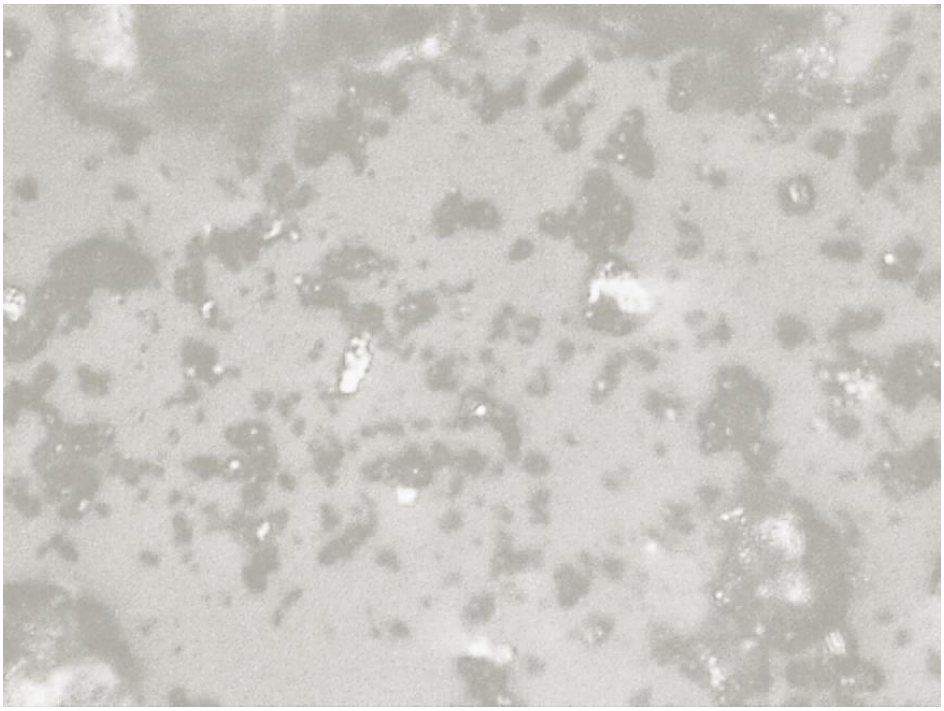


Рис. 3.17 Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(InP)_{0,78}(CdTe)_{0,22}$

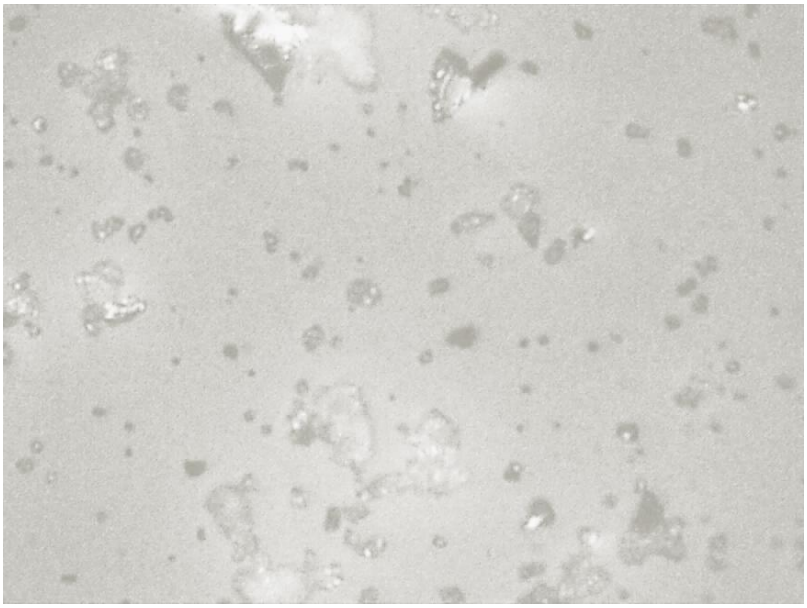


Рис. 3.18 Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(InP)_{0,18}(CdTe)_{0,82}$

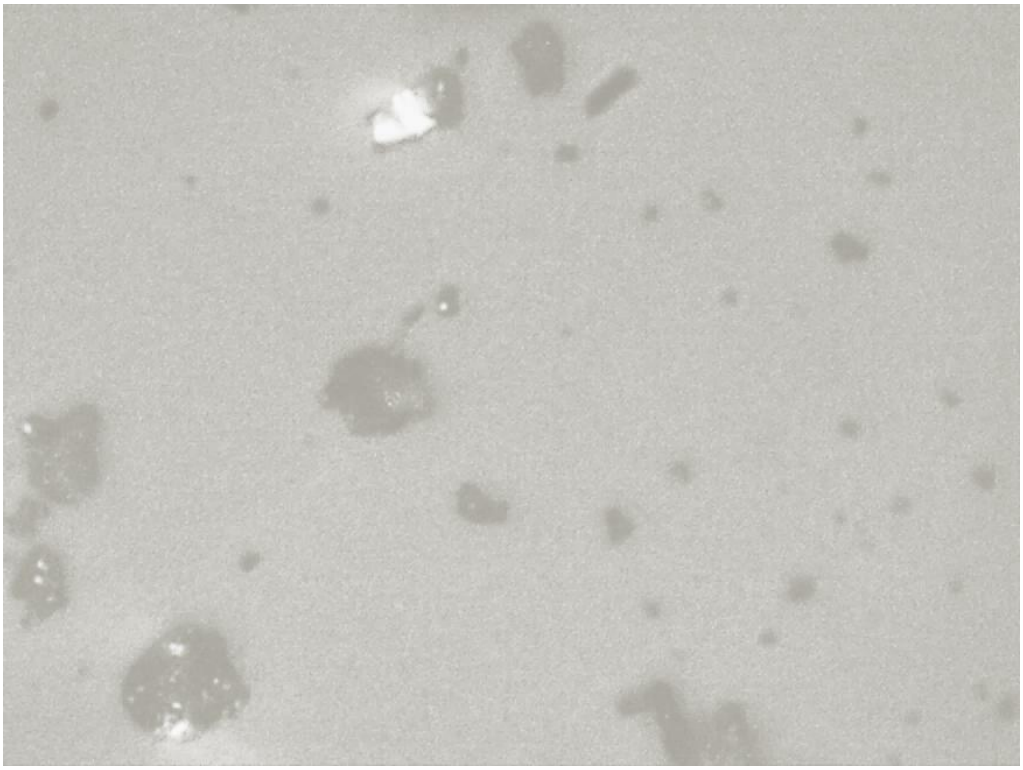


Рис. 3.19 Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(InP)_{0,16}(CdTe)_{0,84}$

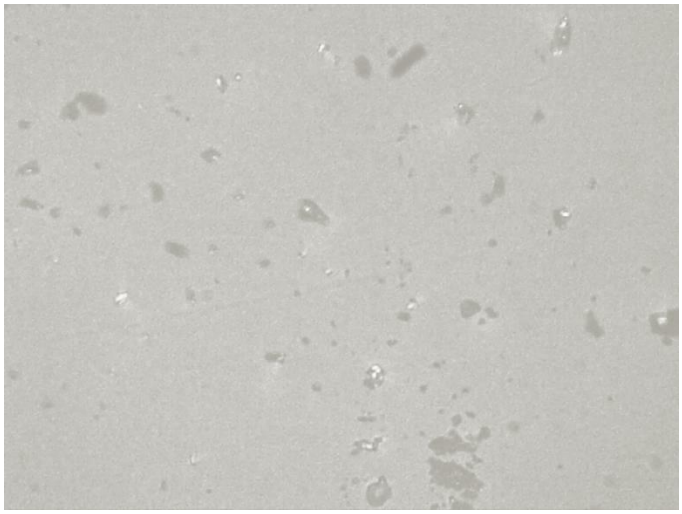


Рис. 3.20 Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(InP)_{0,12}(CdTe)_{0,88}$

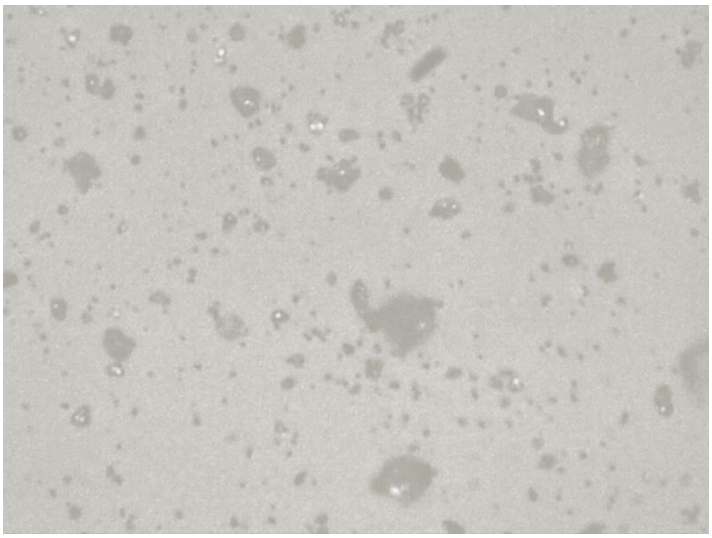


Рис. 3.21. Микроскопическое изображение порошка твердого раствора $(InP)_{0,09}(CdTe)_{0,91}$

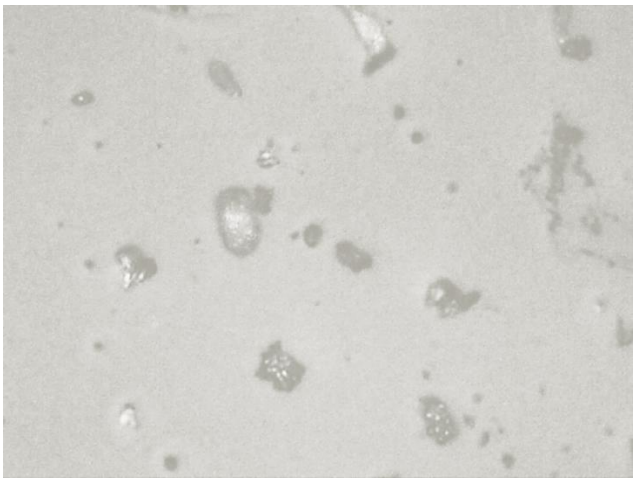


Рис. 3.22. Микроскопическое изображение порошка CdTe

Таблица 3.2.

Результаты дисперсионного анализа компонентов системы InP-CdTe

X, (мольная доля InP)	Среднее число частиц ($n_{ср}$)		Коэффициент полидисперсности, K
	4-6мкм	6-10мкм	
InP	12	12	0,83
$InP_{0,88}CdTe_{0,12}$	15	-	-
$InP_{0,86}CdTe_{0,14}$	17	14	0,71
$InP_{0,84}CdTe_{0,16}$	20	-	-
$InP_{0,78}CdTe_{0,22}$	22	15	0,62
$InP_{0,18}CdTe_{0,82}$	28	16	0,69
$InP_{0,16}CdTe_{0,84}$	30	-	-
$InP_{0,12}CdTe_{0,88}$	20	14	0,77
$InP_{0,09}CdTe_{0,91}$	38	16	0,63
CdTe	-	16	-

Обращает на себя внимание тенденция роста коэффициента полидисперсности ($К_п$) с уменьшением среднего числа доминирующих частиц ($n_{ср}$). Соответственно минимуму $n_{ср}$ отвечает максимум $К_п$ (табл. 3.2). Это логично объяснить менее выраженной агломерацией кристаллитов при меньшем числе частиц.

Таблица 3.3

Мольные составы и соответствующие им элементные составы компонентов системы InP-CdTe

Мольный состав	Элементный состав
InP	$In_{0,51}P_{0,49}$
$(InP)_{0.88}(CdTe)_{0.12}$	$In_{0.44}P_{0.44}Cd_{0.09}Te_{0.03}$
$(InP)_{0.86}(CdTe)_{0.14}$	$In_{0.44}P_{0.42}Cd_{0.09}Te_{0.05}$
$(InP)_{0.84}(CdTe)_{0.16}$	$In_{0.45}P_{0.39}Cd_{0.09}Te_{0.07}$
$(InP)_{0.78}(CdTe)_{0.22}$	$In_{0.42}P_{0.36}Cd_{0.12}Te_{0.10}$
$(InP)_{0.18}(CdTe)_{0.82}$	$In_{0.10}P_{0.08}Cd_{0.43}Te_{0.39}$
$(InP)_{0.16}(CdTe)_{0.84}$	$In_{0.08}P_{0.08}Cd_{0.42}Te_{0.42}$
$(InP)_{0.12}(CdTe)_{0.88}$	$In_{0.07}P_{0.05}Cd_{0.45}Te_{0.43}$
$(InP)_{0.09}(CdTe)_{0.91}$	$In_{0.05}P_{0.04}Cd_{0.51}Te_{0.40}$
CdTe	$Cd_{0.495}Te_{0.505}$

По результатам аттестации твердых растворов была построена уточненная диаграмма состояния системы InP-CdTe (рис.3.23): расширены области взаимной растворимости бинарных компонентов.

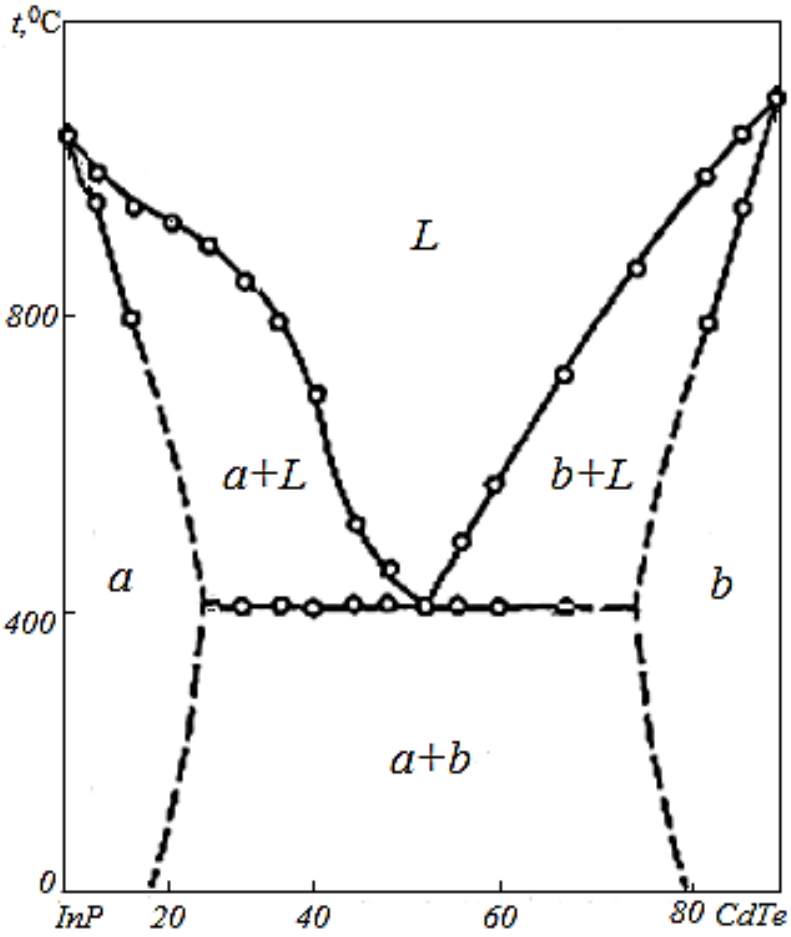


Рис.3.23. Уточненная диаграмма состояния системы InP-CdTe

3.3 Поверхностные свойства компонентов системы InP-CdTe

Химический состав поверхностей компонентов системы InP-CdTe, экспонированных на воздухе, отражают ИК-спектры МНПВО (например, рис.3.24). Они содержат полосы, отвечающие молекулярно-адсорбированной (координационно-связанной) воде (3500-3600 см$^{-1}$ и 1630-1640 см$^{-1}$), молекулярно-адсорбированному диоксиду углерода (2300-2400 см$^{-1}$), структурным гидроксильным группам (3700-3800 см$^{-1}$), связям С-Н (2900-2940 см$^{-1}$), С=О (1720-1750 см$^{-1}$), продуктам окисления поверхностных атомов (600-610 см$^{-1}$).

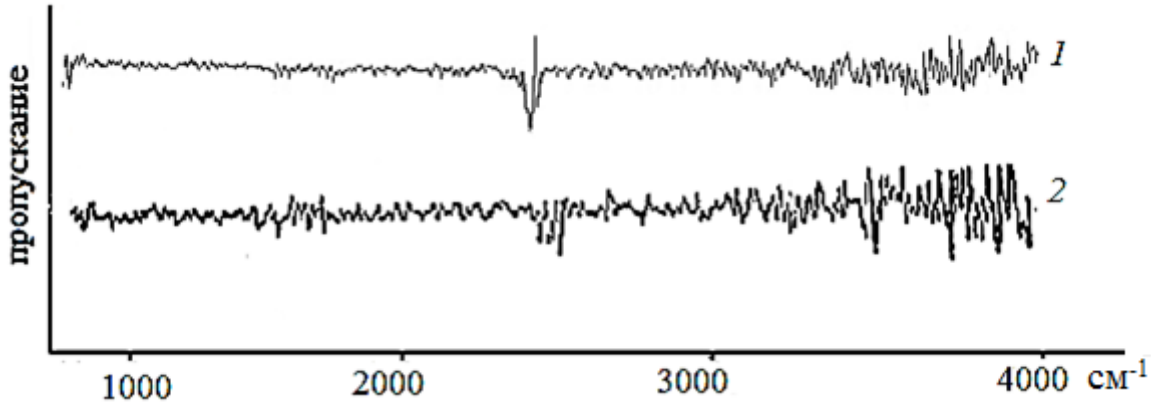


Рис. 3.24. ИКС МНПВО экспонированных на воздухе поверхностей компонентов системы InP-CdTe: 1- InP, 2-CdTe

3.4 Кислотно-основные свойства поверхностей

Как уже было сказано (глава 2), кислотно-основные свойства исследовали метолами гидролитической адсорбции (определения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей - $pH_{изо}$), неводного кондуктометрического титрования, механохимии и ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения [114].

Комплексное исследование кислотно-основных свойств позволило оценить силу, концентрацию, природу активных центров исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей. ***По силе кислотных центров поверхности компонентов системы InP-CdTe следует отнести*** к слабокислым: значения $pH_{изо}$ изменяются в пределе 5,38-6,0, свидетельствуя о некотором превалировании кислотных центров Льюиса. Они нарастают через экстремум при x= 0,88 CdTe в последовательности:

$$InP \longrightarrow (InP)_x(CdTe)_{1-x} \longrightarrow CdTe.$$

В такой же последовательности параллельно, через экстремумы изменяются рентгеновская плотность (p_r) и среднее число доминирующих частиц ($n_{ср}$) (рис. 3.25). То есть, прослеживается тесная связь между объемными (p_r, $n_{ср}$) и поверхностными ($pH_{изо}$) свойствами компонентов системы, причина которой заложена в природе активных (кислотных) центров.

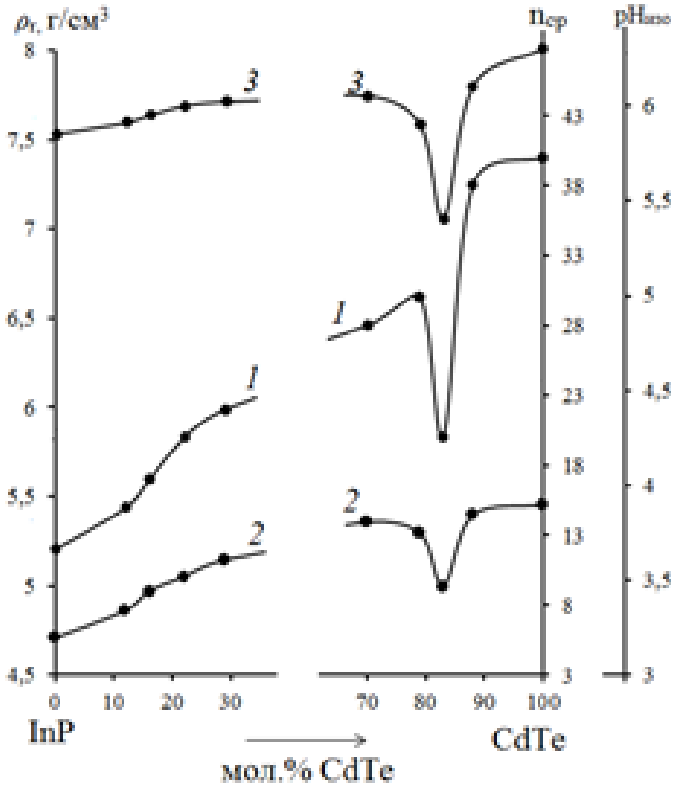


Рис. 3.25 Зависимости от состава значений среднего числа преобладающих в интервале 4-6 мкм частиц - $n_{ср}$ (1), рентгеновской плотности – ρ_r (2), pH изоэлектрического состояния поверхностей – $pH_{изо}$ (3) компонентов системы InP-CdTe

Действительно, как и прогнозировалось (п.3.2.2), с изменением $n_{ср}$ изменяются p_r, координационная ненасыщенность поверхностных атомов, преимущественно ответственных за центры Льюиса [115], и отсюда – наблюдаемое изменение кислотности поверхностей (рост $pH_{изо}$) (рис. 3.25).

Причем, связь между объемными и поверхностными свойствами прослеживается не только при сравнении зависимостей $n_{ср} = f(x_{CdTe})$, $p_r = f(x_{CdTe})$, и $pH_{изо} = f(x_{CdTe})$, но и при сравнении абсолютных значений обозначенных свойств. Так, значения плотности твердых растворов системы InP-CdTe изменяются в пределе 5.14-5.87, значения $pH_{изо}$ - в пределе 5.38-6.0, подтверждая рост относительного вклада центров Бренстеда (рост $pH_{изо}$) с ростом $n_{ср}$, p_r и уменьшением координационной ненасыщенности поверхностных атомов.

Поскольку по абсолютным значениям $pH_{изо}$ поверхности компонентов системы InP-CdTe относятся к слабокислым ($pH_{изо}$< 7), логично ожидать их повышенную чувствительность к основным газам. Подтверждением этого прогноза является рост $pH_{изо}$ при воздействиях основного газа (NH_3) (например, для InP с 5.9 до 7.4; для CdTe с 6.3 до 7.1) и уменьшение $pH_{изо}$ при воздействиях кислотного газа (NO_2) (для InP с 5.9 до 5.0; для CdTe с 6.3 до 5.0).

При сравнении концентрационных зависимостей объемных и поверхностных свойств твердых растворов системы InP-CdTe обращают на себя внимание определенные проявления (по отношению к $n_{ср}$, p_r, $pH_{изо}$) экстремального фактора (рис. 3.23). Этот факт наглядно подтверждает высказанные ранее (например, в [95,118,119]) соображения о влиянии степени различия в значениях ширины запрещенной зоны (ΔE) исходных бинарных соединений на характер зависимостей свойств твердых растворов от состава: при большем различии – тенденция к статистическому (плавному) изменению, при меньшем различии – к экстремальному.

Соответственно в данном случае при небольшом различии ΔE InP и CdTe (ΔE_{InP} = 1.35 эВ, ΔE_{CdTe} = 1.51 эВ), отмечаем экстремальные изменения ряда свойств твердых растворов $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$.

В пользу вышесказанного уместно также подчеркнуть, что влияние степени различия в значениях ширины запрещенной зоны (ΔE) бинарных компонентов систем на характер концентрационных зависимостей свойств твердых растворов (плавный, экстремальный) наблюдалось и при изучении систем типа $A^{II}B^{VI}$-$A^{II}B^{VI}$ – систем гомогенного замещения. Примером может служить система CdSe-CdTe.

При небольшом различии в значениях ΔE CdSe и CdTe (1.88 и 1.51 эВ) экстремально и взаимосвязанно изменяются такие свойства твердых растворов $(CdSe)_x(CdTe)_{1-x}$, как среднее число доминирующих части ($n_{ср}$), плотность (p_r), pH изоэлектрического состояния поверхностей ($pH_{изо}$), величина адсорбции (α_{co}), каталитическая активность (χ_{co}) в реакции окисления CO (см., например, рис. 3.26).

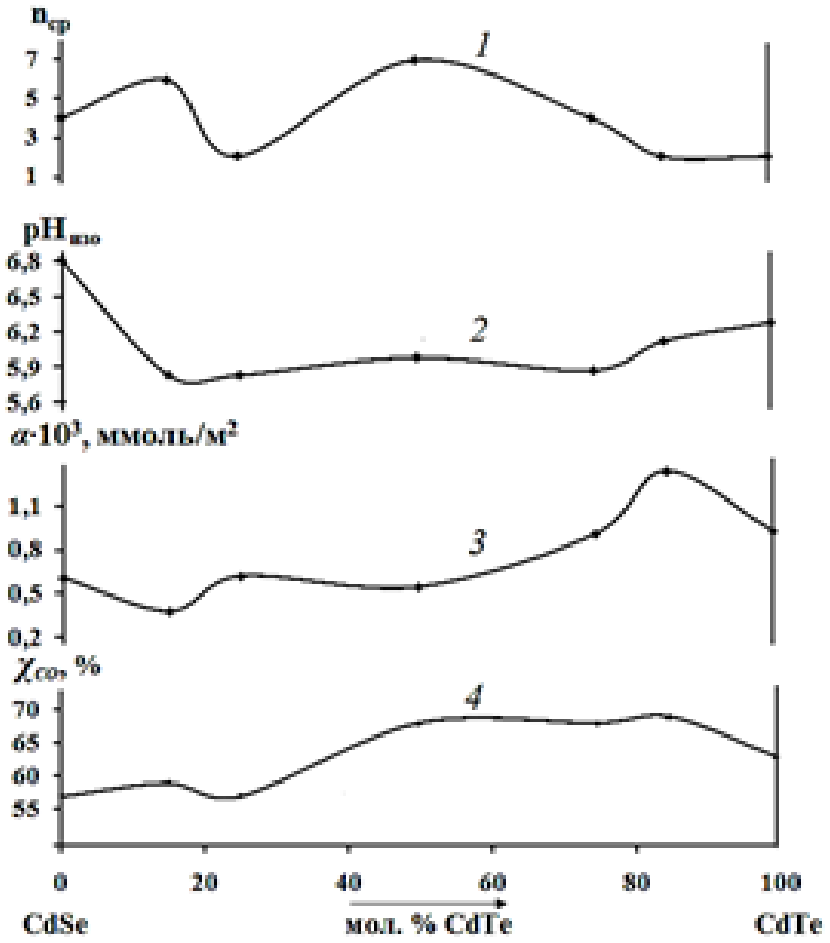


Рис. 3.26. Зависимости от состава компонентов системы CdSe-CdTe значений среднего числа частиц – $n_{ср}$ (1), величин pH изоэлектрического состояния поверхностей – $pH_{изо}$ (2), адсорбции CO – α (3), степени превращения CO – χ_{co} в реакции окисления (4)

Экстремальное изменение с составом $pH_{изо}$, в свою очередь, указывает на конкуренцию в относительных вкладах в кислотно-основные свойства поверхностей центров Льюиса и Бренстеда на фоне неоднократно отмеченных сложных внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [118,119].

Для выяснения природы кислотных центров целесообразно обратиться к результатам неводного кондуктометрического титрования и механохимических исследований.

Наличие на кривых неводного кондуктометрического титрования нескольких пиков (рис.3.27 - 3.29) позволяет говорить об ответственности за кислотно-основное состояние поверхностей компонентов системы 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 и подкисление (уменьшение $pH_{изо}$ и подщелачивание (увеличение $pH_{изо}$) (рис.3.30); наличие в ИК-спектрах водных суспензий компонентов полос ионов TeO_4^{2-}, имеющих поверхностное происхождение [118], а также наличие в ИК-спектрах исходных поверхностей и тем более в условиях адсорбции полос донорно-акцепторных связей $H_2O^{+\sigma}$–$Me^{-\sigma}$, $CO_2^{+\sigma}$–$Me^{-\sigma}$, образованных с участием координационно-ненасыщенных атомов [120].

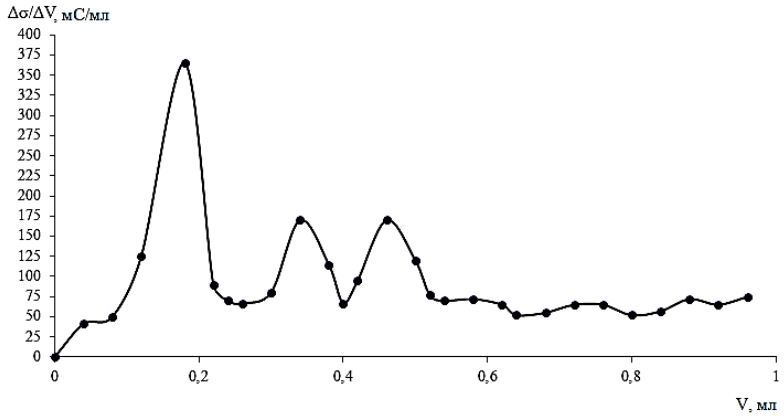


Рисунок 3.27 - Дифференциальная кривая неводного кондуктометрического титрования InP, экспонированного на воздухе

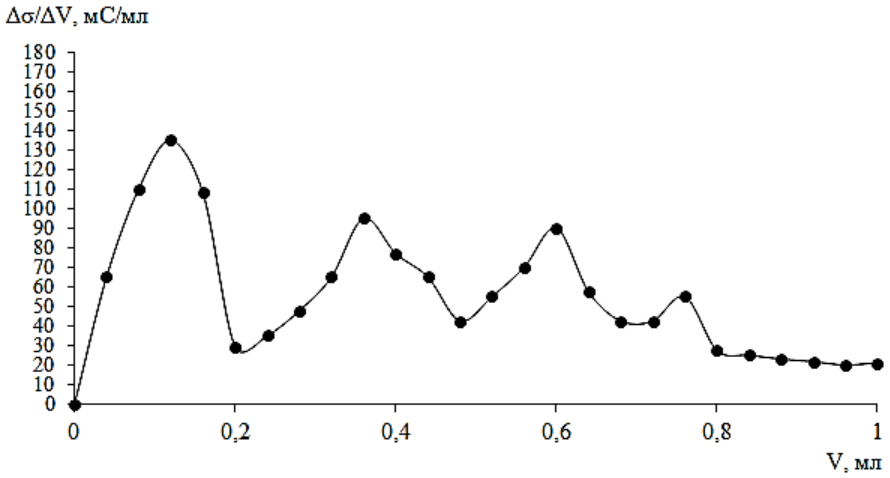


Рисунок 3.28 - Дифференциальная кривая неводного кондуктометрического титрования твердого раствора $InP_{0,16}CdTe_{0,84}$, экспонированного на воздухе

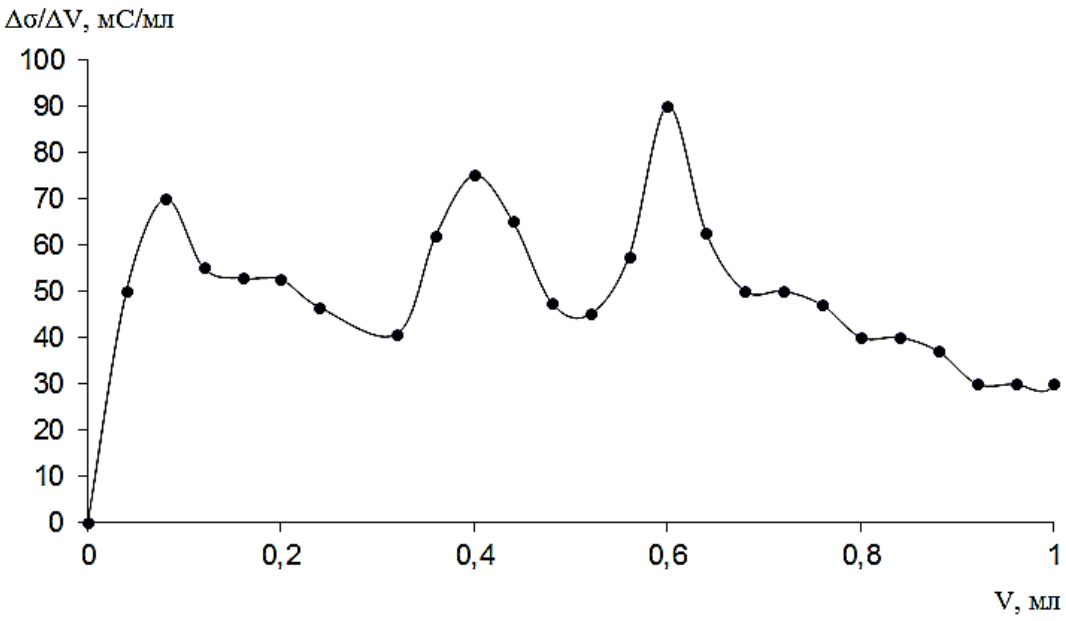


Рисунок 3.29 - Дифференциальная кривая неводного кондуктометрического титрования CdTe, экспонированного на воздухе

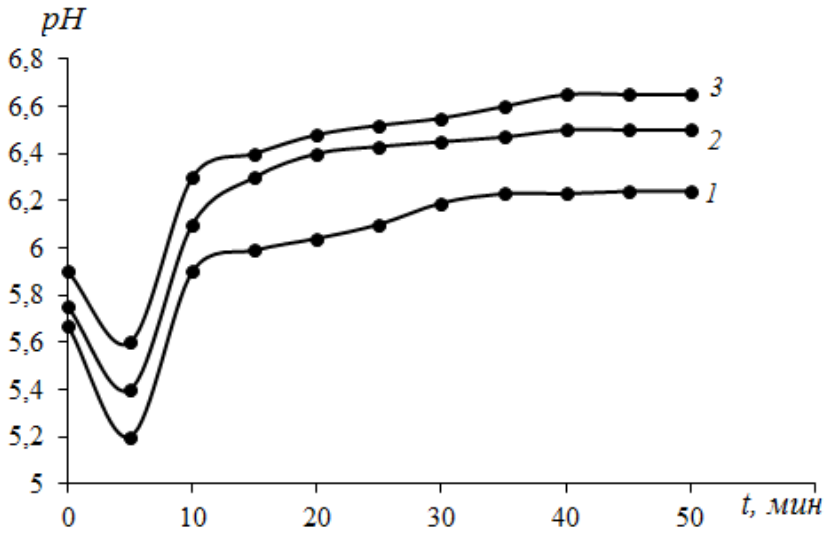


Рис. 3.30. Кинетические изотермы диспергирования компонентов системы InP-CdTe: 1 – InP, 2 – $InP_{0,16}CdTe_{0,84}$, 3 – CdTe

Участие координационно-ненасыщенных атомов как активных (кислотных) центров в образовании донорно-акцепторных связей указанного типа и повышенную активность поверхностей компонентов системы по отношению к основным газам подтверждает, наряду с ИК-спектрами, и характер воздействия на $pH_{изо}$ основного газа (NH_3), в отличие от кислотного (NO_2), (наблюдается рост $pH_{изо}$) (рис.3.31).

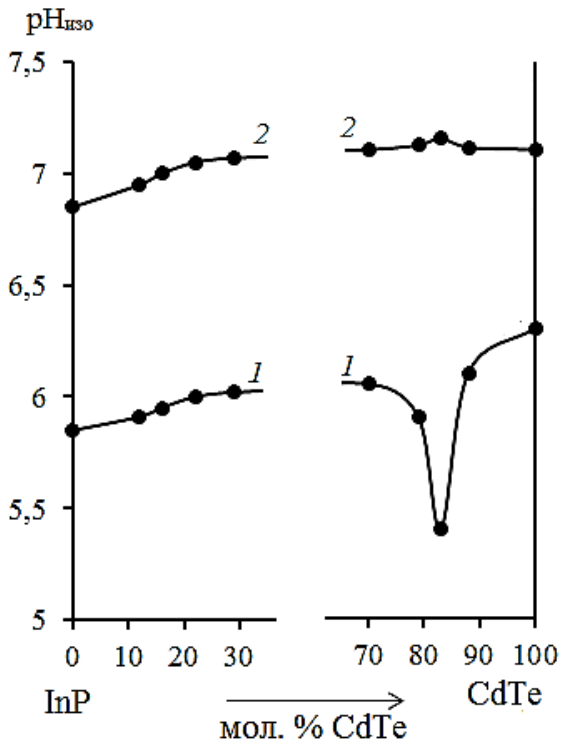


Рис. 3.31. Зависимости от состава значений pH изоэлектрического состояния поверхностей – $pH_{изо}$ компонентов системы InP-CdTe, экспонированных на воздухе (1) и в атмосфере NH_3 (2)

Установление взаимосвязи между объемными и поверхностными свойствами при наличии к тому же корреляций между объемными свойствами существенно обогащает возможности прогнозирования поверхностных свойств по уже известным или более доступным к определению объемным свойствам и, тем самым, возможности прогнозирования новых, активных по отношению к различным газовым средам адсорбентов – материалов для полупроводникового газового анализа.

Полученные в настоящей работе новые материалы – твердые растворы системы InP-CdTe со слабокислыми поверхностями могут быть рекомендованы (особенно с наименьшими значениями $pH_{изо}$) для изготовления датчиков на микропримеси основных газов (типа NH_3).

Высказанные на основе результатов исследований кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы InP-CdTe соображения о природе активных центров, механизмах кислотно-основных взаимодействий газов различной природы, относительной чувствительности поверхностей по отношению к этим газам, о закономерностях изменений кислотно-основных свойств и об их связи с объемными

свойствами нашли подтверждение и оказались полезными при анализе результатов более тонких, более наглядных адсорбционных исследований.

3.5 Адсорбционные исследования

Адсорбцию исследовали в интервалах температур 250-490 К и давлений 15-30 Па методами пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность $1{,}23 \cdot 10^{-11}$ г/(см^{2}Гц)), волюметрическим [68], ИК-спектроскопии МНПВО, определения удельной электропроводности [1,67].

Выбор адсорбатов (NH_3, NO_2) диктовался, с одной стороны, интересом их поведения как отличающихся электронной структурой [68] и, с другой стороны, - как токсичных компонентов окружающей и технологических сред.

Расчеты величин адсорбции осуществляли на единицу удельной поверхности ($S_{уд}$, м^2/г), значения которой для компонентов изучаемой системы впервые были определены по методике, описанной в главе 2. Они составляют 0,36-0,41 м^2/г.

3.5.1 Адсорбция газов NO_2 и NH_3 на компонентах системы InP-CdTe

Основные опытные зависимости адсорбции газов (NO_2, NH_3) $a_р = f(T)$ и $a_T = f(t)$ представлены на рисунках 3.32– 3.40. Уже внешний вид изобар адсорбции ($\alpha = f(T)$) позволяет говорить о протекании физической адсорбции при температурах ниже 298К и преимущественно химической активированной – при более высоких температурах.

Подтверждением являются результаты анализа равновесных и кинетических изотерм адсорбции, расчетов значений энергии активации (E_α), дифференциальной теплоты (q_α) и дифференциальной энтропии ($-\Delta S$) адсорбции.

Равновесные изотермы адсорбции $\alpha = f(P)$ (рис. 3.40) подчиняются уравнению Лэнгмюра (спрямляются в координатах $1/\alpha - 1/P$) (рис. 3.42) [68]; кинетические изотермы адсорбции $\alpha = f(t)$ (рис. 3.39) – уравнению Рогинского-Зельдовича-Еловича (спрямляемость в координатах α-RTlgt) (рис.3.41) [68], справедливым применительно к поверхностям с равномерно-неоднородным характером распределения. Его выполнение послужило основанием использования метода «контролирующей полосы»

[7] для нахождения средних значений энергии активации адсорбции при T > 298 К и различных заполнениях поверхностей (величинах α). Они составляют ≥ 24 кДж/моль.

Дифференциальные теплоты адсорбции (q_α) рассчитывали по уравнению Клайперона-Клаузиуса (для нисходящих участков изобар) [68] и полуэмпирическому уравнению, предложенному автором [22], (для всех участков изобар $a_p=f(T)$); дифференциальные энтропии адсорбции (-ΔS) – по уравнению [68]:

$$\Delta S = \frac{-q_\alpha}{T} + R ln\, {}^{P}/_{P^0}$$

(q_α – дифференциальная теплота адсорбции, T – температура, R – молярная газовая постоянная, P – равновесное давление при заданной T, P^0 – стандартное давление (P^0 = 1 атм = 133,3·760 Па)).

При различных температурах и заполнениях поверхностей (величинах a), приходящихся на области необратимой химической адсорбции (восходящие участки изобар $a_p=f(T)$) (рис. 3.32-3.37), значения дифференциальной теплоты адсорбции (q_a) NO_2, NH_3 составляют 5,3-6,8 и 7,7-12,4 кДж/моль, значения дифференциальной энтропии адсорбции (-ΔS) – 70,1-71,7 и 72,3-78,3 Дж/К ·моль.

Рост энергии активации (E_α), падение теплоты (q_α) и энтропии (т.е. рост -ΔS) адсорбции с заполнением поверхностей свидетельствуют о неоднородности таковых и о присутствии различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Это подтверждают результаты неводного кондуктометрического титрования: дифференциальные кривые зависимости удельной электропроводности равновесной смеси (диспергированный компонент системы InP-CdTe + растворитель + метиэтилкетон) от объема титранта (этилата калия) содержат по три и более пиков (рис.3.27-3.29) [121,122].

Что касается природы активных центров, то, в согласии с результатами определения pH изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы – $pH_{изо}$, механохимических исследований (рис.3.30) [121,122], в такой роли могут выступать координационно-ненасыщенные атомы, адсорбированные молекулы воды, группы OH^-. При этом абсолютные значения $pH_{изо}$ (<7), их возрастание под действием основного газа (NH_3) и с увеличением в системе InP-CdTe более ионного,

соответственно с более гидратированной поверхностью компонента – CdTe (с 5,38 до 6,3), а также меньшие величины адсорбции газов на CdTe, чем на InP (рис.3.32-3.35) позволяют говорить об относительно превалирующей роли координационно-ненасыщенных атомов – центров Льюиса [122].

Здесь уместно обратить внимание на повышенную адсорбируемость основного газа (NH_3), по сравнению с кислотным (NO_2) (см., например, рис.3.38), согласующуюся с большими значениями дифференциальной теплоты и дифференциальной энтропии адсорбции NH_3.

Это непосредственно (в результате прямых адсорбционных исследований) подтверждает повышенную адсорбционную активность поверхностей компонентов системы InP-CdTe по отношению к основным газам, прогнозируемую по результатам исследований кислотно-основных свойств (определения $pH_{изо}$) (рис. 3.31) и дополнительно – относительно превалирующую роль координационно-ненасыщенных атомов как активных центров.

На основе выше сказанного и в соответствии с результатами адсорбционных исследований на других алмазоподобных полупроводниках [22,68,122], становится очевидным протекание адсорбции NO_2 и NH_3 по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцепторов поверхностных координационно-ненасыщенных атомов (преимущественно атомов A – In, Cd, обладающих более выраженными металлическими свойствами).

Отсюда адсорбционные взаимодействия NO_2, NH_3 логично представить схемами [3,122]:

$$NO_{2(газ)} + A \longrightarrow NO_2^{+\delta} - A^{-\delta}(адс);$$

$$NH_{3(газ)} + A \longrightarrow NH_3^{+\delta} - A^{-\delta}(адс).$$

Наглядно образование подобных донорно-акцепторных связей с участием поверхностных координационно-ненасыщенных атомов демонстрируют ИК-спектры МНПВО экспонированных на воздухе поверхностей, включающие полосы валентных колебаний адсорбированных, координационно-связанных молекул H_2O и CO_2 ($H_2O^{+\delta}$-$A^{-\delta}$, $CO_2^{+\delta}$-$A^{-\delta}$) (рис. 3.24).

С точки зрения углубленного выяснения механизма адсорбции газов, выявления роли, наряду с локальным фактором, и коллективного целесообразно было определить «поведение» удельной электропроводности в условиях адсорбции газов.

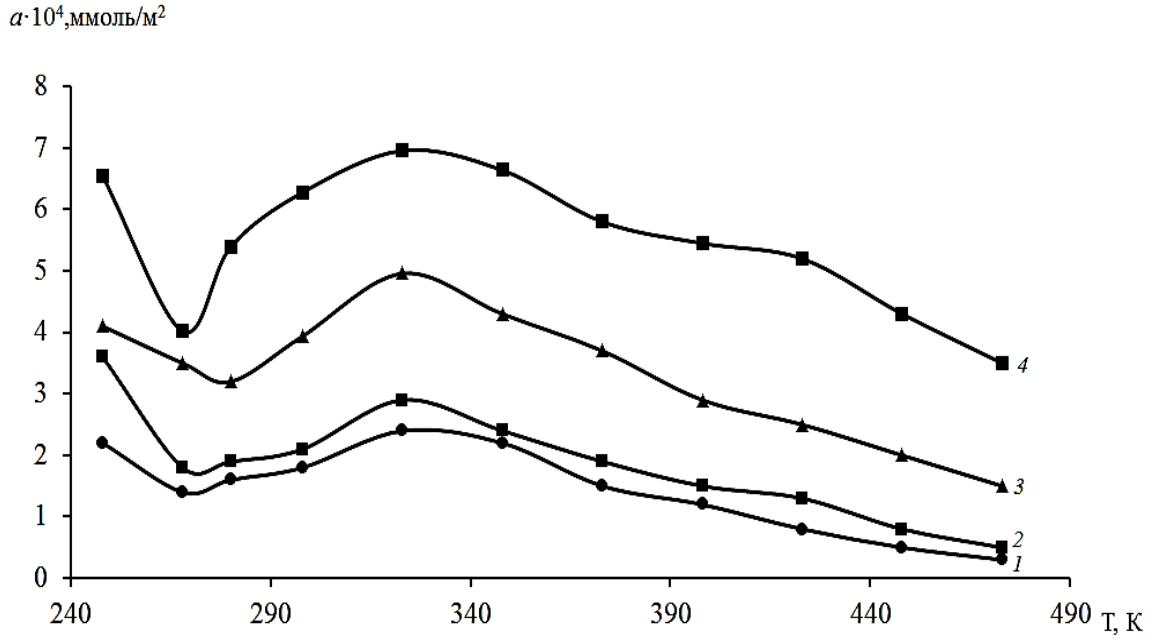


Рис.3.32. Температурные зависимости величин адсорбции NO_2 на InP при начальных давлениях: 1 – 15 Па, 2 – 20 Па, 3 – 25 Па, 4 – 30 Па

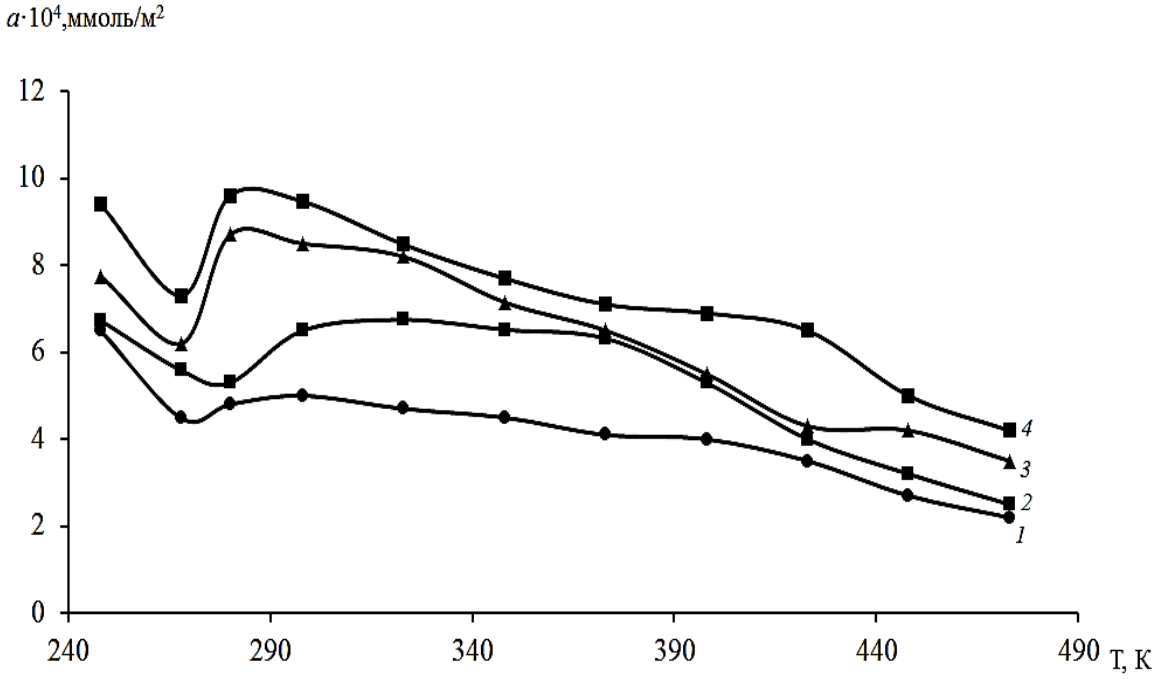


Рис.3.33. Температурные зависимости величин адсорбции NH_3 на InP при начальных давлениях: 1 – 15 Па, 2 – 20 Па, 3 – 25 Па, 4 – 30 Па

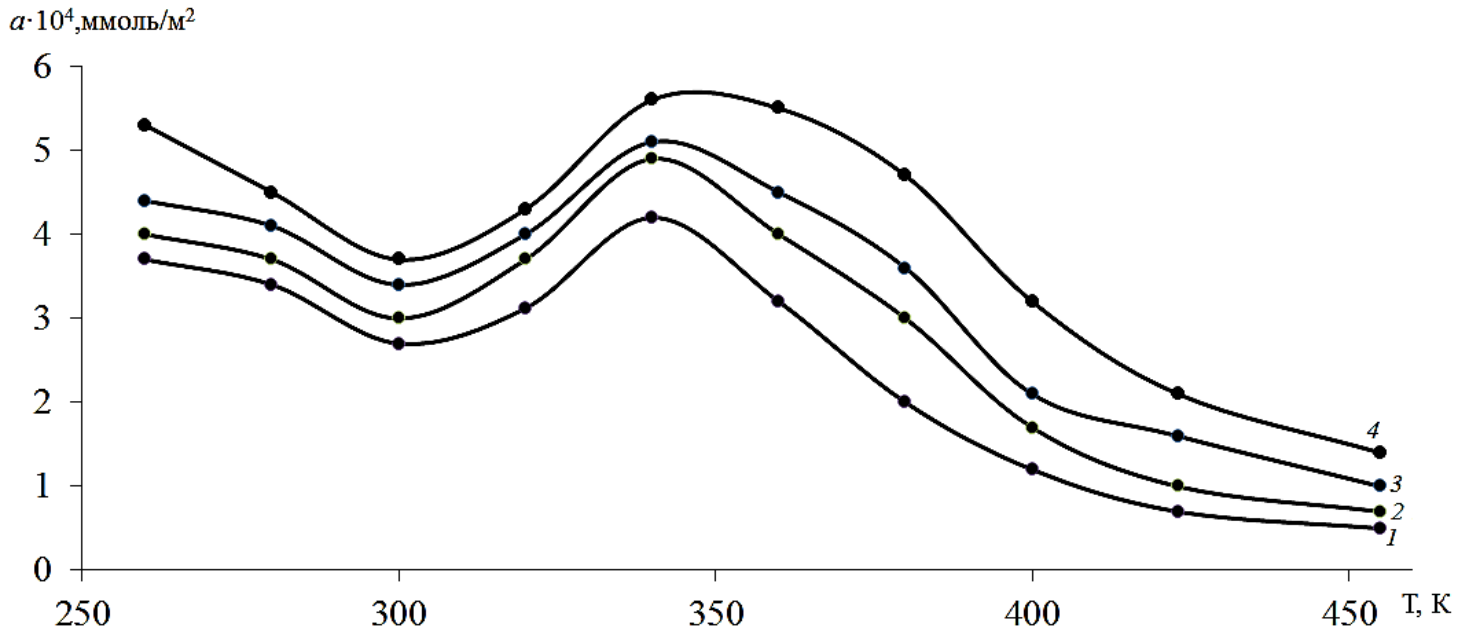


Рис.3.34. Температурные зависимости величин адсорбции NO_2 на CdTe при начальных давлениях: 1 – 15 Па, 2 – 20 Па, 3 – 25 Па, 4 – 30 Па

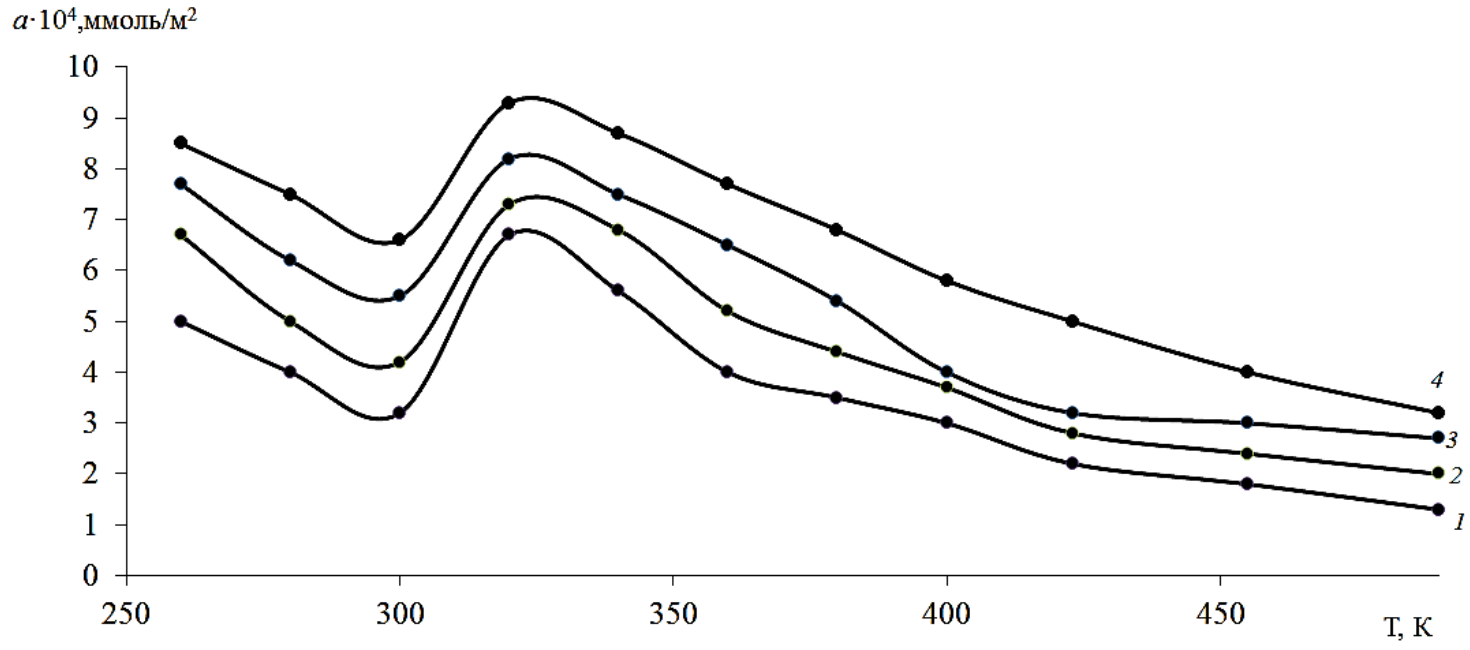


Рис.3.35. Температурные зависимости величин адсорбции NH_3 на CdTe при начальных давлениях: 1 – 15 Па, 2 – 20 Па, 3 – 25 Па, 4 – 30 Па

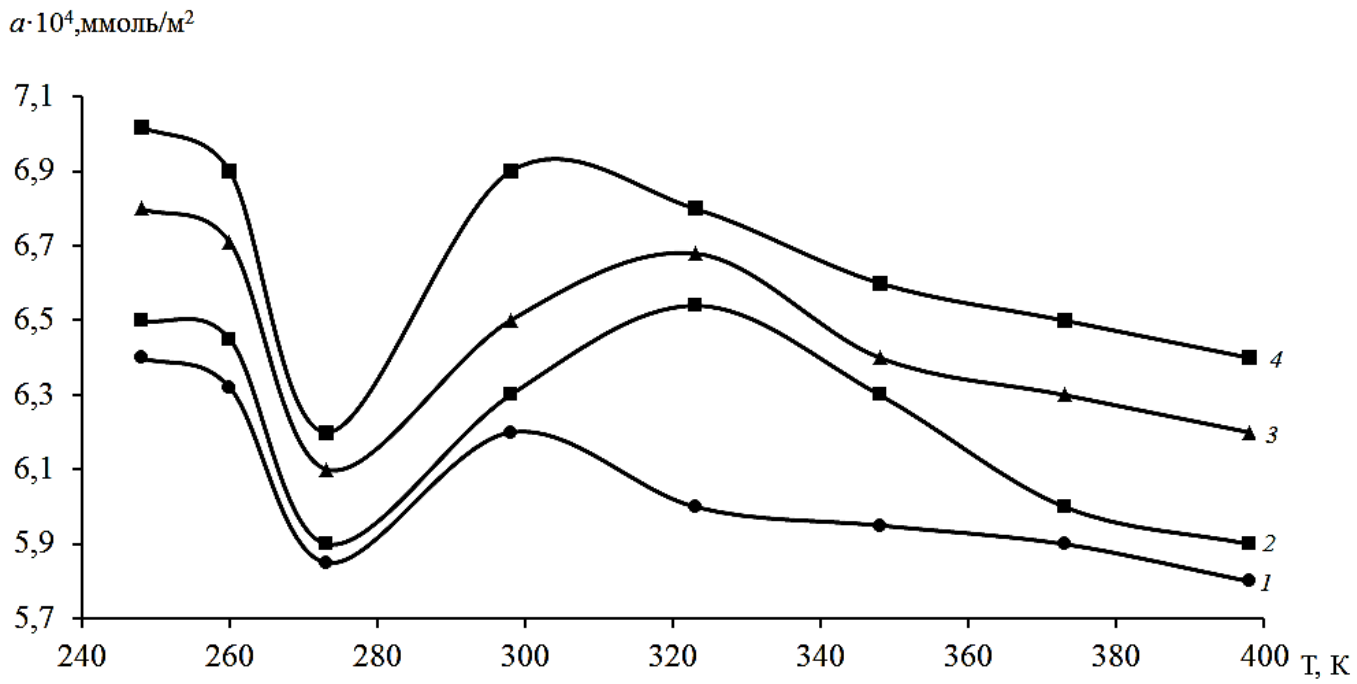


Рис.3.36. Температурные зависимости величин адсорбции NO_2 на твердом растворе $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ при начальных давлениях: 1 – 15 Па, 2 – 20 Па, 3 – 25 Па, 4 – 30 Па

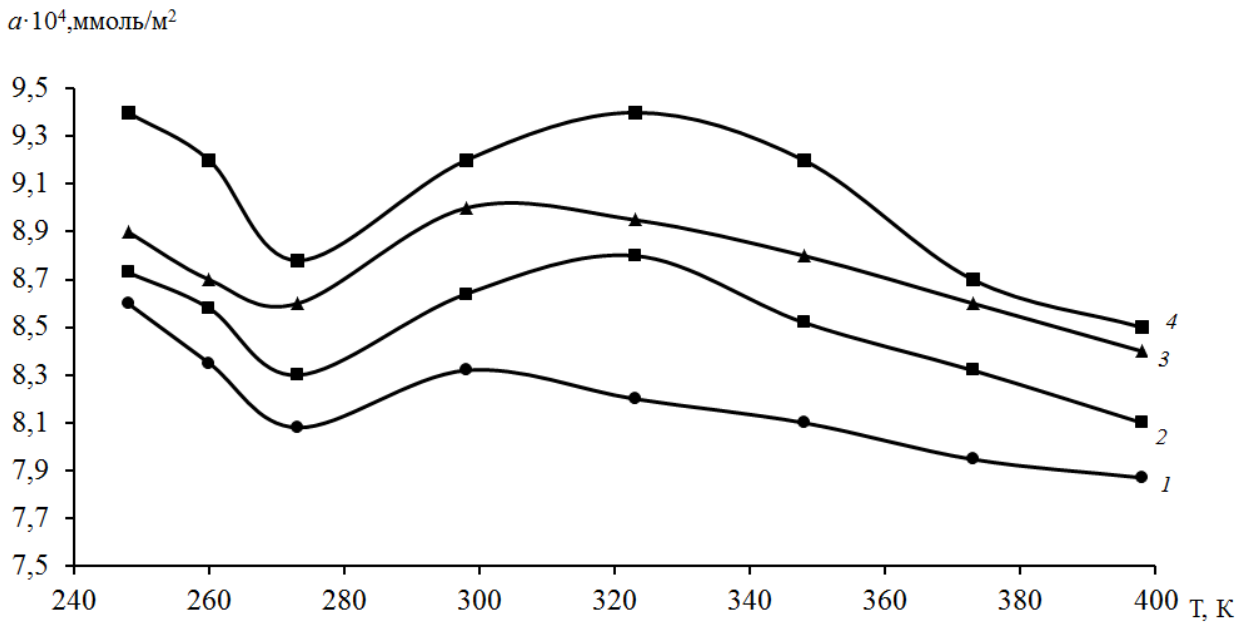


Рис.3.37. Температурные зависимости величин адсорбции NH_3 на твердом растворе $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ при начальных давлениях: 1 – 15 Па, 2 – 20 Па, 3 – 25 Па, 4 – 30 Па

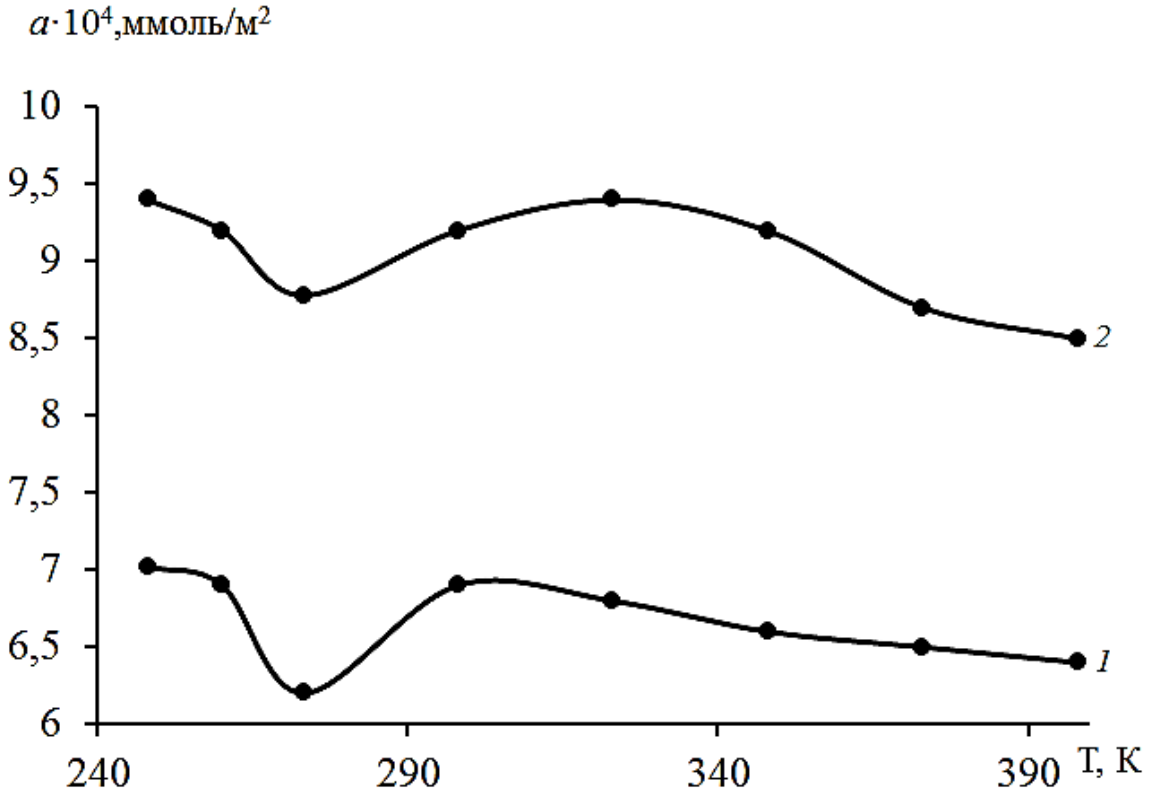


Рис.3.38. Температурные зависимости величин адсорбции NO_2 (1), NH_3 (2) на твердом растворе $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ при начальном давлении $P_н$ = 30 Па

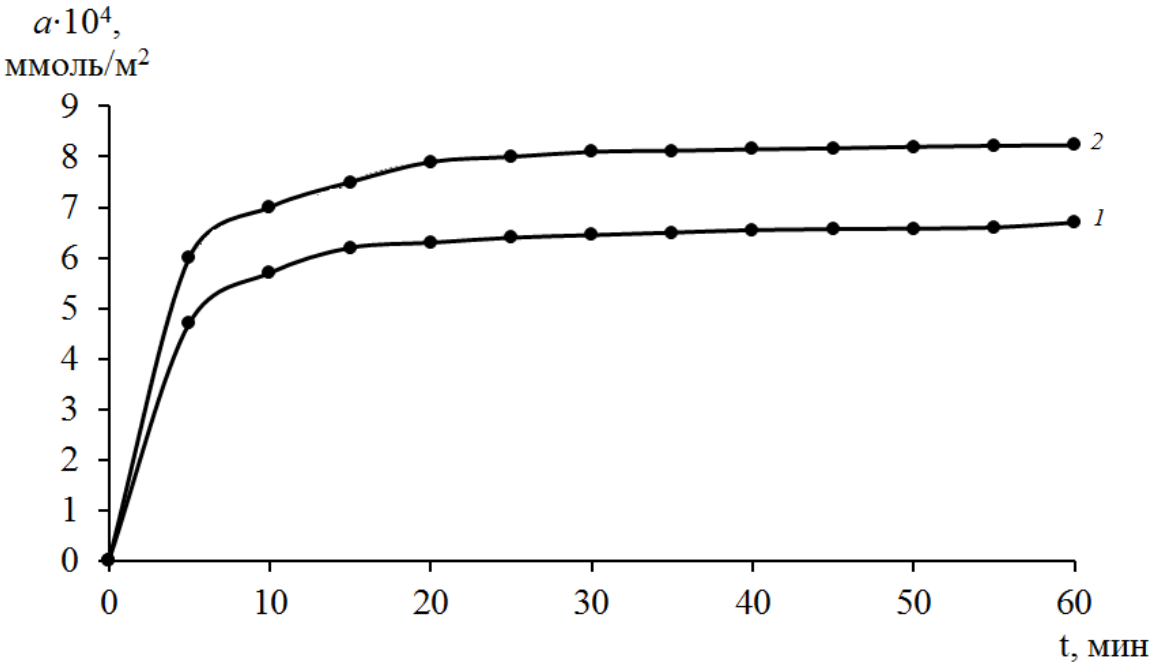


Рис.3.39. Кинетические изотермы адсорбции NO_2 (1) и NH_3 (2) на твердом растворе $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ при температуре 320 К, $P_н$ =15 Па

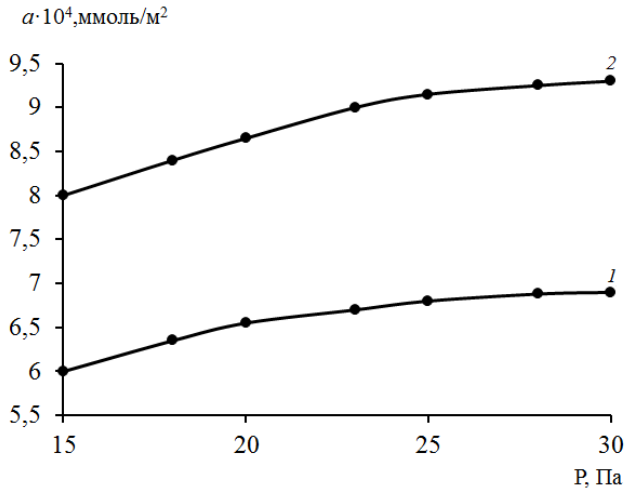
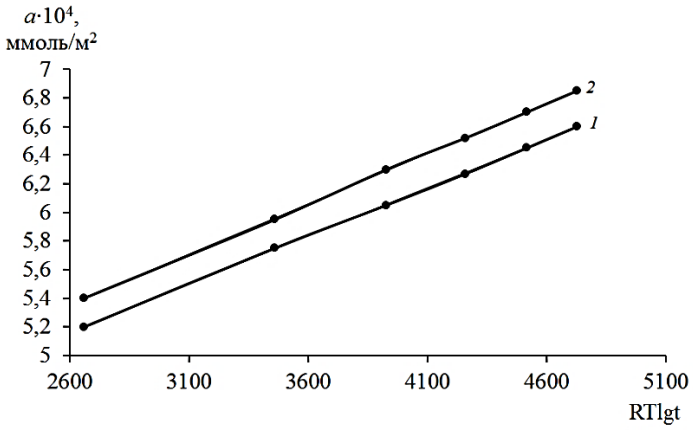


Рис.3.40. Равновесные изотермы адсорбции NO_2 (1) и NH_3 (2) на твердом растворе $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ при температуре 320 К, $P_н$ =15 Па

а



б

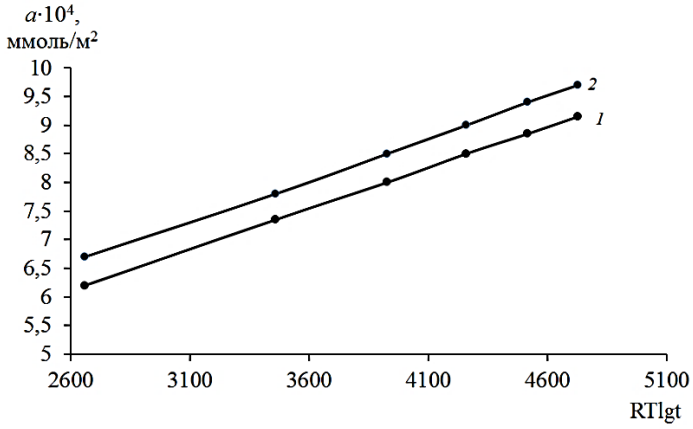


Рис. 3.41. Выполнение уравнения Рогинского-Зельдовича-Еловича при адсорбции NO_2 (*а*) и NH_3 (*б*) на твердом растворе $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ при 298 (1) и 320 (2) К

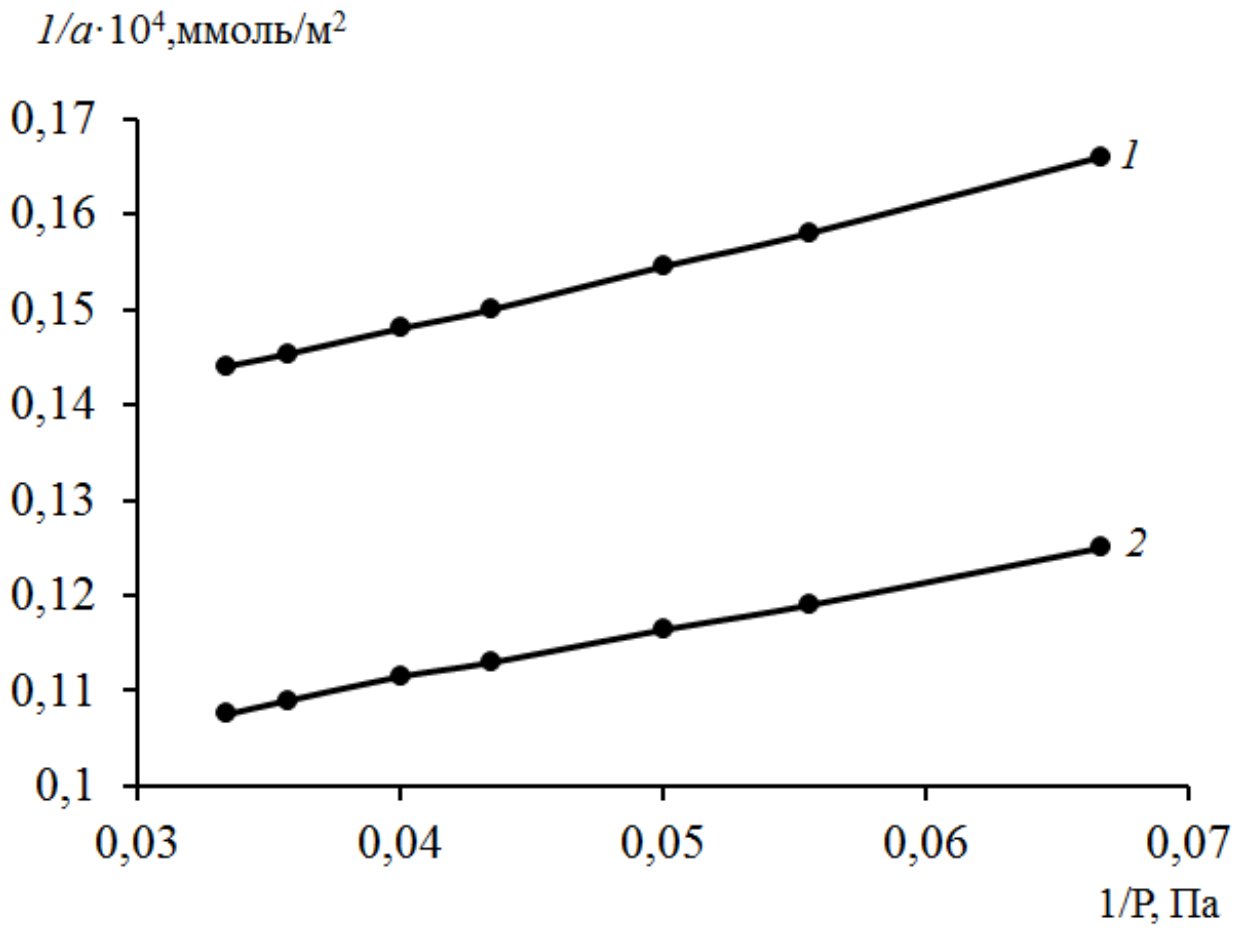


Рис. 3.42. Выполнение уравнения Лэнгмюра при адсорбции NO_2 (1) и NH_3 (2) на твердом растворе $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ (T = 320 K, $P_н$ = 30 Па)

3.5.3 Изменение зарядового (электронного) состояния поверхностей в условиях адсорбции

Результаты обозначенных исследований, в частности, представлены на рис. 3.43.

Температурная зависимость электропроводности в данном случае твердого раствора $(InP)_{0,12}(CdTe)_{0,88}$ в вакууме является типичной для полупроводников и подчиняется экспоненциальному закону [68]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_\sigma/RT)$$

Под влиянием адсорбированного аммиака электропроводность растет (соответственно E_σ падает) и особенно заметно в температурной области необратимой химической адсорбции (рис. 3.38).

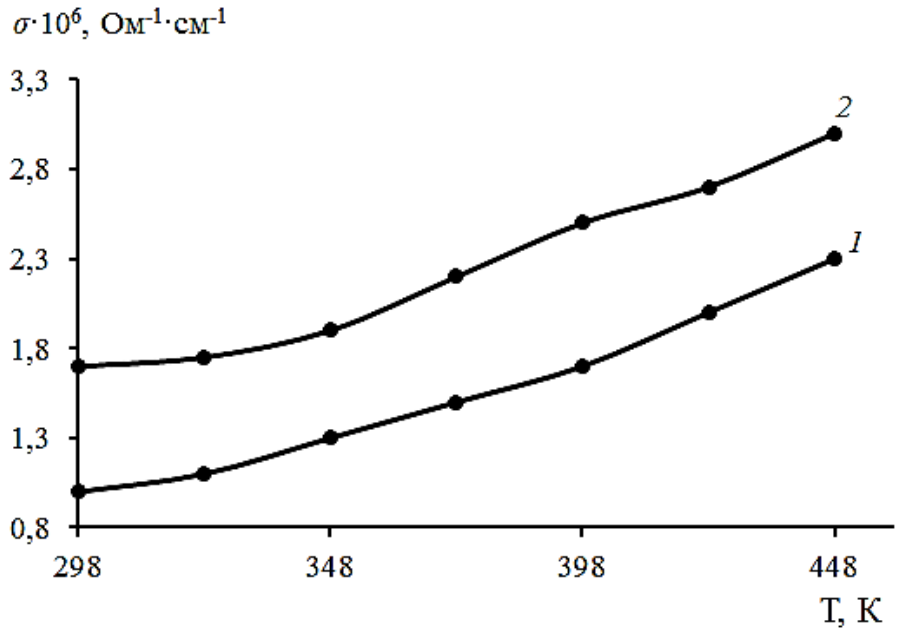


Рис. 3.43. Температурные зависимости удельной электропроводности (σ) твердого раствора $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ в вакууме (1) и в условиях адсорбции NH_3 (2) при $P_н$ = 15 Па

Сам факт изменения электропроводности в условиях адсорбции указывает на заряжение и изменение электронного состояния поверхности, что возможно при наличии химического взаимодействия и соответственно при образовании единой квантово-химической системы «адсорбент-адсорбат» [3,68,123]. А это, в свою очередь, свидетельствует о зависимости адсорбционной способности, в частности, молекул NH_3 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 [3,68,123]. То есть, при отмеченном образовании донорно-акцепторных связей $NH_3^{+\delta}$ – $A^{-\delta}$ неизбежно участие свободных носителей в элементарном адсорбционном акте, хотя избирательность адсорбции газа определяется локальными свойствами поверхности [3,22,68,123].

При этом следует заметить, что концентрация свободных носителей (электронов – n и дырок - p) в кристаллических телах связана с шириной запрещенной зоны и положением в ней уровня Ферми [68]:

$$n = Ce^{-(E_2-E_F)/KT}; p = Ce^{-(E_1-E_F)/KT},$$

где E_1 и E_2 - энергии, соответствующие потолку валентной зоны и дну зоны

проводимости, E_F - энергия, отвечающая уровню Ферми, К - постоянная Больцмана, *C* - постоянная, зависящая от эффективной массы носителей и температуры.

Отсюда справедливость утверждения Ф.Ф. Волькенштейна (в рамках электронной теории адсорбции и катализа) о роли уровня Ферми как регулятора адсорбционной и каталитической активности [68,124].

В практическом аспекте – аспекте использования исследованных полупроводников в сенсорной технике заслуживают внимания подтвержденная на основе результатов прямых адсорбционных исследований повышенная активность их поверхностей и преимущественно твердого раствора $InP_{0,12}CdTe_{0,88}$ к основным газам и наблюдаемое при адсорбции изменение электропроводности уже при комнатной температуре.

ГЛАВА 4

УСТАНОВЛЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИЯХ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ. СВЯЗЬ МЕЖДУ НИМИ. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫПОЛНЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1 Основные закономерности изменений объемных и поверхностных свойств компонентов системы InP-CdTe. Связь между ними

При совокупном анализе результатов выполненных исследований объемных и поверхностных свойств твердых растворов и бинарных компонентов системы InP-CdTe были установлены закономерности их изменений (преимущественно с составом), корреляции между установленными закономерностями и соответственно связь между поверхностными и объемными свойствами, послужившая основой прогнозов, подтвержденных экспериментально, и практических рекомендаций по использованию менее трудоемкого пути поиска новых, эффективных материалов современной, в частности, сенсорной техники.

Так, обращает на себя внимание, наряду с вкладом статистического фактора, вклад экстремального фактора в изменение свойств твердых растворов (как объемных, так и поверхностных) с изменением состава. Отмечаем практически плавные изменения параметра (*a*), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и экстремальные – рентгеновской плотности (p_r), среднего числа доминирующих частиц ($n_{ср}$) кристаллических решеток, pH изоэлектрического состояния поверхностей – $pH_{изо}$ (рис. 3.25).

Этот факт дополнительно подтверждает сделанный ранее (например, в [95,118,119]) вывод о влиянии на характер концентрационных зависимостей свойств твердых растворов (плавный или экстремальный) степени различия основных объемных свойств, в частности ширины запрещенной зоны (ΔE) исходных бинарных соединений: при большем различии – тенденция к статистическому (плавному) изменению, при меньшем различии – к экстремальному.

Соответственно в данном случае при небольшом различии ΔE InP и CdTe (ΔE_{InP} = 1.35 эВ, ΔE_{CdTe} = 1.51 эВ) наблюдаем экстремальные изменения ряда свойств твердых растворов $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$.

Здесь полезно также подчеркнуть, что влияние степени различия в значениях ширины запрещенной зоны (ΔE) бинарных компонентов систем на характер концентрационных зависимостей свойств твердых растворов (плавный, экстремальный) наблюдалось и при изучении систем типа $A^{II}B^{VI}$-$A^{II}B^{VI}$ – систем гомогенного замещения. Примером можем служить система CdSe-CdTe. При небольшом различии в значениях ΔE CdSe и CdTe (1,88 и 1,51 эВ) экстремально и взаимосвязанно изменяются такие свойства твердых растворов $(CdSe)_x(CdTe)_{1-x}$, как среднее число доминирующих частиц ($n_{ср}$), плотность ($p_г$), $pH_{изо}$, величина адсорбции (a_{CO}), каталитическая активность (χ_{CO}) в реакции окисления CO (рис. 3.26).

При этом прослеживается корреляция между зависимостями «поверхностное свойство – состав», «объемное свойство – состав»: значения $pH_{изо}$ компонентов системы InP-CdTe нарастают (через экстремум при X_{CdTe} = 0,88 мол.%) в последовательности:

$$InP \rightarrow (InP)_x(CdTe)_{1-x} \rightarrow CdTe$$

В такой же последовательности параллельно, через экстремумы изменяются рентгеновская плотность ($p_г$) и среднее число доминирующих частиц ($n_{ср}$) (рис.3.23), то есть, прослеживается тесная связь между поверхностными ($pH_{изо}$) и объемными ($p_г$, $n_{ср}$) свойствами, причина которой заложена в природе активных (кислотных) центров. А именно, как и прогнозировалось (п.3.2.2), с ростом $n_{ср}$, растет $p_г$, уменьшается координационная ненасыщенность поверхностных атомов, преимущественно ответственных за центры Льюиса [3], отсюда уменьшение их вклада в кислотно-основное состояние поверхностей и рост $pH_{изо}$.

То есть, по характеру изменения такого объемного свойства, как $p_г$, можно судить о характере изменения кислотности поверхностей ($pH_{изо}$). А при прямой связи между $p_г$ и $n_{ср}$ ориентиром «поведения» $pH_{изо}$ может служить также $n_{ср}$.

Кстати, при корреляциях между зависимостями $pH_{изо} = f(X_{CdTe})$, $p_г = f(X_{CdTe})$, $n_{ср} = f(X_{CdTe})$ просматривается тенденция роста коэффициента полидисперстности ($К_п$), обусловленная, скорее всего, уменьшением агломераций кристаллитов.

Причем связь между поверхностными и объемными свойствами прослеживается не только при сравнении зависимостей $pH_{изо}=f(X_{CdTe})$ $n_{ср}=f(X_{CdTe})$, $p_г=f(X_{CdTe})$, но и при сравнении абсолютных значений обозначенных свойств. Например, значения плотности твердых растворов системы InP-CdTe изменяются в пределе 5,1395-5,8734 г/см^3, значения $pH_{изо}$ – в пределе 5,38-6,0, подтверждая рост относительного вклада центров Бренстеда (рост $pH_{изо}$) с ростом $n_{ср}$, $p_г$ и уменьшением координационной ненасыщенности поверхностных атомов.

Тем самым, абсолютные значения $pH_{изо}$ представляют интерес и с точки зрения прогнозов, указывая на принадлежность поверхностей компонентов системы к слабокислой области ($pH_{изо}<7$) и соответственно на их ожидаемую повышенную чувствительность к основным газам. Подтверждением этого прогноза является рост $pH_{изо}$ при воздействии основного газа (NH_3) (например, для InP с 5,9 до 7,4; для CdTe с 6,3 до 7,1) и уменьшение $pH_{изо}$ при воздействиях кислотного газа (NO_2) (для InP с 5,9 до 5,0; для CdTe с 6,3 до 5,0).

Наиболее наглядно подтверждают прогноз результаты прямых адсорбционных исследований, показавшие повышенную адсорбируемость основного газа (NH_3), по сравнению с кислотным (NO_2) (рис. 3.38), и дополнительно убеждая в тесной связи между кислотно-основными и адсорбционными свойствами.

Обнаруженные корреляции между зависимостями «объемное свойство-состав», «поверхностное свойство-состав» и, тем самым, связь между объемными и поверхностными свойствами представляют не только научный, но и практический интерес. Здесь заложен менее трудоемкий, менее затратный путь поиска новых запрашиваемых материалов для диагностики, газового анализа, экологического экспресс-мониторинга и защиты окружающей и технологических сред уже на основе сведений об объемных, более доступных к определению свойствах (в частности, сведений о структурных свойствах – $p_г$, $n_{ср}$).

4.2. Практические рекомендации и разработки по использованию полученных результатов

Предложена специально разработанная методика получения твердых растворов системы InP-CdTe, базирующая на изотермической диффузии и известных сведениях о физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InP, CdTe).

По результатам комплексного исследования поверхностных свойств компонентов системы InP-CdTe (кислотно-основных, адсорбционных) ***предложен способ*** предварительной оценки на основе значений $pH_{изо}$ адсорбционной активности по отношению к газам различной электронной природы (типа кислотного NO_2, основного NH_3).

Исходя из выявленной и обоснованной (с учетом природы активных центров) связи между поверхностными (кислотно-основными, адсорбционными) и объемными (кристаллохимическими, структурными, электрофизическими, оптическими) свойствами, ***предложен способ*** предварительной оценки поверхностной активности (кислотно-основной, адсорбционной) изученных и подобных полупроводников ($A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $(A^{III}B^{V})_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$) уже по известным объемным свойствам (таким, как разность электроотрицательностей, ширина запрещенной зоны, плотность, среднее число доминирующих частиц).

Тем самым, ***предложен*** менее трудоемкий, менее затратный ***путь поиска*** новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа.

Найденные по такому пути поиска (параллельный анализ диаграмм состояния «поверхностное свойство-состав», «объемное свойство-состав» и вытекающих из них корреляций) ***наиболее активные компоненты системы*** InP-CdTe послужили материалами высокоактивных, низкотемпературных датчиков на микропримеси токсичных газов (NO_2, NH_3), прошедших лабораторные испытания и закрепленных патентами РФ (№№ RU2697920C1, RU 2710523 C1, RU 2733799 C1, RU 2724290 C1, RU 2739146 C1).

Названные датчики на микропримеси NO_2, NH_3 представляют собой простейшие устройства, состоящие из полупроводникового основания и непроводящей подложки. Принцип работы таких датчиков основан на адсорбционно-десорбционных процессах, протекающих на полупроводниковой пленке, нанесенной на непроводящую подложку, и воздействующих на изменения pH изоэлектрического состояния, и, соответственно, силы активных центров ее поверхности.

Из анализа приведенной на рис. 4.1 типичной градуировочной кривой, полученной с помощью одного из названных датчиков и выражающей зависимость $\Delta pH_{изо}$ от содержания диоксида азота (P_{NO2}), следует: датчик при существенном упрощении технологии его изготовления позволяет определять содержание диоксида азота с чувствительностью, в несколько раз превышающей чувствительность известных датчиков.

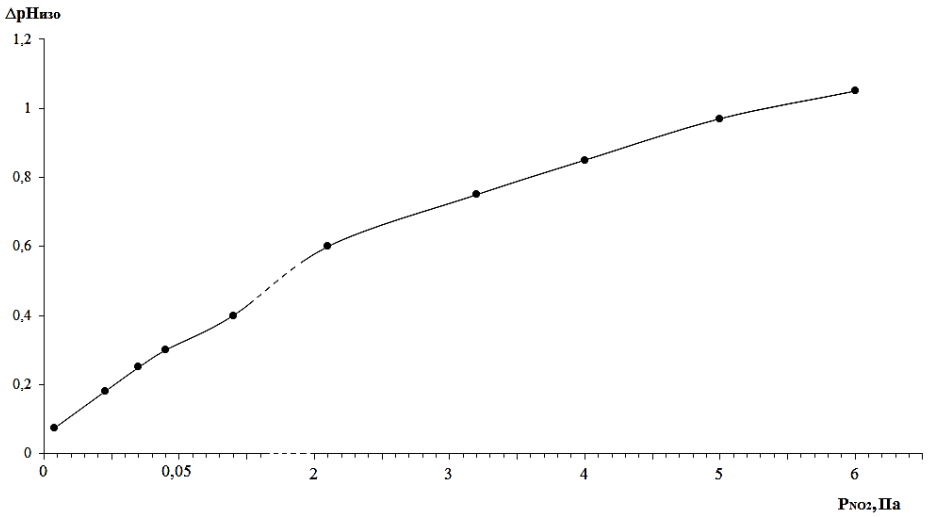


Рис. 4.1. Зависимость $\Delta pH_{изо}$ от содержания диоксида азота (P_{NO2})

Малые габариты устройства (рабочий объем менее 0,2 см^3) в сочетании с малой массой пленки - адсорбента позволяют снизить постоянную датчика по времени до 10-20 мс.

Конструкция названного датчика позволяет также улучшить и другие характеристики: быстродействие, регенерируемость, способность работать не только в статическом, но и динамическом режиме.

Созданные разработки рекомендованы для диагностики, анализа, экологического экспресс-мониторинга и защиты окружающей и технологических сред.

ВЫВОДЫ

1. С использованием разработанной методики, базирующейся на изотермической диффузии, известных сведениях о физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InP, CdTe), по обоснованным режиму и программе температурного нагрева получены твердые растворы гетеросистемы InP-CdTe в форме порошков ($S_{уд}$ = 0,36-0,41 г/м^2) и тонких пленок (d = 20-90 нм).

2. Проведены рентгенографические, микро-, электронно-микроскопические, электорофизические, ИК-спектроскопические, исследования, на основе результатов которых полученные твердые растворы однозначно аттестованы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита, а также обогащены сведения о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках: в том числе, определены элементные составы, удельные поверхности, структура поверхностей, средние размеры и средние числа доминирующих частиц, значения удельной электропроводности, ширины запрещенной зоны, оптические свойства твердых растворов, наряду с бинарными компонентами (InP, CdTe). Построена уточненная диаграмма состояния системы InP-CdTe.

3. Комплексно изучены поверхностные свойства твердых растворов и бинарных компонентов системы InP-CdTe, включая химический состав поверхностей, кислотно-основные, адсорбционные (по отношению к кислотному и основному газам – NO_2, NH_3), электронные свойства.

4. Показан слабокислый характер реальных (экспонированных на воздухе) поверхностей компонентов, что позволило прогнозировать их повышенную активность к основным газам.

5. Подтверждены природа активных центров (кислотных, адсорбционных), за которые ответственны преимущественно координационно-ненасыщенные атомы, адсорбированные молекулы H_2O, группы OH^-; механизмы кислотно-

основных и адсорбционных взаимодействий с учетом, наряду с локальным, коллективного (электронного) фактора.

6. Установлены особенности и закономерности изменений изученных объемных и поверхностных свойств, в зависимости от состава системы и заданных внешних условий. Построены диаграммы состояния «свойство-состав».

7. Характер установленных закономерностей подтверждает влияние на него степени различия основных объемных свойств исходных бинарных соединений (InP, CdTe), таких как температура плавления, энергия диссоциации, разность электроотрицательностей, ширина запрещенной зоны.

8. Наряду с частными связями между объемными, между поверхностными свойствами, выявлена и обоснована тесная связь между поверхностными и объемными свойствами: корреляции между концентрационными зависимостями, с одной стороны, кислотно-основных, адсорбционных свойств, с другой стороны, структурных (p_r, n_{cp}), электрофизических (ΔE) свойств и соответственно корреляции между диаграммами состояния «поверхностное свойство-состав», «объемное свойство-состав».

9. На основе выявленной связи между поверхностными и объемными свойствами сделано заключение о возможности предварительной оценки поверхностной активности (кислотно-основной, адсорбционной) изученных и подобных алмазоподобных полупроводников ($A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $(A^{III}B^{V})_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$) уже по известным или сравнительно легко определяемым объемным свойствам, в частности, структурным.

Тем самым, предложен менее затратный путь поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа.

10. Обнаруженные на основе анализа диаграмм состояния «поверхностное свойство-состав», «объемное свойство-состав» и отвечающих им корреляций наиболее активные компоненты изученной системы использованы в качестве материалов высокочувствительных, низкотемпературных датчиков на микропримеси токсичных газов (NO_2, NH_3), прошедших лабораторные испытания

и закрепленных патентами РФ (№№ RU2697920C1, RU 2710523 C1, RU 2733799 C1, RU 2724290 C1, RU 2739146 C1).

11. Даны практические рекомендации по использованию созданных разработок для диагностики, анализа, экологического экспресс-мониторинга и защиты окружающей и технологических сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская, И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская ; – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. – 414 с. – ISBN 978-5-8149-1245-9.
2. ZnS nanostructures: From synthesis to applications / Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K.Gautam, Liang Li, Lirnin Wu, Yoshio Bando, Dmitri Golderg // Progress in Materials Science. – 2010. № 56. – P. 175-287.
3. Кировская, И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская ; – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2015. – 368 с. – ISBN 978-5-7692-1454-7.
4. Маделунг, О. Физика полупроводниковых соединений III и V групп / О. Маделунг ; – М. : Мир, 1967. – 727 с.
5. Угай, Я. А. Введение в химию полупроводников / Я. А. Угай ; – М. : Высш. шк., 1975. – 302 с.
6. Горюнова, Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н. А. Горюнова ; – М. : Сов. Радио, 1968. – 267 с.
7. Горюнова, Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников / Н. А. Горюнова ; – Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1963. – 222 с.
8. Физико-химические свойства полупроводников: справочник – М. : Наука, 1979. – 220 с.
9. Баранский, П. И. Полупроводниковая электроника: справочник / П. И. Баранский ; – Киев : Наукова думка, 1975. – 682 с.
10. Научные основы нанотехнологий и новые приборы. Учебник - монография / Брайдсон, Рик [и др.] ; под ред. Р. Келсалла, А. Хамли, М. Геогегана ; пер. с англ. А. Д. Калашникова. – Долгопрудный, Московская обл. : Интеллект, 2011. - 527 с. –ISBN 978-5-91559-048-8

11. Фистуль, В. И. Физика и химия твердого тела. : в 2 т. / В. И. Фистуль ; – М. : Металлургия, 1995. – Т. 1. – 480 с.

12. Левшин, Л. В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия / Л. В. Левшин, А. И. Салецкий ; – М.: МГУ, 1994. – 320 с.

13. Рывкин, С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С. М. Рывкин ; – М.: Физматгиз, 1994. – 320 с.

14. Adams, A. C. Gallium arsenide surface film evalution by ellipsometry and its effect on schottky barriers / A. S. Adams et al. // J. Electrochem. Soc., 1973. – Vol. 120. – № 3. – P. 408 – 414.

15. Косяченко, А. А. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и Cd0,9Zn0,1Te / А. А. Косяченко, В. М. Склярчук, О. В. Склярчук // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 10. – С. 1323– 1331.

16. Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский ; – М. : Металлургия, 1973. – 483 с.

17. Рогинский, С. З. Электронные явления в гетерогенном катализе / С. З. Рогинский ; – М. : Наука, 1975. – 266 с.

18. Боресков, Г. К. О роли свободных электронов и локализованных состояний / Г. К. Боресков // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21, вып. 1. – С. 17-25.

19. Somorjai, G. A. High temperature vaporization mechanisms / G. A. Somorjai // Appl. Chem., Asilomar. – London : Butterworths. 1969. – P. 73-99.

20. Вол, А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол ; – М. : Физматгиз, 1963. – 324 с.

21. Бонч-Бруевич, В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников ; – М. : Наука, 1990. –129 с.

22. Кировская, И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов / И. А. Кировская ; – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1984. – 220 с.

23. Кировская, И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы / И. А. Кировская ; – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2004. – 272 с.

24. Anc, M. J. Progress in Non-Cd Quantum Dot Development for Lightning Applications / M. J. Anc, N. L. Pickett, N. C. Gresty [et al.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2013. – № 2. – P. 3071-3082.

25. Девлин, С. С. Свойства переноса / С. С. Девлин // Физика и химия соединений AIIBVI ; под ред. С.А. Медведева ; – М. : Мир, 1975. – 457 с.

26. 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.

27. Рот, В. Л. Кристаллография. / В.Л. Рот // Физика и химия соединений AIIBVI ; под ред. С.А. Медведева ; – М. : Мир, 1975. – С. 103- 106.

28. Абрикосов, Н. Х. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Н. Х. Абрикосов ; – М. : Наука, 1967. – 179 с.

29. Радауцан, С. И. Теллурид цинка / С. И. Радауцан, А. Е. Цуркан ; – Кишинев : Штиинца, 1972. – 11 с.

30. Оболончик, В. А. Селениды / В. А. Оболончик ; – М. : Металлургия, 1973. – 189 с.

31. Халькогениды цинка, кадмия, ртути. / под ред. А. В. Ванюкова, Г. В. Иденбаум. М. : Металлургия, 1973. – 162 с.

32. Чижиков, Д. М. Селен и селениды /Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый ; – М. : Наука, 1964. – 320 с.

33. Хенней, Н. Б. Полупроводники / Н. Б. Хенней ; – М. : ИИЛ, 1962. – 275 с.

34. Проблемы физики соединений A2B6 : в 2 т. / пер. с англ./под ред. Г. Я. Пикуса ; – Вильнюс, 1972. – Т. 1. – 427 с.

35. Goldfunget, P. etal. Mass-spectrometric and Knudsencell vaporization studies of group 2A – 6B compounds / P. Goldfunget // Trans. Faraday Soc. – 1963. – Vol. 59, no. 492. – P. 18-20.

36. Maria, C. Mass-spectrometric study of gaseous molecules / C. Maria // Trans. Faraday Soc. – 1965. – Vol. 61, no. 514. – P. 2146-2152.

37. Meese, J. M. Zn displacement theshhold in ZnTe ./ J. M. Meese // Appl. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 19, no. 4. – P. 88- 89.

38. Krëger, F. A. The P–T–X phase diagram of the system zinc-tellurium / F. A. Krëger // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69, no. 10. – P. 3367-3369.

39. 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.

40. Калинкин, И. П. Эпитаксиальный рост пленок ZnTe в квазизамкнутом объеме. / И. П. Калинкин // Изв. АНСССР. Неорган. материалы. – 1974. – Т. 10, № 12. – С. 2210-2213.

41. Capek, R. K. Optical properties of zincblende cadmium selenide quantum dots / R. K. Capek, I. Moreels, K. Lambert, [et al.] ; // J. Phys. Chem. – 2010. – Vol. 114, no. 14. – C. 6371- 6376.

42. 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.

43. Abbas Shah, N. Preparation and characterization of CdTe for solar cells, detectors, and related thin-film materials / N. Abbas Shah, A. Ali, A. jMaqsood // Journal of Electronic Materials. – 2008. – Vol. 37, no. 2. — P. 145-151.

44. Пашинкин, А. С. Теплоемкость 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.

45. 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.

46. Hans, R. Nonstoichiometry of ZnSe and CdSe / R. Hans // J. Phys. Chem. Solids. – 1978. – Vol. 39, no. 8. – P. 879-882.

47. 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.

48. Котляревский, М. Б. Кинетика образования собственных дефектов в монокристаллах A2B6, сосуществующих в равновесии с паровой фазой / М. Б. Котляревский, А. Н. Георгибани // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17, № 7. – С. 1153- 1156.

49. 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.

50. 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.

51. 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.

52. Крегер, Ф. А. Химия несовершенных металлов / Ф. А. Крегер ; – М.: Мир, 1969. – 645 с.

53. 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.

54. 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.

55. Шалимова, К. В. Физика полупроводников / К. В. Шалимова ; – М. : Энергоатоимздат, 1985. – 392 с.

56. Эйхе, С. Н. Взаимодействие кислорода с арсенидом галлия: автореф. дис. канд. хим. наук / С. Н. Эйхе ; – Новосибирск : Ин-т неорган. химии СО АН СССР, 1971. – 23 с.

57. Энциклопедия полупроводниковых материалов. Электронная структура и свойства полупроводников / пер. с англ./под ред. Э. П. Домашевской ; – Воронеж : Водолей, 2004. – Т. 1. – 982 с.

58. Ranke, W. Electron stimulated oxidation of GaAs studied by quantitative Auger Electron Spectroscopy / W. Ranke et al. // Surf. Sci., 1975. – Vol. 447, no. 2. – P. 525- 542.

59. 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, no. 2. – P. 501- 513.

60. Кособуцкий, П. С. Исследование влияния дефектов на оптические центры экситонов в монокристаллах ZnSe и смешанных ZnxCd1-xSe: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук / П. С. Кособуцкий ; – Новосибирск, 1980. – 17 с.

61. Aven, M. Carrier mobility and shallow impurity states in ZnSe and ZnTe / M. Aven [et al.] ; // Phys. Rev. – 1963. – Vol. 130, no. 1. – P. 81- 85.

62. Aven, M. Mobility of holes and interaction between acceptor defects in ZnTe / M. Aven // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol. 38, no. 11. – P. 4421-4430.

63. Thomas, D. G. Phase high temperature conductivity of ZnTe in zinc vapor / D. G. Thomas // J. Phys. Chem. Solids. – 1964. – Vol. 25, no. 1. – P. 395- 400.

64. 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, no. 1. – P. 25-28.

65. Мелихов, Э. Я. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства порошкообразных CdS и CdSe / Э. Я. Мелихов [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. Неорган. Материалы. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 363- 365

66. Касьян, В. А. Тонкие пленки антимонида индия. Получение, свойства, применение / В. А. Касьян [и др.] ; под ред. Н. Н. Сырбу. – Кишинев : Штиинца, 1989. – 162 с.

67. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская ; – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

68. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская ; – Иркутск : Изд-во ИГУ, 1995. – 304 с.

69. Кировская, И. А. Поверхностные явления: монография / И. А. Кировская ; – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001 г. – 174 с.

70. Камалов, И. Р. Перспективы применения полупроводникового материала на основе фосфида индия в отраслях приборостроения / И. Р. Камалов [и др.] // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – 2017. – № 1(34).

71. Modeling the Output Performance of Al0.3Ga0.7As/InP/Ge Triple-Junction Solar Cells for a Venus Orbiter Space Station / T. Sumaryada, P. Fitriansyah, A. Sofyan, H. Syafutra. Photonics. – 2019. – Vol. 6. – C. 46.

72. Green Synthesis of InP/ZnS Core/Shell Quantum Dots for Application in Heavy-Metal-Free Light-Emitting Diodes / T. Kuo, S. Hung, Y. Lin, [et

al.]. – DOI: 10.1186 / s11671-017-2307-2. – 2017. – Vol. 12, no. 1. – C. 537

73. InAs/InP radial nanowire heterostructures as high electron mobility devices / X. Jiang, Q. Xiong, S. Nam, F. Qian, Y. Li, and Ch. M. Lieber. Nano Lett. – 2007. – Vol. 7, no. 10. – P. 3214-3218.

74. Research on InP based DBR laser and its application in optical fiber sensing system / Lidong Lu, Xiaoyan Sun, Xiande Bu, Jing Tao, and Binglin Li. – DOI:10.1117/12.2503195 // Proc. SPIE 10812, Semiconductor Lasers and Applications VIII. – Vol. 108121E (Beijing, 6 November 2018).

75. Measured radiation effects on InGaAsP/InP ring resonators for space applications, Opt. Express / Giuseppe Brunetti, Iain McKenzie, Francesco Dell'Olio, Mario N. Armenise, and Caterina Ciminelli. – DOI: 10.1364/OE.27.024434. – 2019. – Vol. 27. – P. 24434-24444.

76. Luminescent InP/GaP/ZnS Nanocrystals and Their Application to White Light-Emitting Diodes / Sungwoo Kim, Taehoon Kim, Meejae Kang, Seong Kwon Kwak, Tae Wook Yoo, Lee Soon Park, Ilseung Yang, Sunjin Hwang, Jung Eun Lee, Seong Keun Kim, and Sang-Wook Kim Highly. – DOI: 10.1021/ja210211z // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134, no. 8. – P. 3804-3809.

77. Displacement damage effects and anneal characteristic on InP/InGaAs DHBTs / X. Zhang, [et al.]. DOI: 10.1109/ICREED.2018.8905072 // International Conference on Radiation Effects of Electronic Devices (ICREED). – Beijing, China, 2018. – P. 1-5.

78. Aja, B. Very low-noise differential radiometer at 30 GHz for the PLANCK LFI / B. Aja // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. – June 2005. – Vol. 53, – P. 2050-2062.

79. Rao, S. K. Advanced antenna technologies for satellite communications payloads / S. K. Rao // IEEE Trans. Antennas Propag. – Jan. 2015. – Vol. 63, – P. 1205-1217.

80. Haddadin, O. S. Impact of phase-shift beamforming on wideband communications systems / O. S. Haddadin // In Military Communications Conference, 2007.

81. Isaac, B. High Performance InP Photonic Integrated Circuits and Devices for Free Space Communications and Sensing / B. Isaac // UC Santa Barbara, 2020. – ProQuest ID: Isaac_ucsb_0035D_14640. – Merritt ID: ark:/13030/m52g2w44. URL: https://escholarship.org/uc/item/1sx6502v.

82. Preparation of photoluminescence tunable Cu-doped AgInS2 and AgInS2/ZnS nanocrystals and their application as cellular imaging probes / S. Chen, V. Demillo, M. Lu and X. Zhu. – DOI: 10.1039/C6RA09494E // RSC Adv. 2016. – 6, – P. 51161.

83. Interface engineered WS2/ZnS heterostructures for sensitive and reversible NO2 room temperature sensing / Yutong Han, Yang Liu, Chen Su, Shutang Wang, Hong Li, Min Zeng, Nantao Hu, Yanjie Su, Zhihua Zhou, Hao Wei, Zhi Yang. – DOI: 10.1016/j.snb. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Vol. 296. – C. 126666.

84. Томашик, В. Н. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений AIIBVI : справочник / В. Н. Томашик, В. И. Грыцив ; – Киев : Наук. Думка, 1982. – 167 с.

85. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков ; – М. : Металлургия, 1970. – 107 с.

86. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. : в 2 т. / Дж. Гоулдстейн [и др.] ; – М. : Мир, 1984. – 303 с.

87. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / под ред. М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин [и др] ; М. : Техносфера, 2009. – 208 с.

88. Жданов, Г. С. Основы рентгеноструктурного анализа / Г. С. Жданов ; – М. : Гостехиздат, 1940. – 448 с.
89. Миркин, С. Е. Справочник по рентгеноструктурному анализу / С. Е. Миркин ; – М. : Гос. физ.-мат. лит-ры, 1961. – 863 с.
90. Джеймс, Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Р. Джеймс ; – М. : Иностр. лит., 1950. – 572 с.
91. Давыдов, А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности оксидов. / А. А. Давыдов ; – Новосибирск : Изд-во «Наука» СО РАН, 1984. – 245 с.
92. Скрышевский, В. А. Инфракрасная спектроскопия полупроводниковых структур / В. А. Скрышевский, В. П. Толстой ; – Киев : Лыбидь, 1991. – 186 с.
93. Крешков, А. В. Кислотно-основное титрование в неводных растворах / А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян ; – М : Химия, 1967. – 192 с.
94. Кировская, И. А. Объемные и поверхностные свойства полупроводников системы ZnTe-ZnS / И. А. Кировская [и др.] // ЖФХ. – 2016. – Т. 90, № 10. – С. 194-196.
95. Новые материалы - первичные преобразователи полупроводниковых сенсоров-датчиков на основе системы InAs-CdTe / И. А. Кировская, Е. Н. Копылова, Е. В. Миронова, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт, О. В. Кропотин, В. И. Крашенинин, Ю. И. Матяш // Омский научный вестник. – 2020. – № 3 (171). С. 74-79.
96. Многокомпонентная система гетерогенного замещения InP-CdTe. Получение. Аттестация. Объемные свойства / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, А. О. Мурашова, Р. В. Эккерт, И. Ю. Уманский, Л. В. Колесников // Динамика систем, механизмов и машин. – 2018. – Т. 6, № 2. – С. 139-145.
97. Новые материалы на основе системы InP-ZnS для полупроводниковых газоанализаторов / И. А. Кировская, Р. В.

Эккерт, А. О. Эккерт, Е. В. Миронова, И. Ю. Уманский, А. И. Блесман, Д. А. Полонянкин, Л. В. Колесников, Е. Н. Копылова, В. Б. Гончаров // Омский научный вестник. – 2019. – № 2 (164). С. 56-61.

98. Кировская, И. А. Адсробционные свойства полупроводников системы ZnSe-CdTe / И. А. Кировская, С. О. Подгорный // Мат. III Всерос. науч.-техн. конф. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность» (Омск, 2010 г.) / ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010.– Кн. 1. – С. 326-331.

99. 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.

100. 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.

101. Кировская И. А. Оптические свойства твердых растворов на основе халькогенидов $A^{II}S$, $A^{II}Te$ / И. А. Кировская, П. Е. Нор, И. Ю. Нагибина, Е. О. Карпова // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, № 3. – С. 323-328.

102. Рапопорт, Ф. М. Лабораторные методы получения чистых газов. / Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская ; – М : Госхимиздат, – 1963. – 300 с.

103. 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.

104. Semiconductor heterosystem InAs-ZnS. Physical and chemical properties / I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova, I. Y. Umanskiy, A. O.

Ekkert, R. V. Ekkert, E. N Kopylova, A. I. Blesman, D. A. Polonyankin, V. B. Goncharov // Journal of Physics: Conference Series. XIII International Scientific and Technical Conference "Applied Mechanics and Systems Dynamics". – 2020. – С. 012007.

105. 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.

106. 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.

107. Кировская, И. А Физико-химические свойства поверхности теллурида кадмия / И. А. Кировская // ЖФХ. – 2003. – Т. 77, № 9. – С. 1663-1667.

108. 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.

109. Kirovskaya, I. A. / I. A. Kirovskaya, N. Filatova // J. Phys. Chem. – 2012. – Vol. 86, no. 2. – P. 325.

110. Kirovskaya, I. A. / I. A. Kirovskaya, P. E. Nor // J. Phys. Chem. – 2013. – Vol.87, no. 12. – P. 2077.

111. Кировская, И. А. Поверхностные свойства полупроводниковых аналогов CdB^{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.

112. Кировская, И. А. Исследование адсорбции методом пъезокварцевого взвешивания / И. А. Кировская, В. В. Даньшина, Е. Д. Скутин // Матер. I Всесоюз. Семинара по адсорбции жидкостной хроматографии эластомеров. – М. : Наука, 1985. – С. 54-55.

113. 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.

114. Кировская, И. А. Поверхностно-активные и электрофизические свойства полупроводников системы CdTe- CdSe / И. А. Кировская, Т. Л. Букашкина [и др.] // Динамика систем, механизмов и машин. – 2017. – Т. 5, № 2. – С. 21-23.

115. Kirovskaya, I. A. New materials based on CdTe-AIIBVI systems with cationic and anionic substitution. bulk and surface properties / I. A. Kirovskaya, T. L. Bukashkina, R. V. Ekkert, A. O. Murashova // AIP Conference Proceedings. – 2017. – С. 020066.

116. Kirovskaya, I. A. The possibilities of searching for new materials based on isocationic analogs of ZnBVI / I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova, B. A. Kosarev, A.V. Yureva, R. V. Ekkert // AIP Conference Proceedings. – 2017. – С. 020069.

117. Surface-active and electrophysical semiconductors properties of the CdTe-CdSe system / I. A. Kirovskaya, T. L. Bukashkina, R. V. Ekkert, O. V. Ushakov, L. V. Kolesnikov, Yu. I. Matyash. DOI: 10.1088/1742-6596/944/1/012049 // Journal of Physics : Conference Series. – 2018. – Vol. 944 : AMSD. – P. 012049.

118. Semiconductor heterosystem InAs-ZnS / I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova, I. Y. Umanskiy. DOI: 10.1088/1742-6596/1441/1/012007 // Physical and chemical properties Journal of Physics: Conf. Series. – 2020. – Vol. 1441 : AMSD. – P. 012007-1-012007-8.

119. Кировская, И. А. Относительное влияние бинарных компонентов на объемные и поверхностные свойства твердых растворов систем InP-CdTe, CdS-CdTe / И. А. Кировская, П. Е. Нор, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт, Л. В. Колесников, Н. В. Черноус // Динамика систем, механизмов и машин. – 2019. – Т. 7, № 3.– С. 152-157.

120. Kirovskaya, I. A. Multicomponent system of heterogeneous substitution InP-CdTe. Preparation, attestation. Volume properties / I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova, A. O Murashova, R. V Ekkert, I. Y. Umanskiy // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – С. 012063.

121. Кировская, И. А. Адсорбенты на основе систем типа $A^{II}B^{VI}$ - $A^{II}B^{VI}$ – материалы для полупроводникового газового анализа / / И. А. Кировская [и др.] ; – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2018. – 267 с. – ISBN 978-5-7692-0000-0.

122. Кировская, И. А. Объемные и поверхностные свойства полупроводников системы ZnTe–ZnS / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Б. А. Косарев, П. Е. Нор, Т. Л. Букашкина // Журнал Физической химии. – 2016. – Т. 90, № 10. – С. 1542-1547.

123. Киселев, В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев ; М. : Наука, 1970. – 399 с.

124. Волькенштейн, Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф. Ф Волькенштейн ; М. : Наука, 1987. – 432 с.

125. Патент № 2733799 Российская Федерация, МПК G01N 27/12. Датчик угарного газа : Заявитель и патентообладатель ОмГТУ : № 2020107809 : заявл. 21.02.2020 : опубл. 06.10.2020 : бюл. № 28 / И. А. Кировская, Т. Л. Букашкина, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт. – 6 с. : ил.

126. Патент № 2724290 Российская Федерация, МПК G01N 27/12. Газоанализатор диоксида азота : Заявитель и патентообладатель ОмГТУ : № 2019144277 : заявл. 27.12.2019 : опубл. 22.06.2020 : бюл. № 18 / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, И. Ю. Уманский, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт. – 6 с. : ил.

127. Патент № 2739146 Российская Федерация, МПК G01N 27/12. Полупроводниковый датчик оксида углерода : Заявитель и патентообладатель ОмГТУ : № 2019144278 : заявл. 27.12.2019 :

опубл. 21.12.2020 : бюл. №36 / И. А. Кировская, Т. Л. Букашкина, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт. – 6 с. : ил.

128. Патент № 2697920 Российская Федерация, МПК G01N 27/12. Полупроводниковый датчик диоксида азота : Заявитель и патентообладатель ОмГТУ : № 2019108183 : заявл. 21.03.2019 : опубл. 21.08.2019 : бюл. № 24 / И. А. Кировская, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт. – 6 с. : ил.

129. Патент № 2710523 Российская Федерация, МПК G01N 27/12. Полупроводниковый газовый датчик микропримесей кислорода : Заявитель и патентообладатель ОмГТУ : № 2019115470 : заявл. 21.05.2019 : опубл. 26.12.2019 : бюл. № 36 / И. А. Кировская, Л. В. Новгородцева, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт. – 6 с. : ил.