

## НОВЫЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Кировская И.А., Земцов А.Е..

Омский государственный технический Университет, Омск, Россия

E-mail: [phiscem@omgtu.ru](mailto:phiscem@omgtu.ru)

Изучаемая система GaAs-CdS представляет интерес как объект поиска новых адсорбентов, катализаторов и материалов современной техники, прежде всего сенсорной электроники. Поэтому выбор адсорбатов – оксида углерода (II) и аммиака определялся не только особенностями их электронной природы, но и возможной ролью как составляющих важнейших технологических процессов, газовых выбросов автотранспорта, промышленными предприятиями различного профиля, выдыхаемого воздуха и, таким образом, в связи с решением медико-экологических задач.

*Адсорбентами являлись* порошки ( $S_{уд.} = 0,5-14 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и пленки ( $d = 0,1 - 0,3 \text{ мкм}$ ) GaAs, CdS, их твердых растворов замещения  $(\text{GaAs})_x(\text{CdS})_{1-x}$ , полученных методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при  $T = 1100 \text{ К}$  [1]. Пленки готовили дискретным напылением ( $T_{конд.} = 298 \text{ К}$ ,  $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза и прозрачные в ИК-области монокристаллы КВг с последующим отжигом в парах сырьевого материала при соответствующих режимах [2].

Толщину пленок определяли интерферометрически и по изменению частоты пьезокварцевого резонатора, кристаллическую структуру пленок и порошков – по результатам рентгенографического анализа, которые использовали и для аттестации твердых растворов, наряду с результатами спектроскопических (КР-спектры) и масс-спектрометрических (оценка стехиометрического состава) исследований.

*Адсорбцию изучали* методами пьезокварцевого микровзвешивания [3] (чувствительность  $1,23 \cdot 10^{-11} \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ Гц})$ ), интервал температур 243–400 К и давлений 1,3–10,8 Па), термодесорбции, которую осуществляли в режиме программированного нагрева в интервале температур 293–653 К с привлечением масс-спектрометрической регистрации продуктов десорбции, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов. Для проведения последних использовали ряд полуэмпирических методов и неэмпирический метод Хартри-Фока в базе STO-3G. Квантово-химические расчеты выполняли с использованием компьютерной программы NuperChem v.6.03 на компьютере Pentium. Адсорбция характеризовалась энергией адсорбции, которая принимала разные значения в зависимости от расстояния между адсорбатом и адсорбентом, направленности адсорбционной связи, типа атомов, вступающих в адсорбционное взаимодействие и их положения относительно друг друга.

*Величины адсорбции* CO и NH<sub>3</sub> на всех компонентах системы GaAs-CdS в интервале температур 243–400 К и давлений 1,3–10,8 Па составляют  $\alpha \cdot 10^{-6}$  и  $\alpha(10^{-4} - 10^{-3})$  моль/м<sup>2</sup>, т.е.  $\alpha_{\text{NH}_3} > \alpha_{\text{CO}}$  на 2-3 порядка.

*Основные опытные зависимости адсорбции*  $\alpha_p = f(T)$ ,  $\alpha_T = f(P)$ ,  $\alpha_T = f(t)$ , являясь сходными для изучения адсорбентов, позволяют предварительно делать вывод о протекании физической адсорбции при температурах ниже 293 К и преимущественно активированной при более высоких температурах. В пользу этого говорят также результаты анализа равновесных и кинетических изотерм, расчетов теплот ( $q_a$ ) и энергий активации адсорбции ( $E_a$ ).

Обращает на себя внимание наличие на кривых  $\alpha_{p(\text{CO})} = f(T)$  и  $\alpha_{p(\text{NH}_3)} = f(T)$  одного восходящего участка, что может свидетельствовать о проявлении преимущественно одной формы химической активированной адсорбции. В связи с этим представляют интерес результаты термодесорбционных исследований.

*Спектры термодесорбции*, содержащие один пик ( $T_{\text{макс}} = 473 \text{ К}$ ), подтверждают преимущественное проявление одной формы адсорбции в интервале температур 293–400 К. Согласно кинетическому анализу адсорбционных систем с использованием метода компью-

терной оптимизации, десорбция в таких условиях протекает по I порядку, свидетельствуя о ее недиссоциативном характере. Значения кинетических параметров десорбции указывают на относительно прочное молекулярное взаимодействие.

Сравнительные величины десорбции газов позволяют говорить, как и при прямых адсорбционных измерениях, о большей адсорбируемости  $\text{NH}_3$ , нежели  $\text{CO}$ , а низкие значения частотных факторов о замедленности десорбционных процессов, характерных для необратимой химической адсорбции.

С учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов, а также электронного строения молекул адсорбатов можно предположить, что адсорбция  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$ , по аналогии с адсорбцией  $\text{CO}_2$  [4], протекает по донорно-акцепторному механизму с участием преимущественно поверхностных атомов А (с более выраженными металлическими свойствами), вакансий атомов В и молекул адсорбатов в качестве доноров электронов (акцепторы – поверхностные атомы со свободными d- и p- орбиталями).

В пользу донорно-акцепторного механизма адсорбции  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  и образования соответствующих поверхностных соединений свидетельствуют ИК-спектры систем « $\text{CO}$  или  $\text{NH}_3$  – адсорбент». Так, полосы 2080 и 1630 – 1650  $\text{см}^{-1}$ , возникающие в ИК-спектрах после экспонирования адсорбентов в  $\text{CO}$  соответствуют соединениям типа карбонилы линейной структуры с донорно-акцепторной связью. В ИК-спектрах адсорбированных молекул  $\text{NH}_3$  их донорно-акцепторной связи с электроно-акцепторными центрами (координационно-ненасыщенными атомами) отвечают полосы 1620-1660  $\text{см}^{-1}$ .

Квантово-химические расчеты для исследованных адсорбционных систем дают значения энергии адсорбции, равные 25–60 кДж/моль и равновесные расстояния адсорбционных взаимодействий – 0,4–0,6 нм, что согласуется с размерами адсорбированных молекул и межатомными расстояниями в бинарных соединениях и твердых растворах. Результаты квантово-химических расчетов и компьютерного моделирования адсорбции подтверждают экспериментальные значения энергии активации адсорбции и ее химическую природу.

Полученные результаты позволяют говорить о возможности использования данного метода не только для компьютерного моделирования поверхности  $\text{GaAs}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $(\text{GaAs})_x(\text{CdS})_{1-x}$  и ее адсорбционного взаимодействия с молекулами газов, но и для прогнозирования оптимального состава и активности новых адсорбентов.

При сопоставлении бинарных и четверных компонентов (твердых растворов) системы  $\text{GaAs}$  –  $\text{CdS}$  как адсорбентов по отношению к выбранным адсорбатам ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ) были обнаружены как сходство в их поведении, так и специфические особенности твердых растворов. Последние проявляются в наличии экстремумов на диаграммах «адсорбционная характеристика – состав».

В соответствии с этими диаграммами, максимумы адсорбционной активности по отношению к  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$  приходятся на твердый раствор, содержащий 5 мол %  $\text{GaAs}$  (при этом  $\alpha_{\text{max NH}_3} > \alpha_{\text{max CO}}$ ). Согласно нашим работам [5], наличие экстремумов на диаграммах «адсорбционная характеристика – состав» связано с наибольшей дефектностью структуры и координационной ненасыщенностью поверхностных атомов.

Найденные с помощью описанных диаграмм наиболее активные по отношению к  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$  компоненты изученной системы использованы в качестве материалов для сенсоров-датчиков на микропримеси  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  (экологического и медицинского назначения).

#### Список литературы

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
2. Тонкие пленки антимида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
3. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
5. Кировская И.А. Поверхностные явления. Иркутск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.