

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ InSb-ZnTe

И.А. Кировская, Е.Г. Шубенкова

Омский государственный технический университет; г.Омск,

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

В работе анализируются результаты исследования кислотно-основного состояния поверхности твердых растворов  $(\text{InSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ , в сравнении с бинарными компонентами (InSb, ZnTe).

Объектами исследований являлись порошки и пленки InSb, ZnTe и их твердых растворов, содержащих до 20 мол. % ZnTe. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих температуру плавления легкоплавкого компонента (InSb) [1], пленки твердых растворов и бинарных компонентов – дискретным термическим напылением в вакууме ( $T_{\text{конд.}} = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ) на различные подложки (стекло, монокристаллы KBr, электродные площадки пьезокварцевых резонаторов) с последующим отжигом в парах сырьевого материала в отработанном режиме [2,3].

Аттестацию твердых растворов, определение толщины, структуры пленок, изменения электропроводности осуществляли в основном теми же методами, что и в [4,5]. Кислотно-основное состояние (параллельно также химический состав) поверхности изучали методами гидролитической адсорбции, механохимии, неводного кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии, лазерной масс-спектрометрии [4,5].

Результаты рентгенографических, ИК- и КР-спектроскопических, электрофизических исследований, позволившие получить новую информацию о физико-химических свойствах системы InSb-ZnTe, в свою очередь, свидетельствуют об образовании в ней (при указанных составах) твердых растворов замещения.

Так, по результатам рентгенографических исследований лении на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе; зависимости значений параметра решетки ( $a$ ), межплоскостного расстояния ( $d_{hkl}$ ), рентгеновской плотности ( $\rho_r$ ) от состава близки к линейным. Обращает также на себя внимание отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, и размытости основных линий. Это говорит о полном завершении синтеза твердых растворов, а положение и распределение по интенсивности основных линий – об обладании всеми компонентами системы (InSb, ZnTe,  $(\text{InSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ ) кубической структурой сфалерита.

Найденные на основе ИК-спектроскопических исследований (по пересечению касательной к краю поглощения с осью  $h\nu$  [6]) величины оптической ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) в ряду  $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05} \rightarrow (\text{InSb})_{0,9}(\text{ZnTe})_{0,1}$  составляют соответственно 0,21; 0,28; 0,37 эВ, то есть с составом изменяются практически линейно. Нарастанию ширины запрещенной зоны

с увеличением в системе InSb-ZnTe содержания ZnTe отвечает плавное уменьшение удельной электропроводности, что является следствием попарного замещения атомов с образованием нейтральных катион-анионных (донорно-акцепторных), равномерно распределенных комплексов [1], иначе – твердых растворов замещения.

При анализе спектров комбинационного рассеяния компонентов системы InSb-ZnTe выявлено изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с увеличением содержания ZnTe, что является следствием изменения координационного окружения атомов исходных бинарных компонентов, ширины запрещенной зоны и согласуется с выше сказанным.

Подтверждением образования твердых растворов является также наблюдаемый эффект люминесценции в антистоксовской области при введении ZnTe в InSb. Люминесценция обусловлена отмеченными межзонными переходами и возникновением в запрещенной зоне в процессе легирования антимоноида индия примесных уровней. Рассчитанные на основе КР-спектров средние энергии, соответствующие межзонным переходам, характеризующим ширину запрещенной зоны, для InSb,  $(\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$  и  $(\text{InSb})_{0,90}(\text{ZnTe})_{0,10}$  составляют 0,22; 0,30; 0,38 эВ и находятся в хорошем согласии с результатами определения ширины запрещенной зоны на основе ИК-спектроскопических исследований.

Сравнение КР-спектров бинарных компонентов и твердых растворов со спектрами механических смесей, аналогичного с последними состава, позволило сделать принципиально важный вывод: формирование твердых растворов в системе InSb-ZnTe происходит уже на стадии механохимической активации и окончательно завершается при термической обработке.

*Определение водородного показателя изоэлектрического состояния ( $\text{pH}_{\text{изо}}$ ).* Значения  $\text{pH}_{\text{изо}}$  исследуемых образцов, экспонированных на воздухе, изменяются в ряду  $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_x(\text{ZnTe})_{1-x} \rightarrow \text{ZnTe}$  от 6,46 (для InSb) до 7,69 (для ZnTe) с ростом мольной доли ZnTe и проходят через минимум ( $\text{pH}_{\text{изо}} = 6,15$ ) при 5 мол. % ZnTe. Т.е. наблюдается переход от слабокислых к слабоосновным свойствам поверхности. Нелинейное, но плавное изменение (нарастание)  $\text{pH}_{\text{изо}}$  с составом является дополнительным подтверждением образования в системе InSb-ZnTe твердых растворов замещения.

Характер концентрационной зависимости  $\text{pH}_{\text{изо}}$  сохраняется и после экспонирования компонентов системы в атмосфере СО. При этом значения  $\text{pH}_{\text{изо}}$  смещаются в щелочную область. Такое поведение водородного показателя, как уже отмечалось [3], связано с электронной структурой и двойственной функцией молекул СО [4]: взаимодействие неподеленных электронных пар СО и свободных орбиталей координационно-ненасыщенных атомов (в частности, In, Zn) обуславливает частичное гашение льюисовских кислотных центров и соответственно увеличение значений  $\text{pH}_{\text{изо}}$ .

*Неводное кондуктометрическое титрование.* Результаты этих исследований позволили подтвердить природу, определить концентрацию кислотных центров, оценить их изменение под воздействием СО.

Так, дифференциальные кривые кондуктометрического титрования исследуемых образцов, экспонированных на воздухе, содержат по три пика, указывая

на существование на поверхности трех типов кислотных центров. Ответственными за них должны выступать координационно-ненасыщенные атомы (In, Zn) и молекулы воды, группы  $\text{OH}^-$  [4]. Экспонирование образцов в атмосфере CO сопровождается исчезновением первого пика и снижением общей концентрации кислотных центров – наибольшим при  $x_{\text{ZnTe}} = 0,05$ . Эти факты укладываются в схему предложенного в [4] механизма адсорбции оксида углерода на алмазоподобных полупроводниках: при контакте с поверхностью CO будет взаимодействовать преимущественно с льюисовскими кислотными центрами и лишь частично с бренstedовскими.

По убыванию концентрации кислотных центров, соответствующих первому пику дифференциальных кривых кондуктометрического титрования, компоненты системы InSb-ZnTe располагаются в последовательности  $\text{InSb}_{0,95}\text{ZnTe}_{0,05} > \text{InSb}_{0,90}\text{ZnTe}_{0,10} > \text{InSb}_{0,80}\text{ZnTe}_{0,20} \geq \text{InSb-ZnTe}$ . Отсюда, с учетом сказанного о природе кислотных центров и механизме адсорбции CO, наибольшей концентрацией центров Льюиса обладает поверхность твердого раствора  $(\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$ .

*Механохимические исследования* позволили проследить за поведением свежеобразованной поверхности в различных средах (воде, ацетоне, изопропиловом спирте) и дали дополнительные сведения о силе и природе кислотно-основных центров, о механизме кислотно-основных взаимодействий.

При измельчении в воде крупнодисперсных порошков бинарных соединений (InSb, ZnTe) и твердых растворов системы InSb-ZnTe наблюдается подкисление среды (уменьшение pH), что согласуется с наличием в ИК-спектрах водных растворов диспергированных образцов полос поглощения ионов  $\text{SbO}_4^{3-}$   $\text{SeO}_4^{2-}$ . Диспергирование компонентов системы InSb-ZnTe в ацетоне также сопровождается подкислением среды. Этому факту находим объяснение в [4]. Обращает на себя внимание одинаковая последовательность в расположении компонентов системы InSb-ZnTe по уменьшению pH среды при диспергировании их в ацетоне и по концентрации кислотных центров, соответствующей третьему пику на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования:  $\text{InSb} > (\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05} > (\text{InSb})_{0,90}(\text{ZnTe})_{0,10} > (\text{InSb})_{0,8}(\text{ZnTe})_{0,2} > \text{ZnTe}$ . Исходя из изложенного объяснения причины подкисления среды при диспергировании компонентов в ацетоне, логично считать ответственными за третий пик на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования адсорбированные молекулы воды и тогда за второй пик – поверхностные гидроксильные группы [6].

Диспергирование исследуемых компонентов в изопропиловом спирте сопровождается появлением в ИК-спектрах систем «диспергируемый полупроводник – изопропиловый спирт» полосы поглощения с максимумом при  $1650 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей деформационным колебаниям  $\text{OH}^-$  групп образующейся при разложении изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  воды и одновременно уменьшением интенсивности полосы поглощения в области  $3200\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям  $\text{OH}^-$  групп изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Неодинаковая интенсивность полосы  $1650 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах свидетельствует о неодинаковой относительной каталитической активности компонентов системы InSb-ZnTe и соответственно о неодина-

наковых силе и концентрации кислотных центров, ответственных за каталитическую реакцию, протекающую в данном случае по кислотно-основному механизму [7]. По уменьшению каталитической активности компоненты располагаются в последовательности:  $(\text{InSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05} > (\text{InSb})_{0,90}(\text{ZnTe})_{0,10} > (\text{InSb})_{0,8}(\text{ZnTe})_{0,2} \approx \text{ZnTe}$ . В такой же последовательности они располагаются и по концентрации кислотных центров, рассчитанных по первому пику на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования. Учитывая донорно-акцепторный механизм адсорбции изопропилового спирта с участием координационно-ненасыщенных атомов, отмеченный факт подтверждает сделанное заключение о принадлежности названных кислотных центров к льюисовскому типу.

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984.–160 с.
2. Тонкие пленки антимида индия. Штиинца, 1989.–162с.
3. Кировская И.А., Азарова О.П. Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности системы  $\text{InSb-ZnSe}$  //ЖФХ, 2003. Т.77. №9. С.1663–1667.
4. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001.–175 с.
5. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995.–300с.
6. Крешков А.П., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967.–192 с.
7. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. Омск: ОмГТУ, 2004.–272с.