

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ InSb-CdTe

И.А. Кировская, Е.В. Миронова, Е.И. Быкова

Омский государственный технический университет; г.Омск,

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Работа посвящена исследованию адсорбционных и электронных свойств поверхности твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb-CdTe, их селективному изменению при воздействиях различных сред.

Исследуемые образцы – пленки InSb, CdTe и их твердых растворов получали дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд.}} = 298 \text{ К}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах исходного материала [1,2]. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих температуру плавления InSb – легкоплавкого компонента [3]. Состав полученных твердых растворов определялся пределами взаимной растворимости бинарных компонентов (до 6 мол. % InSb в CdTe и до 5 мол. % CdTe в InSb). Методы определения толщины, структуры пленок, исследования адсорбции, изменения электропроводности, получения адсорбатов описаны в [2, 4, 5].

Об образовании в системе InSb-CdTe твердых растворов замещения свидетельствуют результаты рентгенографических, термографических, ИК- спектроскопических, электрофизических исследований [6].

Адсорбционные свойства компонентов системы InSb-CdTe наиболее подробно изучены по отношению к диоксиду азота, как наиболее активному в выбранной серии газов.

Величины адсорбции NO_2 на всех компонентах системы укладываются в пределе $\alpha \cdot 10^{-4} - \alpha \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^2$. Опытные зависимости адсорбции имеют сходный характер для всех компонентов и свидетельствуют о протекании при температурах ниже 273 К физической, а при более высоких – химической активированной адсорбции. Такое заключение подтверждают результаты термодинамического и кинетического анализов: теплоты адсорбции и средние значения энергии активации, рассчитанные описанными в [2,4] способами, составляют соответственно 6,1-13,4 и 43-86 кДж/моль.

Наблюдаемое падение теплоты и рост энергии активации адсорбции с заполнением поверхности, как и спрямляемость кинетических изотерм в логарифмических координатах, указывают на неоднородный характер поверхности и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Об этом же говорят и результаты ранее выполненных исследований кислотно-основных свойств поверхности данных адсорбентов [7].

С учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов и электронного строения молекул NO_2 высказано предположение о донорно-акцепторном

механизме адсорбции NO_2 (по аналогии с адсорбцией CO_2 [8]), протекающей с преимущественным участием поверхностных атомов А (с более выраженными металлическими свойствами) и вакансий атомов В при донорной функции молекул адсорбата (NO_2). Такую функцию молекул адсорбата подтверждает отмеченный рост электропроводности (σ) в условиях адсорбции NO_2 .

При сопоставлении бинарных и четверных компонентов (твердых растворов) системы InSb-CdTe как адсорбентов по отношению к NO_2 обнаружены сходство в их поведении и специфические особенности твердых растворов. На специфические особенности твердых растворов указывают наличие экстремумов на диаграммах «адсорбционная характеристика – состав» (рис. 1). Найденный с помощью этих диаграмм наиболее активный по отношению к NO_2 компонент системы – твердый раствор $(\text{InSb})_{0,03}(\text{CdTe})_{0,97}$ – предложен в качестве материала для сенсора-датчика на микропримеси NO_2 . В связи с этим были проведены исследования изменения его электропроводности, наряду с остальными компонентами системы, под влиянием как NO_2 , так и, с целью выяснения селективности, смесей NO_2 с другими газами.

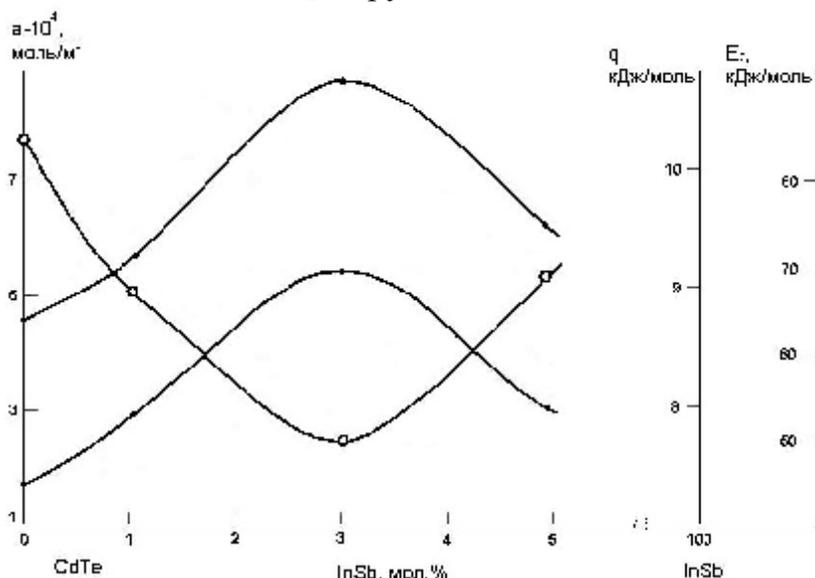


Рис. 1. Зависимости величин адсорбции (1), энергии активации (2) и теплоты (3) адсорбции от состава системы InSb-CdTe при $P_H = 8$ Па и $T = 300$ (1, 3) и $300\text{--}358$ К (2).

Как показали данные исследования, при комнатной температуре антимолид индия практически не чувствителен к NO_2 . С увеличением содержания в системе InSb-CdTe теллурида кадмия чувствительность к NO_2 возрастает и становится наибольшей у твердого раствора $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ (рис. 2). При повышении температуры возрастает чувствительность к NO_2 всех компонентов системы, но особенно заметно – твердого раствора $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$. Влияет на чувствительность (величину сигнала на NO_2) и объемная скорость ($V_{об}$) газаносителя (аргона). Наиболее оптимальной для твердого раствора $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ оказалась $V_{об} = 8$ мл/мин (рис. 2).

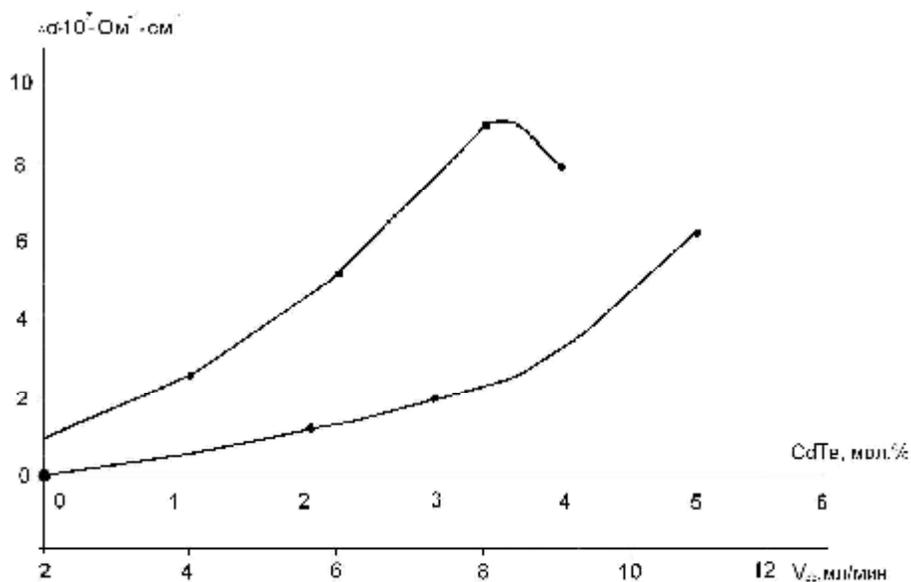


Рис. 2. Зависимости изменения удельной электропроводности тонких пленок компонентов системы InSb-CdTe от состава (при содержании NO_2 в пробе 10 мкг, $T = 20^\circ\text{C}$, объемной скорости газа-носителя 8 мл/мин) и тонкой пленки твердого раствора $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ от объемной скорости газа-носителя ($V_{об}$).

Поскольку твердый раствор $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ рекомендован в качестве материала для сенсора-датчика на микропримеси NO_2 , важно было оценить время восстановления исходного значения его удельной электропроводности (время релаксации) после контакта с определяемым газом (NO_2) и селективность к этому газу в присутствии других газов (в данном случае CO , SO_2). Время релаксации в среде аргона, в зависимости от концентрации NO_2 и температуры, составляет 2–7 мин, заметно уменьшаясь с повышением температуры.

Наибольшую селективность к оксиду азота твердый раствор $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$ проявляет при комнатной температуре: присутствие в пробе CO и SO_2 (с превышением над содержанием NO_2 в 4 раза) практически не влияет на величину сигнала на NO_2 . С повышением температуры до 80°C величина сигнала на NO_2 незначительно уменьшается и обнаруживается некоторая чувствительность к CO и SO_2 .

Таким образом, получены твердые растворы системы InSb-CdTe (в форме порошков и пленок), которые аттестованы с привлечением рентгенографического, термографического, ИК-спектроскопического и электрофизического методов. Изучены их адсорбционные и электронные (изменение удельной электропроводности) свойства при контакте с NO_2 , NO_2+SO_2 , NO_2+CO , наряду с бинарными компонентами (InSb, CdTe). Установлены механизмы и закономерности в изменении этих свойств. Найден адсорбент (твердый раствор состава $(\text{InSb})_{0,95}(\text{CdTe})_{0,05}$), обладающий наибольшей поверхностной (адсорбционной и электронной) чувствительностью и селективностью по отношению к NO_2 уже при комнатной температуре, что позволило рекомендовать его в качестве материала для соответствующего сенсора-датчика.

Список литературы

1. Тонкие пленки антимонида индия. Кишинев: Штиинца, 1989. -162 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. -186 с.
3. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. -160 с.
4. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
5. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. Синтез и оптическое поглощение твердых растворов систем $\text{InSb-A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // Неорган. материалы, 2002. Т. 38, № 2. С. 667-671.
6. Кировская И.А., Миронова Е.В. Синтез и свойства новых материалов – твердых растворов $(\text{InSb})_x (\text{CdTe})_{1-x}$ // Доклады АН ВШ РФ, 2007. № 1(8). С. 1-10.
7. Кировская И.А., Миронова Е.В. Кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов InSb-CdTe // Журн. физ. химии, 2005. Т. 79. № 4. С. 755-758.
8. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001.-175 с.