

Сравнительные объемные и поверхностные свойства полупроводниковых твердых растворов систем $\text{InB}^{\text{V}}-\text{ZnS}$

© И.А. Кировская, Р.В. Эккерт, И.Ю. Уманский, А.О. Эккерт, О.В. Кропотин

Омский государственный технический университет,
644050 Омск, Россия

E-mail: Kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в Редакцию 22 июня 2020 г.

В окончательной редакции 25 июня 2020 г.

Принята к публикации 29 июня 2020 г.

В одинаковых условиях изучены объемные (кристаллохимические, структурные) и поверхностные (кислотно-основные) свойства полупроводниковых твердых растворов систем $\text{InB}^{\text{V}}-\text{ZnS}$, отличающихся бинарными компонентами $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (InP , InAs). Установлены и обоснованы закономерности изменений изученных свойств с составом, которые носят преимущественно статистический (плавный) характер в системе $\text{InP}-\text{ZnS}$ и с экстремальными проявлениями в системе $\text{InAs}-\text{ZnS}$. Исходные (экспонированные на воздухе) поверхности твердых растворов, как и бинарных компонентов систем, имеют слабокислый характер ($\text{pH}_{\text{iso}} < 7$), что позволяет говорить об их повышенной активности по отношению к основным газам. Высказаны и подтверждены соображения о природе активных (кислотно-основных) центров. Установлена связь между поверхностными и объемными свойствами твердых растворов, открывающая возможности прогнозирования и менее затратного поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа без трудоемких исследований поверхностных свойств.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, новые материалы, объемные и поверхностные свойства, взаимосвязанные закономерности, полупроводниковый газовый анализ.

DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50093.9470

1. Введение

При быстро возрастающих темпах развития полупроводниковой техники возрастают и требования к запрашиваемым базовым материалам. Здесь уже зарекомендовали себя вначале элементарные (Si , Ge), а затем бинарные (преимущественно типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$) алмазоподобные полупроводники, нашедшие применение в создании гетеропереходов, люминесцентных, электролюминесцентных, электронных, оптоэлектронных, нанооптоэлектронных и других приборов и устройств [1].

В настоящее время наиболее перспективными представляются многокомпонентные алмазоподобные полупроводники — твердые растворы на основе относительно изученных бинарных полупроводников с открывающимися возможностями не только прогнозируемо плавно изменять свойства с изменением состава, но и, в силу сложных внутренних процессов, сопровождающих образование твердых растворов, обнаруживать экстремальные эффекты, особо интересные в научном и практическом аспектах.

При этом эффективность использования таких материалов зависит не только от разработки методик получения, но и, при расширении арсенала, от накопления информации об их объемных и поверхностных физических, физико-химических свойствах, установления закономерностей изменений свойств, их корреляций как путей к прогнозированию и менее затратному получению новых материалов.

В соответствии с выше сказанным в данной работе анализируются сравнительные результаты исследо-

ваний объемных (кристаллохимических, структурных) и поверхностных (кислотно-основных) свойств твердых растворов систем $\text{InP}-\text{ZnS}$, $\text{InAs}-\text{ZnS}$, отличающихся бинарными компонентами типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (InP , InAs), которые в свою очередь в разной степени отличаются по основному, известным объемным свойствам от общего бинарного компонента (ZnS).

Отсюда — ожидаемая оригинальность в „проявлениях“ изучаемых свойств.

2. Экспериментальная часть

Твердые растворы $(\text{InP})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ ($x = 3, 6, 10, 18, 85, 93, 96, 98$ мол%), $(\text{InAs})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ ($x = 0.5, 1.5, 2, 2.7, 78, 81, 87, 93$ мол%) получали по методикам, разработанным на базе метода изотермической диффузии, с учетом известных основных объемных свойств исходных бинарных соединений (InP , InAs , ZnS).

Синтез проводили в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах при температуре 1173 К, по отработанным режимам и программам температурного нагрева [2].

О завершении синтеза, образовании, структуре твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований в совокупности с результатами микро-, электронно-микроскопических исследований.

Полученные твердые растворы представляли собой компактные поликристаллические слитки на дне ампул, которые затем измельчались и для дальнейших исследований использовались, как и исходные бинар-

ные соединения, в форме тонкодисперсных порошков ($S_{sp} = 0.34-1.35 \text{ м}^2/\text{г}$).

При сверке заданных мольных составов с элементными, найденными по результатам электронно-микроскопических исследований (о чем будет сказано далее), отмечено их практическое совпадение.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance фирмы „Bruker“ AXS (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.15406 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$), по методике большеугловых съемок [3,4], при использовании позиционно-чувствительного детектора Lunheue, а также базы данных ICDDIPDF-2 и программы TOPAS3.0 (Bruker) (для расшифровки полученных рентгенограмм и уточнения параметров решеток соответственно); микроскопические — на приборах КН-8700 (Компания Hitachi, Япония) и Микромед „Поляр“ с разрешающей способностью до 7000 [5]; электронно-микроскопические — на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, оборудованном беззотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (приставка JED-2300) [6].

Кислотно-основные свойства поверхностей компонентов систем InP-ZnS , InAs-ZnS изучали методами гидродитической адсорбции (определения водородного показателя изоэлектрического состояния — pH_{iso}) [7] и ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО) [8]. В методе гидродитической адсорбции находили pH среды, в которых адсорбенты-амфолиты отщепляют равные (незначительные) количества ионов H^+ и OH^- . В рассматриваемом случае роль адсорбентов-амфолитов выполняли полупроводники систем InP-ZnS , InAs-ZnS с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel Origin.

3. Обсуждение результатов

Приведенные на рис. 1,2 основные результаты рентгенографических исследований позволяют говорить об образовании в системах твердых растворов замещения с кубической структурой сфалерита, в соответствии с необходимыми критериями: 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; преимущественно плавный характер концентрационных зависимостей значений параметра (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}),

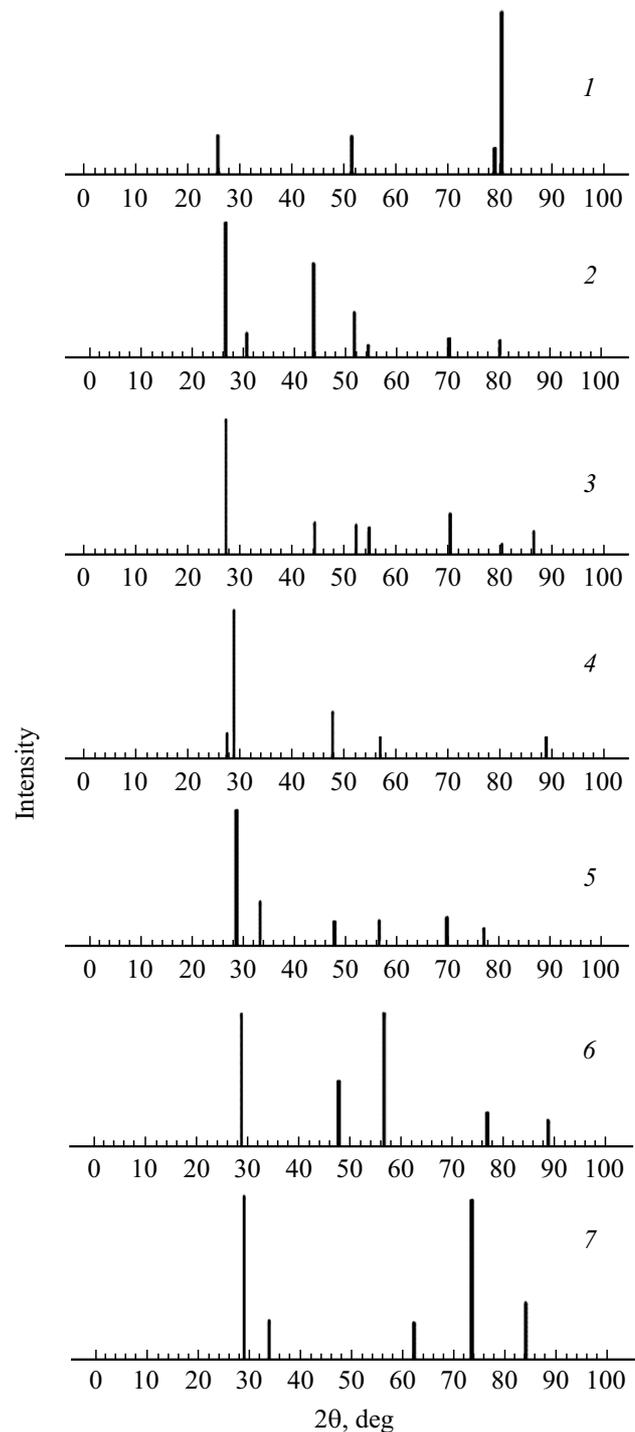


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы компонентов системы InP-ZnS : 1 — InP , 2 — $(\text{InP})_{0.96}(\text{ZnS})_{0.04}$, 3 — $(\text{InP})_{0.85}(\text{ZnS})_{0.15}$, 4 — $(\text{InP})_{0.18}(\text{ZnS})_{0.82}$, 5 — $(\text{InP})_{0.10}(\text{ZnS})_{0.90}$, 6 — $(\text{InP})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$, 7 — ZnS .

плотности (ρ_r) кристаллических решеток в системе InP-ZnS неограниченной растворимости исходных бинарных соединений.

Наблюдаемые отклонения от закона Вегарда концентрационных зависимостей $d_{hkl} = f(X_{\text{ZnS}})$, $\rho_r = f(X_{\text{ZnS}})$

(при плавном характере зависимости $a = f(X_{ZnS})$) в системе InAs–ZnS допустимы и объяснимы влиянием сложных внутренних процессов, сопровождающих образование твердых растворов [2].

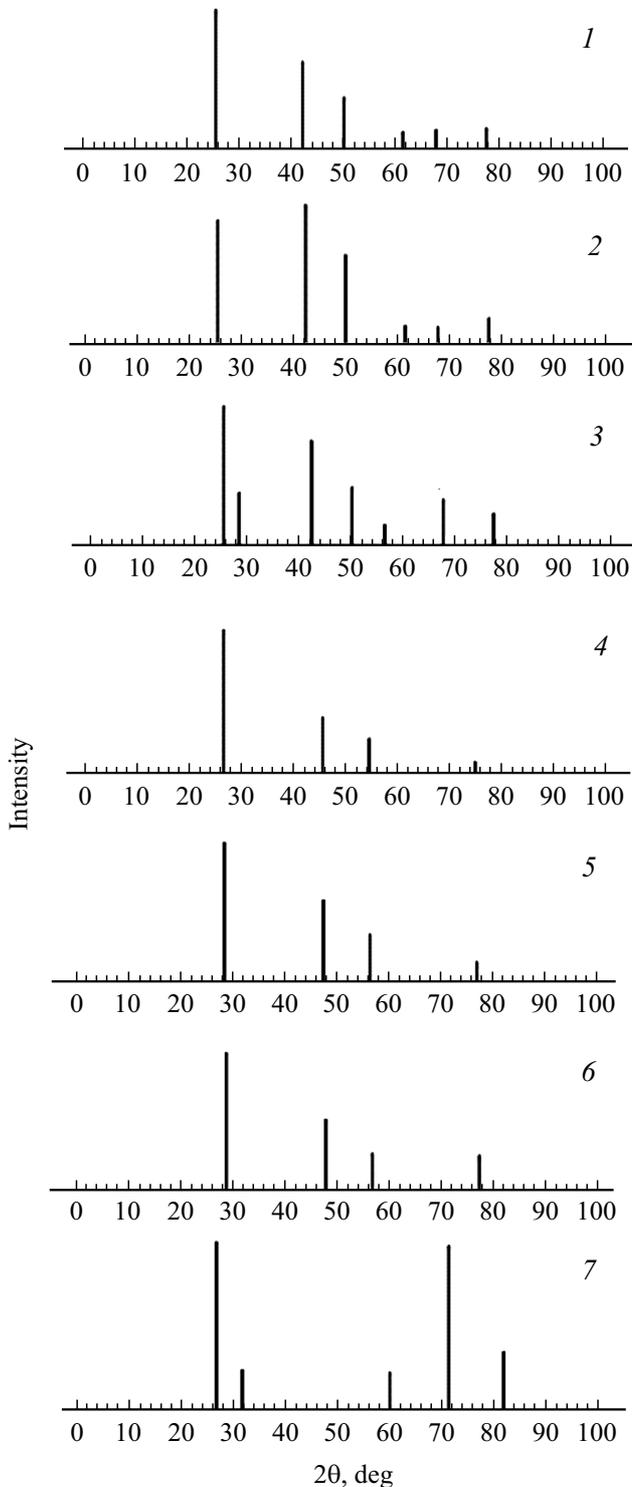


Рис. 2. Штрих-рентгенограммы компонентов системы InAs–ZnS: 1 — InAs, 2 — (InAs)_{0.93}(ZnS)_{0.07}, 3 — (InAs)_{0.81}(ZnS)_{0.19}, 4 — (InAs)_{0.027}(ZnS)_{0.973}, 5 — (InAs)_{0.015}(ZnS)_{0.985}, 6 — (InAs)_{0.005}(ZnS)_{0.995}, 7 — ZnS.

Значения объемных (T_{mel} , ΔE , Δx) и поверхностных (pH_{iso}) свойств исходных бинарных соединений систем InP–ZnS, InAs–ZnS, экспонированных на воздухе

Состав	Температура плавления (T_{mel}), °C	Ширина запрещенной зоны (ΔE), эВ	Разность электроотрицательностей (Δx)	pH_{iso}
InAs	942	0.36	0.30	5.7
InP	1070	1.35	0.40	5.9
ZnS	1830	3.67	0.90	6.4

На полное завершение синтеза и образование твердых растворов указывают также отсутствие на рентгенограммах размытости основных линий и дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным соединениям.

Дополнительно образование твердых растворов замещения в изучаемых системах подтверждают результаты микро- и электронно-микроскопических исследований: рассчитанные на их основе значения среднего числа преобладающих частиц (n_{ave}) плавно изменяются с составом (рис. 3–5).

В результате исследований кислотно-основных свойств удалось прежде всего определить силу и природу активных центров исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей. По силе кислотных центров поверхности компонентов систем InP–ZnS, InAs–ZnS являются слабокислыми: значения pH_{iso} изменяются в пределах: 5.9–6.4, 5.7–6.4 (рис. 3). Они позволяют говорить о некотором доминировании кислотных центров Льюиса, ответственными за которые выступают преимущественно координационно-ненасыщенные атомы, над центрами Бренстеда (адсорбированные молекулы воды, группы OH^-). Подтверждением может служить наличие в ИК-спектрах исходных поверхностей полос донорно-акцепторных связей $H_2O^{+\delta}-Me^{-\delta}$, $CO_2^{+\delta}-Me^{-\delta}$, образованных с участием координационно-ненасыщенных атомов (рис. 6) [3,9,10].

При слабокислом характере поверхностей логично ожидать рост pH_{iso} при контакте с основными газами и уменьшение pH_{iso} при контакте с кислотными газами.

Действительно, при воздействии кислотного газа (NO_2) значения pH_{iso} -компонентов систем InP–ZnS, InAs–ZnS заметно уменьшаются (ΔpH_{iso} достигает 2.0). В данном случае молекулы NO_2 взаимодействуют, наряду с координационно-ненасыщенными атомами с образованием связей $NO_2^{+\delta}-A_{(ads)}^{-\delta}$, с группами OH^- с образованием связей $-OH \dots NO_{2(ads)}$. А это обуславливает уменьшение содержания на поверхностях центров Бренстеда.

Заслуживает внимания влияние бинарных компонентов InB^V (B–P, As), в разной степени отличающихся по основным объемным свойствам от общего бинарного компонента ZnS (см. таблицу), на свойства и особенности твердых растворов систем InP–ZnS, InAs–ZnS. Прослеживая изменения изученных свойств с составом,

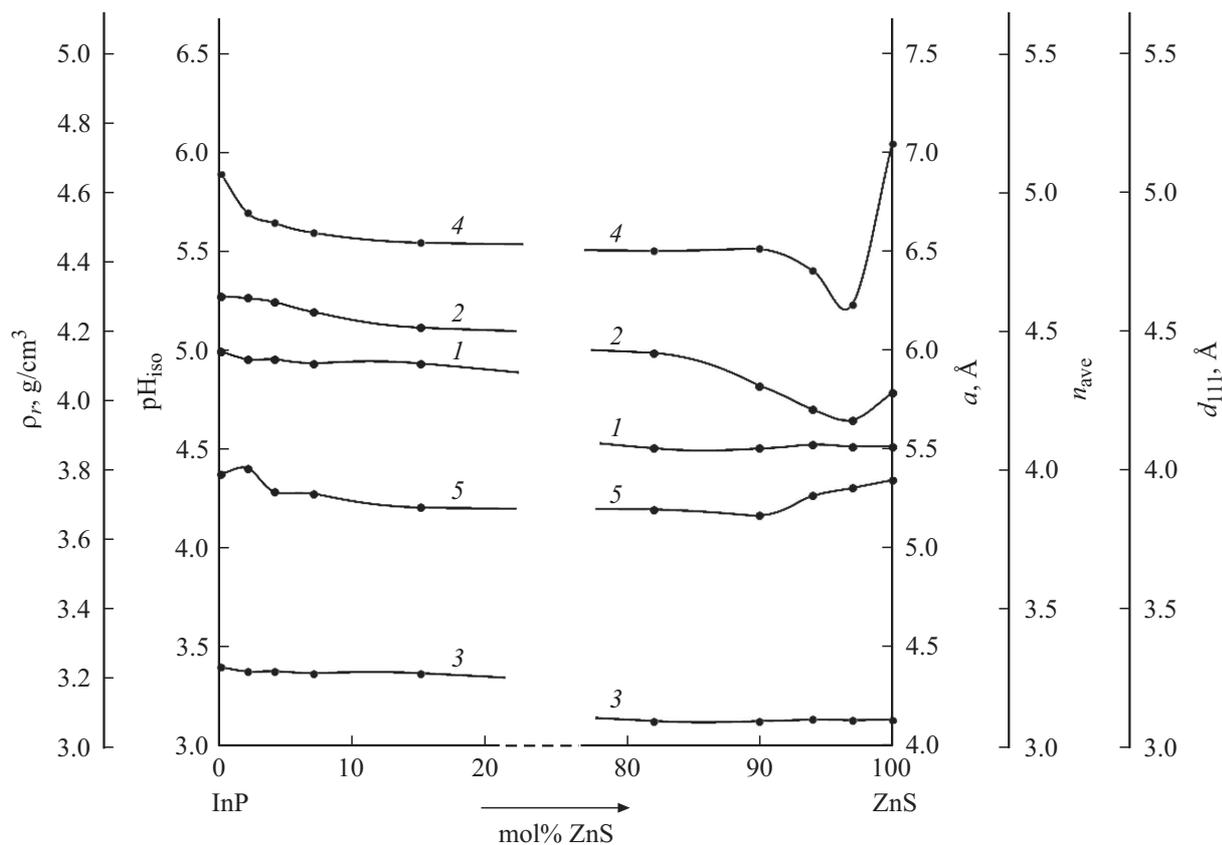


Рис. 3. Зависимости от состава компонентов системы InP–ZnS значений параметра — a (1), рентгеновской плотности — ρ_r (2), межплоскостного расстояния — d_{111} (3), pH изоэлектрического состояния поверхностей — pH_{iso} (4) и среднего числа частиц — n_{ave} , преобладающих в интервале 4–6 мкм (5).

отмечаем: в системе InP–ZnS концентрационные зависимости объемных (a , d_{hkl} , ρ_r , n_{ave}) и поверхностных (pH_{iso}) свойств имеют преимущественно плавный характер. При этом pH изоэлектрического состояния поверхностей (pH_{iso}) коррелирует с рентгеновской плотностью компонентов системы: с увеличением содержания в системе ZnS эти характеристики убывают параллельно. Наличие такой корреляции указывает на определяющую роль центров Льюиса — преимущественно поверхностных атомов, координационная ненасыщенность и соответственно активность, которых должны расти с уменьшением плотности [2,10,11].

Неоднозначно с изменением состава проявляют себя твердые растворы системы InAs–ZnS, отличаясь тем самым от твердых растворов системы InP–ZnS.

Здесь, с одной стороны, наблюдаются определенные корреляции между объемными, между поверхностными и объемными свойствами: имеет место сходство в закономерностях $\rho_r = f(X_{\text{ZnS}})$ и $d_{311} = f(X_{\text{ZnS}})$ (максимумы при 22 мол% ZnS); $a = f(X_{\text{ZnS}})$ и $d_{111} = f(X_{\text{ZnS}})$ (максимумы при 98 мол% ZnS), а также $\text{pH}_{\text{iso}} = f(X_{\text{ZnS}})$ и $a = f(X_{\text{ZnS}})$ (максимумы при 98.5 и 98 мол% ZnS). С другой стороны, имеют место обратные тенденции в изменениях с составом pH изоэлектрического состояния поверхностей (pH_{iso}) и рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы InAs–ZnS: с увеличением содер-

жания ZnS растет pH_{iso} и уменьшается ρ_r . В этом, скорее всего, определяющую роль сыграла существенная разница в значениях таких объемных свойств исходных бинарных соединений (InAs, ZnS), как ширина запрещенной зоны ($\Delta E_{\text{InAs}} = 0.36$, $\Delta E_{\text{ZnS}} = 3.67$ эВ), разность электроотрицательностей ($\Delta X_{\text{InAs}} = 0.30$, $\Delta X_{\text{ZnS}} = 0.9$), что обусловило с увеличением содержания ZnS рост доли ионной связи и соответственно степени гидратации поверхностей (содержания OH^- -групп).

Отсюда, несмотря на рост координационной ненасыщенности поверхностных атомов и вклада центров Льюиса с уменьшением ρ_r , преобладающее относительное влияние оказали центры Бренстеда.

В пользу таких соображений свидетельствуют концентрационные зависимости $\text{pH}_{\text{iso}} = f(X_{\text{ZnS}})$ и $\rho_r = f(X_{\text{ZnS}})$ твердых растворов системы InP–ZnS, отличающейся от системы InAs–ZnS первым бинарным компонентом (InP) (рис. 3). В данном случае при меньших разностях в значениях ширины запрещенной зоны ($\Delta E_{\text{InP}} = 1.35$, $\Delta E_{\text{ZnS}} = 3.67$ эВ) и разности электроотрицательностей ($\Delta X_{\text{InP}} = 0.40$, $\Delta X_{\text{ZnS}} = 0.9$) бинарных компонентов, с уменьшением ρ_r и соответственно с нарастанием координационной ненасыщенности поверхностных атомов превалирующим становится относительный вклад центров Льюиса (pH_{iso} уменьшается параллельно уменьшению ρ_r) (рис. 3).

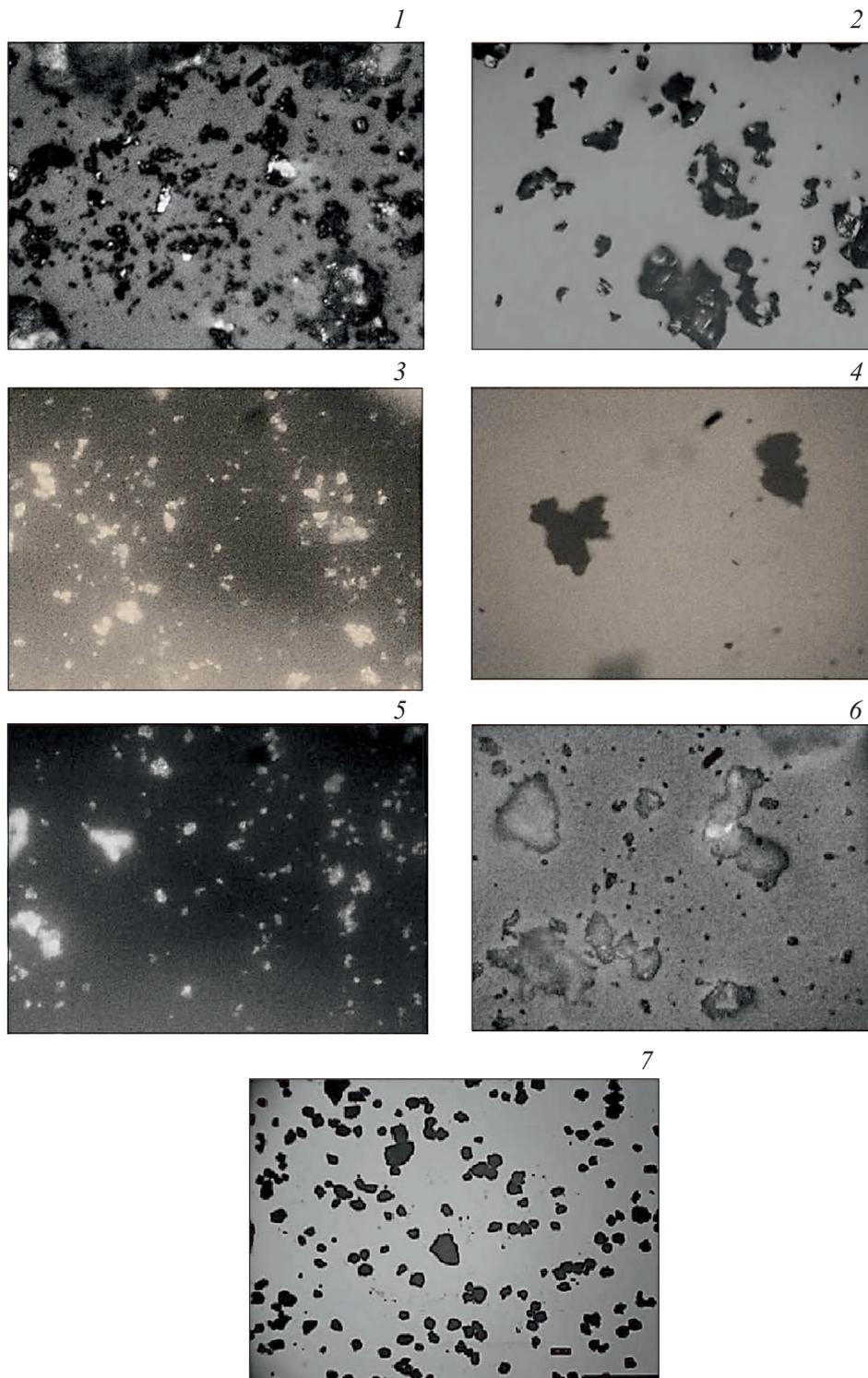


Рис. 4. Микроскопические изображения порошков InP (1), InAs (2), $(\text{InP})_{0.85}-(\text{ZnS})_{0.15}$ (3), $(\text{InAs})_{0.81}(\text{ZnS})_{0.19}$ (4), $(\text{InP})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$ (5), $(\text{InAs})_{0.027}(\text{ZnS})_{0.973}$ (6), ZnS (7) в режиме фазового контраста.

Таким образом, явно просматривается относительное влияние на поведение твердых растворов систем InP–ZnS, InAs–ZnS бинарных компонентов InB^{V} как следствие неодинаковой степени их различия по основным объемным свойствам с ZnS.

В практическом плане особо значимы названные выше корреляции между зависимостью $\text{pH}_{\text{iso}} = f(X_{\text{ZnS}})$, выражающей изменения поверхностных (кислотно-основных) свойств с составом, и зависимостями $a = f(X_{\text{ZnS}})$, $\rho_r = f(X_{\text{ZnS}})$, $n_{\text{ave}} = f(X_{\text{ZnS}})$, выражающими измене-

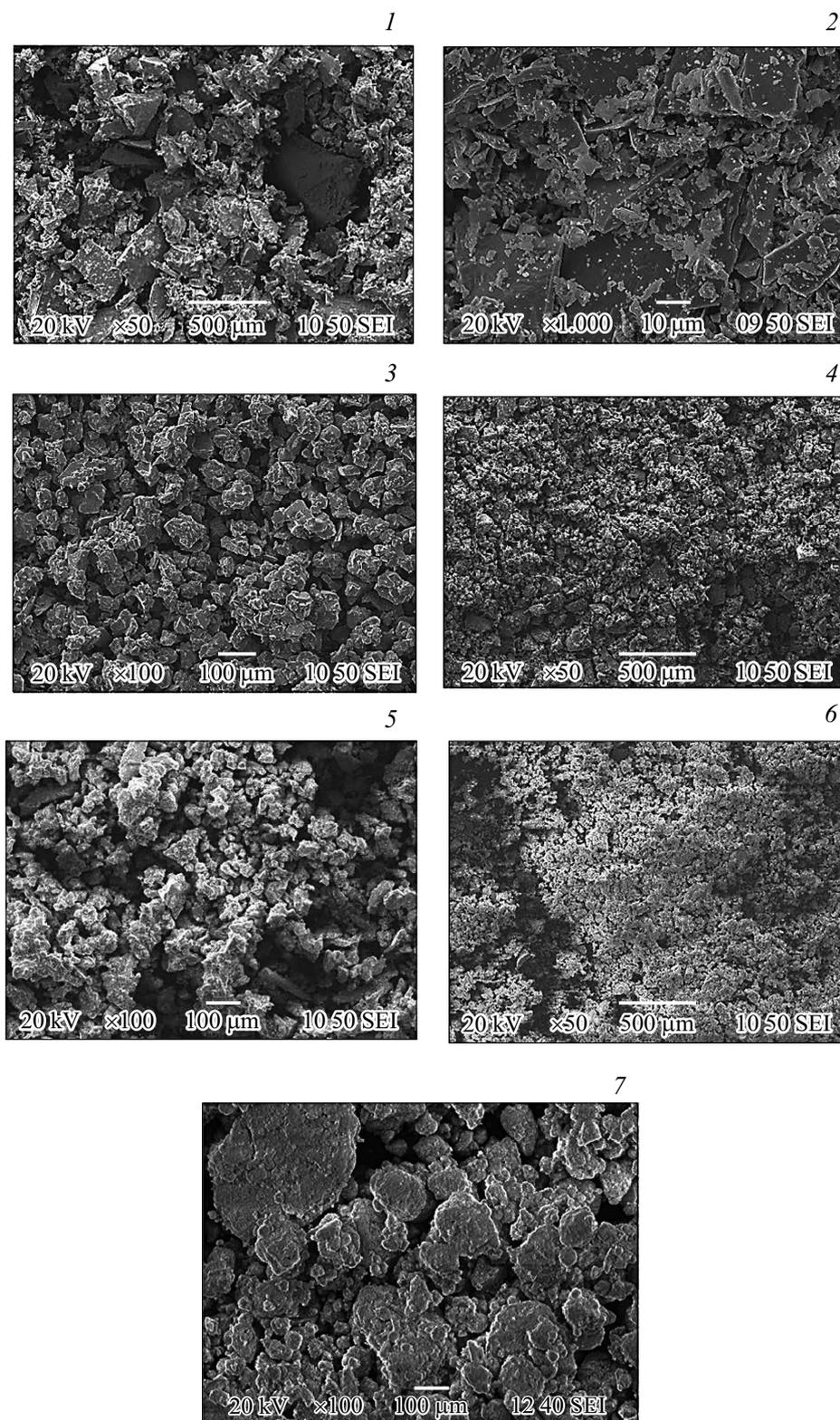


Рис. 5. SEM-изображения порошков InP (1), InAs (2), $(\text{InP})_{0.85}(\text{ZnS})_{0.15}$ (3), $(\text{InAs})_{0.81}(\text{ZnS})_{0.19}$ (4), $(\text{InP})_{0.03}(\text{ZnS})_{0.97}$ (5), $(\text{InAs})_{0.027}(\text{ZnS})_{0.973}$ (6), ZnS (7) в режиме фазового контраста.

ния объемных (кристаллохимических, структурных) свойств с составом (рис. 3). Такие корреляции открывают возможности прогнозирования и менее за-

тратного поиска оптимальных материалов для полупроводникового газового анализа (чувствительных и селективных по отношению к газам различной

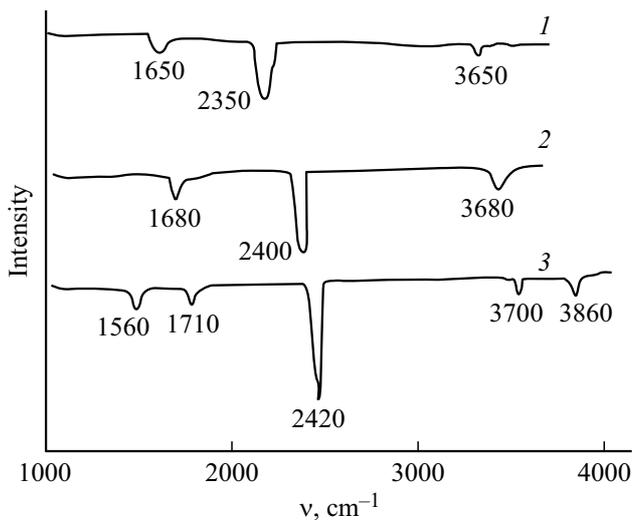


Рис. 6. ИК-спектры поверхностей компонентов систем InP–ZnS и InAs–ZnS: 1 — InP, 2 — InAs, 3 — ZnS.

электронной природы), опираясь на более доступные объемные физические, физико-химические свойства и исключая трудоемкие исследования поверхностных свойств.

4. Заключение

С использованием методики, разработанной на базе метода изотермической диффузии и известных сведений об объемных физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InP, InAs, ZnS), получены твердые растворы замещения $(\text{InP})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, $(\text{InAs})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ с кубической структурой сфалерита.

На основе рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических исследований и исследований методом гидrolитической адсорбции изучены объемные (кристаллохимические, структурные) и поверхностные (кислотно-основные) свойства полученных твердых растворов в сравнении с исходными бинарными соединениями.

Установлены закономерности изменений изученных свойств с составом. Они носят преимущественно плавный характер в системе InP–ZnS и включают элементы экстремальности в системе InAs–ZnS, причина которых заключена в сложности внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов.

Выявлена связь между поверхностными и объемными свойствами: прослеживаются корреляции между зависимостями $\text{pH}_{\text{iso}} = f(X_{\text{ZnS}})$ и $\rho_r = f(X_{\text{ZnS}})$; $\text{pH}_{\text{iso}} = f(X_{\text{ZnS}})$ и $n_{\text{ave}} = f(X_{\text{ZnS}})$; $\text{pH}_{\text{iso}} = f(X_{\text{ZnS}})$ и $a = f(X_{\text{ZnS}})$.

При этом противоположный характер зависимостей $\text{pH}_{\text{iso}} = f(X_{\text{ZnS}})$ и $\rho_r = f(X_{\text{ZnS}})$ в системах InP–ZnS, InAs–ZnS свидетельствует об относительном влиянии на свойства твердых растворов бинарных компонентов InP, InAs, отличающиеся в разной степени от ZnS по основным объемным свойствам.

Исходные (экспонированные на воздухе) поверхности твердых растворов и бинарных компонентов систем InP–ZnS, InAs–ZnS относятся к слабокислой области ($\text{pH}_{\text{iso}} < 7$) с вытекающей соответственно повышенной активностью по отношению к основным газам (типа NH_3). Обосновано происхождение кислотно-основных центров.

Показана возможность использования установленной связи между поверхностными и объемными свойствами для более облегченного поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа (для изготовления сенсоров-датчиков), исключая трудоемкие исследования поверхностных свойств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golderg. *Progr. Mater. Sci.*, **56** (2), 175 (2011).
- [2] И.А. Кировская. *Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников* (Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2015).
- [3] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. *Рентгенографический и электроно-оптический анализ* (М., Металлургия, 1970).
- [4] Е.Ф. Смыслов. *Завод. лаб. Диагностика материалов*, **72** (5), 33 (2006).
- [5] Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхардт. *Микроскопические методы исследования материалов* (М., Техносфера, 2007).
- [6] Дж. Гоулдстейн. *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ*. Кн. 1 (М., Мир, 1984).
- [7] Л.Г. Майдановская. *Каталитические реакции в жидкой фазе* (Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1963).
- [8] И.А. Кировская. *Адсорбционные процессы* (Иркутск, Изд-во ИГУ, 1995).
- [9] И.А. Кировская, Е.В. Миронова, А.А. Григан, А.О. Мурашова. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **1**, 74 (2020).
- [10] И.А. Кировская, П.Е. Нор, Е.В. Миронова, Т.А. Кировская. *Адсорбенты на основе систем типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}-\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ – n-материалы для полупроводникового газового анализа* (Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2018).
- [11] В.Ф. Киселев. *Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках* (М., Наука, 1984).

Редактор Г.А. Оганесян

Comparative bulk and surface properties of the $\text{InB}^{\text{V}}-\text{ZnS}$ systems' semiconductor solid solutions

I.A. Kirovskaya, R.V. Ekkert, I.Yu. Umansky, A.O. Ekkert, O.V. Kropotin

Omsk State Technical University,
644050 Omsk, Russia

Abstract Under the same conditions, the bulk (crystallochemical, structural) and surface (acid-base) properties of the semiconductor solid solutions of the $\text{InB}^{\text{V}}-\text{ZnS}$ systems distinguished by binary $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ (InP , InAs) components have been studied. The consistent patterns in changes in the studied properties with a composition, which are generally statistical (smooth) in the $\text{InP}-\text{ZnS}$ system and with extreme manifestations in the $\text{InAs}-\text{ZnS}$ system have been established and justified. The initial (air exposed) surfaces of the solid solutions, as well as binary system components, have a weak acid character ($\text{pH}_{\text{iso}} < 7$), which makes it possible to state their increased activity with regard to the main gases. Opinions on the nature of active (acid-base) centers have been expressed and confirmed. The connection has been established between the surface and bulk properties of the solid solutions, offering opportunities of predicting and less expensive search for the advanced, effective materials for semiconductor gas analysis without labour intensive studies of the surface properties