

На правах рукописи



ЭККЕРТ Алиса Олеговна

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

Специальность 02.00.04-Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Омск - 2021

Работа выполнена на кафедре «Химия и химическая технология» и в научно-образовательном центре «Химические исследования»
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет»

Научный руководитель: **КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна,**
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

КУРЗИНА Ирина Александровна,
доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры «Физическая и коллоидная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

ДРОЗДОВ Владимир Анисимович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «24» июня 2021 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.178.11, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, Главный корпус, ауд. П-202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Омского государственного технического университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, диссертационный совет Д 212.178.11.

Тел.: (3812) 65-24-79, e-mail: dissov_omgtu@omgtu.ru

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.178.11
кандидат химических наук, доцент

А. В. Юрьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. При все возрастающих темпах развития современной техники соответственно 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-, микродефектов 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, энергия диссоциации, разность электроотрицательностей, ширина запрещенной зоны.

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.

Работа выполнена в соответствии с координационными планами важнейших НИИ РАН, Государственным заданием Минобрнауки России №4.2543.2014/К (в рамках проектной части государственного задания).

Цель работы: комплексно изучить важнейшие объемные и поверхностные физические, физико-химические свойства твердых растворов системы InP – CdTe, полученных по разработанной методике; 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, с привлечением результатов электрофизических, оптических исследований 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, удельной электропроводности, ширине запрещенной зоны, оптических свойствах 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

1. 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 ($S_{уд} = 0,36-0,41 \text{ м}^2/\text{г}$) и тонких пленок ($d = 20-90 \text{ нм}$).

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

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

Защищаемые положения

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

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

3. 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, с отражением влияния на характер установленных закономерностей степени различия объемных свойств исходных бинарных соединений. Предложенный менее затратный путь поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа.

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

Практическая значимость работы

1. 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).

2. 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 , p_{cp}). на основе Выявлена и обоснована с учетом природы активных центров связь между объемными и поверхностными свойствами, на основе которой предложен менее затратный путь поиска новых, эффективных материалов для полупроводникового газового анализа.

3. 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).

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

Степень достоверности полученных результатов обеспечивали использованием стандартных и разработанных методов исследования с применением современного лабораторного оборудования. Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики, обработки результатов количественного анализа. Статическую обработку полученных численных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Всероссийском симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах» (21-25 мая 2018 г.), 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 г.) 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 г.); Международных научно-технических конференциях "Динамика систем, механизмов и машин" (2017, 2018, 2019, 2020 гг., г. 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 г., 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.

Личный вклад автора. Автор участвовал в решении задач, поставленных в рамках диссертационной работы: самостоятельно проводил синтез и приготовление образцов твердых растворов, исследовал их объемные и поверхностные свойства; обрабатывал полученные результаты; участвовал в интерпретации полученных результатов, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 131 страницу, включая 9 таблиц и 59 рисунков.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, научная новизна, приведены основные положения, выносимые на защиту, показана теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе обобщены и проанализированы литературные данные по получению и исследованию основных объемных и поверхностных свойств, по известным областям применения бинарных соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и, в частности, InP, CdTe. Дана характеристика системы InP-CdTe. Рассмотрены перспективы применения твердых растворов $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$ в полупроводниковом газовом анализе.

Во второй главе описаны используемые методы получения, аттестации твердых растворов системы InP-CdTe, исследования объемных (кристаллохимических, структурных, электрофизических) и поверхностных (химического состава поверхности, кислотно-основных, адсорбционных и электронных) свойств.

Объекты исследований представляли собой тонкодисперсные порошки ($S_{уд} = 0,36\text{--}0,41 \text{ м}^2/\text{г}$) и тонкие пленки ($d=20\text{--}90 \text{ нм}$) бинарных компонентов и их твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 9; 12; 16; 18; 78; 82; 84; 88 \text{ мол. \%}$).

Порошки твердых растворов 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 обоснованному режиму и программе температурного нагрева (в высокотемпературной печи SNOL 6,7/1300); *пленки твердых растворов* $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ и бинарных компонентов InP , CdTe - дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298 \text{ К}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов (АТ-среза, собственная частота колебаний 10 МГц), с последующим отжигом в парах сырьевого материала (прибор – универсальный вакуумный пост ВУП-5).

Об образовании, структуре твердых растворов заключали по результатам рентгенографических, в сочетании с результатами микро- и электронно-микроскопических исследований. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» AXS (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ – излучении ($\lambda = 0,15406 \text{ нм}$, $T = 293 \text{ К}$) по методике съежек в области дальних углов, 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); *микроскопические* – на приборах КН 8700 (Компания Xilox, Япония) и Микромед ПОЛАР-3 с разрешающей способностью до 7000 ; *электронно-микроскопические* – в растровом электронном микроскопе JCM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300. Анализ полученных РЭМ-изображений проводили методом фундаментальных параметров, при использовании программного обеспечения.

Химический состав поверхностей компонентов системы InP-CdTe определяли методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО) на инфракрасном Фурье-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО (материал кристалла – германий, The PIKE Technologies NATR), в спектральном диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$; *кислотно-основные свойства поверхностей* – методами гидролитической адсорбции (определения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей – $\text{pH}_{\text{изо}}$), неводного кондуктометрического титрования, механохимии.

Адсорбционные свойства изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность $1,23 \cdot 10^{-11} \text{ г/см}^2\text{Гц}$) и волюметрическим (в интервалах температур $250\text{--}490 \text{ К}$ и давлений $15\text{--}30 \text{ Па}$), в сочетании с методами ИКС МНПВО и определения удельной электропроводности (σ). В последнем случае использовали компенсационный зондовый метод. Адсорбатами служили NO_2 и NH_3 , которые получали по известным методикам. По результатам исследований определяли величины адсорбции (a), дифференциальной теплоты

(q_a), дифференциальной энтропии ($-\Delta S$) и средней энергии активации (E_a) адсорбции.

В третьей главе представлены и обсуждены результаты получения и аттестации твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, исследований объемных (кристаллохимических, структурных, электрофизических) и поверхностных (химического состава поверхностей, кислотно-основных, адсорбционных) свойств компонентов системы InP-CdTe.

Как показали *результаты рентгенографических исследований* (рис. 1), в системе InP-CdTe (при заданных составах) образуются твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита.

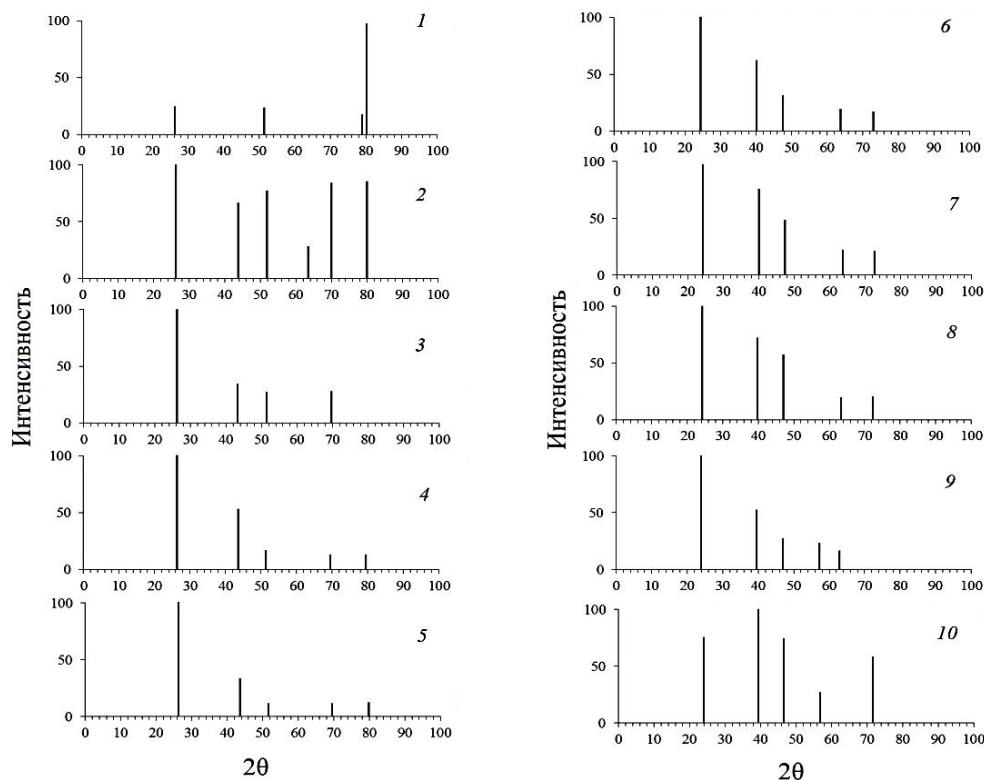


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы (дифрактограммы) компонентов системы InP-CdTe: 1 – InP, 2 – $(\text{InP})_{0,88}(\text{CdTe})_{0,12}$, 3 – $(\text{InP})_{0,86}(\text{CdTe})_{0,14}$, 4 – $(\text{InP})_{0,84}(\text{CdTe})_{0,16}$, 5 – $(\text{InP})_{0,78}(\text{CdTe})_{0,22}$, 6 – $(\text{InP})_{0,18}(\text{CdTe})_{0,82}$,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

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; 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. 2.).

Отклонение от закона Вегарда концентрационной зависимости рентгеновской плотности $\rho_r = f(X_{\text{CdTe}})$ можно объяснить сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов, а отсюда – неоднородным распределением катион-анионных комплексов [4]. С этим согласуются и результаты микро-, электронно-микроскопических исследований, указавшие на поликристаллическую структуру компонентов системы InP-CdTe с неоднородным распределением кристаллитов (значение коэффициента полидисперсности – K_n составляет $\geq 0,56$).

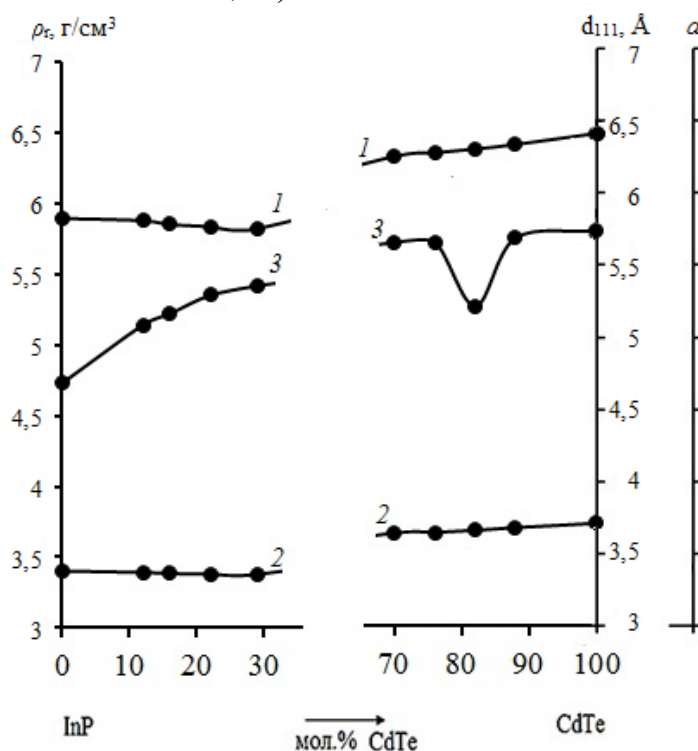


Рис. 2. Зависимости от состава значений параметра (a) - 1, межплоскостного расстояния (d_{111}) - 2 и рентгеновской плотности (ρ_r) - 3 компонентов системы InP-CdTe

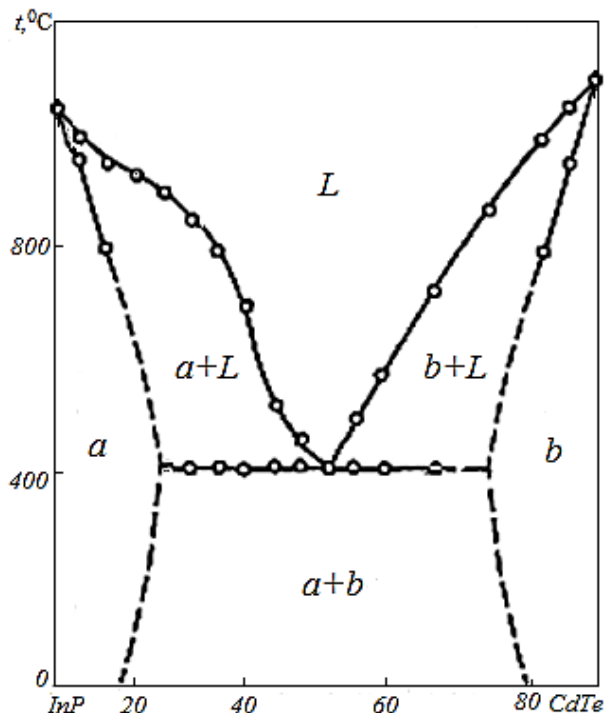


Рис.3. Уточненная диаграмма состояния системы InP-CdTe

По результатам аттестации твердых растворов была уточнена диаграмма состояния системы InP-CdTe (рис.3): расширены области взаимной растворимости бинарных компонентов.

При совокупном использовании результатов микро-, электронно-микроскопических исследований (рис.4) были определены также средние размеры ($d_{\text{ср}}$), средние числа ($n_{\text{ср}}$) преобладающих частиц твердых растворов и бинарных компонентов системы InP-CdTe, их элементные составы, практически совпадающие с заданными мольными составами. При этом побочные химические соединения не обнаружены.

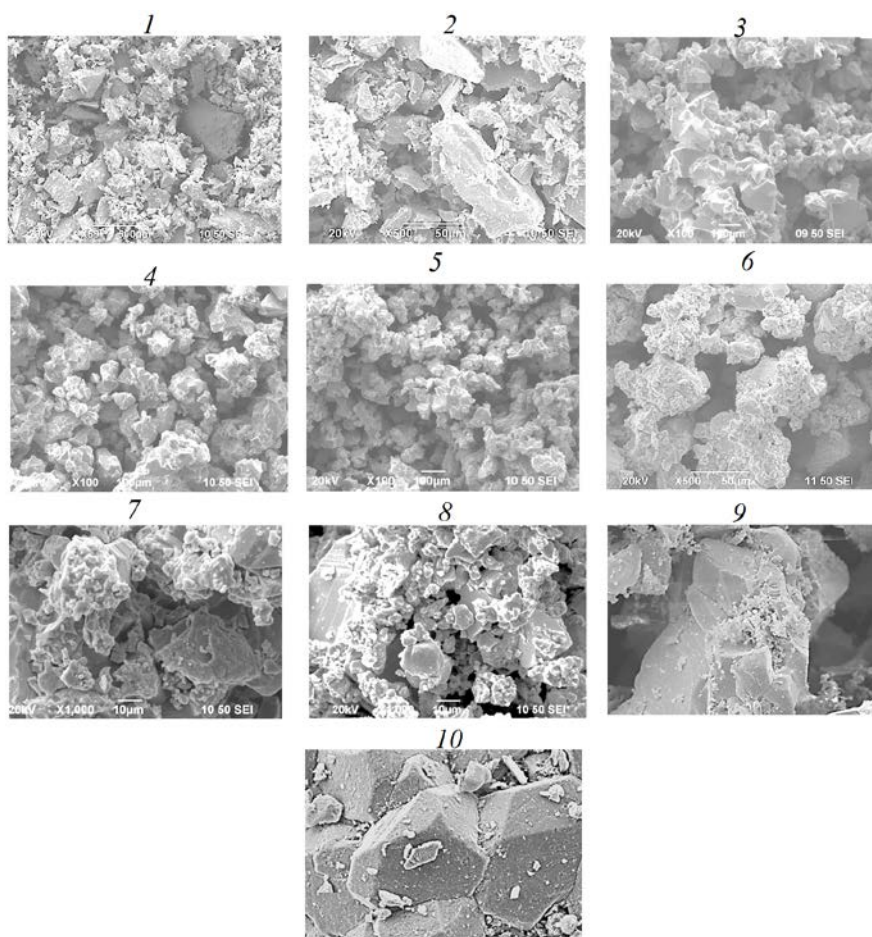


Рис.4. РЭМ - изображения порошков компонентов системы InP-CdTe:

1 – InP, 2 - $(\text{InP})_{0,88}(\text{CdTe})_{0,12}$, 3 - $(\text{InP})_{0,86}(\text{ZnS})_{0,14}$, 4 - $(\text{InP})_{0,84}(\text{CdTe})_{0,16}$,

5 – $(\text{InP})_{0,78}(\text{CdTe})_{0,22}$, 6 - $(\text{InP})_{0,18}(\text{CdTe})_{0,82}$, 7 - $(\text{InP})_{0,16}(\text{CdTe})_{0,84}$,

8 - $(\text{InP})_{0,12}(\text{CdTe})_{0,88}$, 9 - $(\text{InP})_{0,09}(\text{CdTe})_{0,91}$, 10 - CdTe в режиме фазового контраста

Обращает на себя внимание тенденция роста коэффициента полидисперсности (K_n) с уменьшением среднего числа доминирующих частиц (n_{cp}). Соответственно минимуму n_{cp} ($n_{cp} = 20$) отвечает максимум K_n ($K_n = 0,77$). Это логично объяснить менее выраженной агломерацией кристаллитов при меньшем числе частиц.

Химический состав поверхностей компонентов системы InP-CdTe, экспонированных на воздухе, отражают ИК-спектры МНПВО (рис.5). Они содержат полосы, отвечающие молекулярно-адсорбированной (координационно-связанной) воде ($3500-3600 \text{ см}^{-1}$ и $1630-1640 \text{ см}^{-1}$), молекулярно-адсорбированному диоксиду углерода ($2300-2400 \text{ см}^{-1}$), структурным гидроксильным группам ($3700-3800 \text{ см}^{-1}$), связям C-H ($2900-2940 \text{ см}^{-1}$), C=O ($1720-1750 \text{ см}^{-1}$), продуктам окисления поверхностных атомов ($600-610 \text{ см}^{-1}$).

После высоковакуумной ($1,33 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$), высокотемпературной ($573-673 \text{ К}$) обработки поверхности освобождаются практически полностью от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидной фазы.

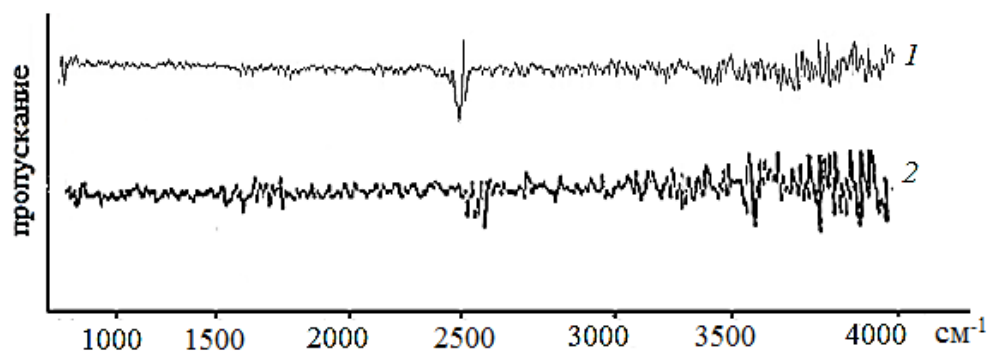


Рис. 5. ИКС МНПВО экспонированных на воздухе поверхностей компонентов системы InP-CdTe: 1- InP, 2-CdTe

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



В такой же последовательности параллельно, через экстремумы изменяются рентгеновская плотность (ρ_r) и среднее число доминирующих частиц ($n_{\text{ср}}$) (рис. 6). То есть, прослеживается тесная связь между объемными (ρ_r , $n_{\text{ср}}$) и поверхностными ($pH_{\text{изо}}$) свойствами компонентов системы, причина которой заложена в природе активных (кислотных) центров.

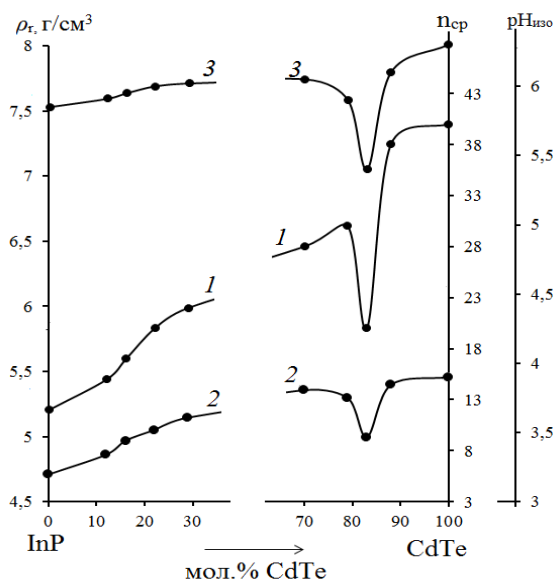


Рис. 6. Зависимости от состава значений среднего числа преобладающих в интервале 4-6 мкм частиц - $n_{\text{ср}}$ (1), рентгеновской плотности - ρ_r (2), pH изоэлектрического состояния поверхностей - $pH_{\text{изо}}$ (3) компонентов системы InP-CdTe

Действительно, как и прогнозировалось, с изменением $n_{\text{ср}}$ изменяются p_r , координационная ненасыщенность поверхностных атомов, преимущественно ответственных за центры Льюиса [3], и отсюда – наблюдаемое изменение кислотности поверхностей (рост $\text{pH}_{\text{изо}}$) (рис. 6).

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

Поскольку по абсолютным значениям $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхности компонентов системы InP-CdTe относятся к слабокислым ($\text{pH}_{\text{изо}} < 7$), логично ожидать их повышенную чувствительность к основным газам. Подтверждением этого прогноза является рост $\text{pH}_{\text{изо}}$ 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 $\text{pH}_{\text{изо}}$ 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 $n_{\text{ср}}$, p_r , $\text{pH}_{\text{изо}}$) экстремального фактора (рис. 6). Этот факт наглядно подтверждает высказанные ранее (например, в [5,6]) 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 ($\Delta E_{\text{InP}} = 1.35$ эВ, $\Delta E_{\text{CdTe}} = 1.51$ эВ) отмечаем экстремальные изменения ряда свойств твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$.

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

Наличие на кривых неводного кондуктометрического титрования нескольких пиков (рис.7) 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 $\text{pH}_{\text{изо}}$, и подщелачивание (увеличение $\text{pH}_{\text{изо}}$) (рис. 8); наличие в ИК-спектрах водных суспензий компонентов полос ионов PO_4^{3-} , TeO_4^{2-} , имеющих поверхностное происхождение, а также наличие в ИК-спектрах

исходных поверхностей и тем более, в условиях адсорбции полос донорно-акцепторных связей $\text{H}_2\text{O}^{+\sigma}-\text{Me}^{-\sigma}$, $\text{CO}_2^{+\sigma}-\text{Me}^{-\sigma}$ [1,3], образованных с участием координационно-ненасыщенных атомов (рис.5).

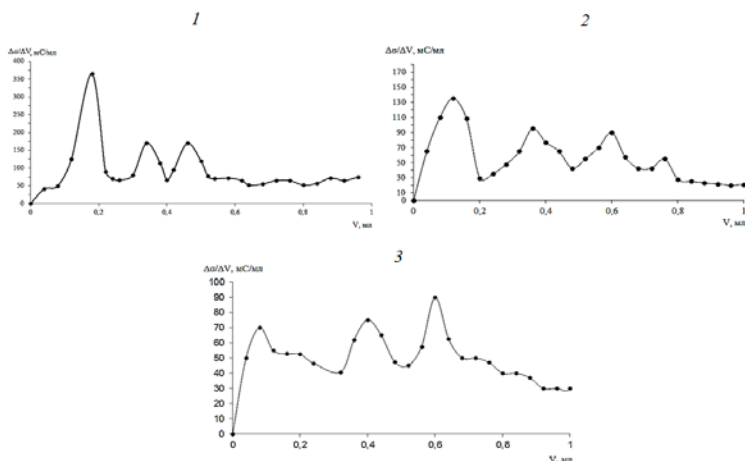


Рисунок 7. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы InP-CdTe: 1 – InP, 2 – $\text{InP}_{0,12}\text{CdTe}_{0,88}$, 3 – CdTe, экспонированных на воздухе

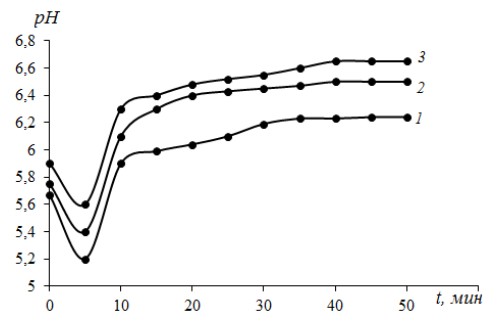


Рис. 8. Кинетические изотермы диспергирования компонентов системы InP-CdTe: 1 – InP, 2 – $\text{InP}_{0,12}\text{CdTe}_{0,88}$, 3 – CdTe

Основные опытные зависимости адсорбции газов (NO_2 , NH_3) $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_T = f(P)$ и $\alpha_T = f(t)$ представлены на рисунке 9. Уже внешний вид изобар адсорбции ($\alpha_p = f(T)$) позволяет говорить о протекании физической адсорбции при температурах ниже 298K и преимущественно химической активированной – при более высоких температурах.

Подтверждением являются результаты анализа равновесных и кинетических изотерм адсорбции, расчетов значений дифференциальной теплоты (q_a), дифференциальной энтропии ($-\Delta S$), средней энергии активации (E_a) адсорбции [7].

Равновесные изотермы адсорбции $\alpha_T = f(P)$ (рис. 9з) подчиняются уравнению Лэнгмюра (спрямляемость в координатах $1/\alpha - 1/P$) (рис. 10б); кинетические изотермы адсорбции $\alpha_T = f(t)$ (рис. 10а) – уравнению Рогинского-Зельдовича-Еловича (спрямляемость в координатах $\alpha - RT \lg t$) (рис.11), 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 $T > 298$ K и различных заполнениях поверхностей (величинах α). Они составляют ≥ 24 кДж/моль.

Дифференциальные теплоты адсорбции (q_a) рассчитывали по уравнению Клайперона-Клаузиуса (для нисходящих участков изобар $\alpha_p = f(T)$) [7] и полуэмпирическому уравнению, предложенному автором [10], (для всех участков изобар $\alpha_p = f(T)$); дифференциальные энтропии адсорбции ($-\Delta S$) – по уравнению описанному в [7].

При различных температурах и заполнениях поверхностей (величинах a), приходящихся на области необратимой химической адсорбции (восходящие участки изобар $a_p=f(T)$) (рис. 9), 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 ($-\Delta S$) – 70,1-71,7 и 72,3-78,3 Дж/К·моль.

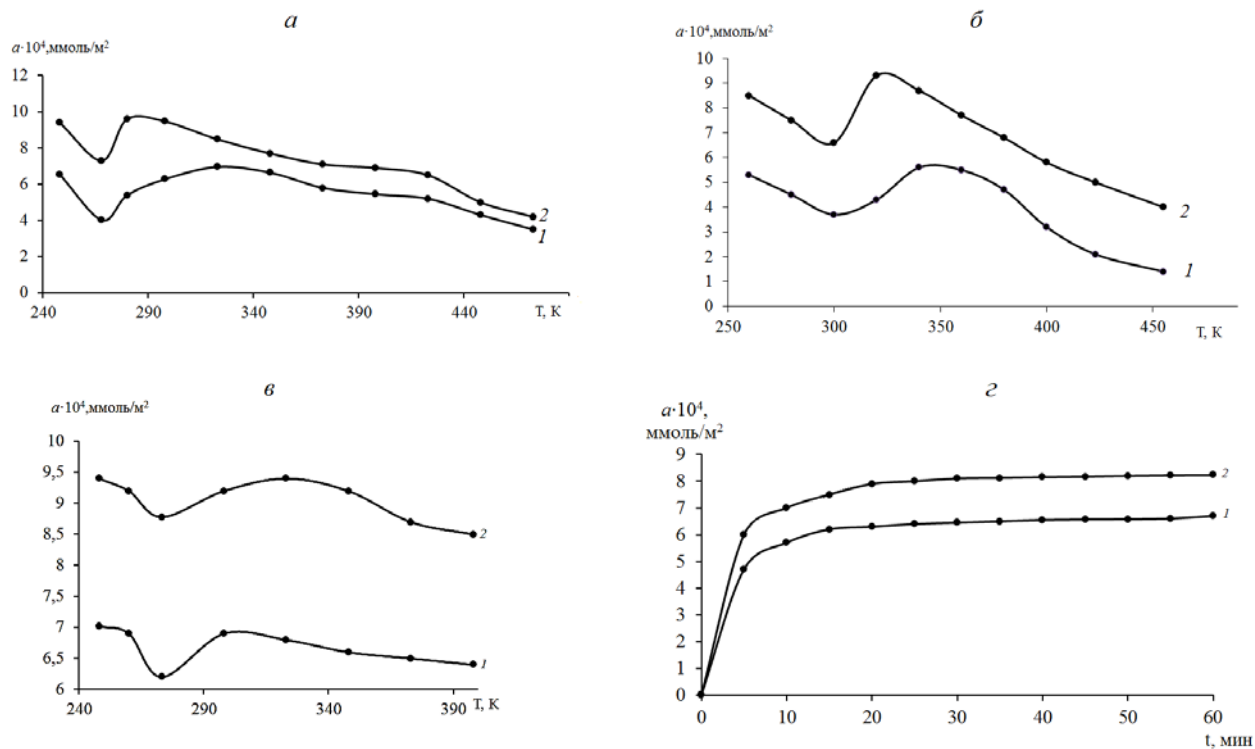


Рис.9. Изобары адсорбции на InP (а), CdTe (б), изобары (в) и равновесные изотермы (г) адсорбции NO_2 (1), NH_3 (2) на твердом растворе $\text{InP}_{0.12}\text{CdTe}_{0.88}$ ($P_H = 30, 15 \text{ Па}$, $T = 320 \text{ К}$)

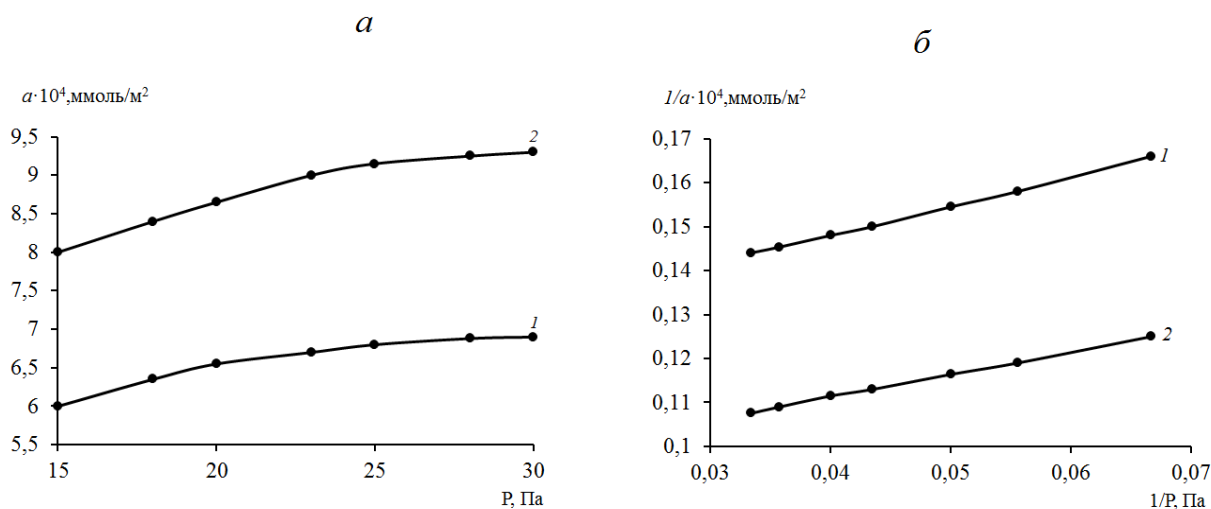


Рис. 10. Кинетические изотермы адсорбции (а) ($T = 320 \text{ К}$, $P_H = 15 \text{ Па}$) и выполнение уравнения Лэнгмюра (б) ($T = 320 \text{ К}$, $P_H = 30 \text{ Па}$) при адсорбции NO_2 (1), NH_3 (2) на твердом растворе $\text{InP}_{0.12}\text{CdTe}_{0.88}$

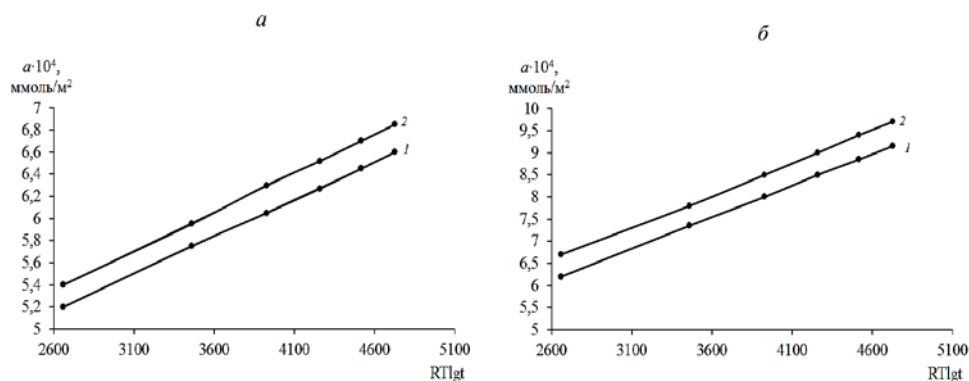


Рис. 11. Выполнение уравнения Рогинского-Зельдовича-Еловича при адсорбции NO_2 (а) и NH_3 (б) на твердом растворе $\text{InP}_{0,12}\text{CdTe}_{0,88}$ при 298 (1) и 320 (2) К

Рост энергии активации (E_a), падение теплоты (q_a) и энтропии (т.е. рост $-\Delta S$) 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 [8,9]: 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.7)

Что касается природы активных центров, то, в согласии с результатами определения $\text{pH}_{\text{изо}}$ изоэлектрического состояния поверхностей компонентов системы – $\text{pH}_{\text{изо}}$, механохимических исследований (рис.8), в такой роли могут выступать координационно-ненасыщенные атомы, адсорбированные молекулы воды, группы OH^- [8,9]. При этом абсолютные значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ (<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.9) позволяют говорить об относительно превалирующей роли координационно-ненасыщенных атомов – центров Льюиса [9].

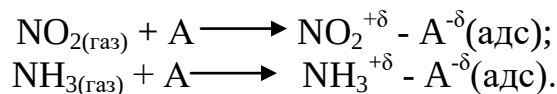
Здесь уместно обратить внимание на повышенную адсорбируемость основного газа (NH_3), по сравнению с кислотным (NO_2) (см., например, рис.9), согласующуюся с большими значениями дифференциальной теплоты и дифференциальной энтропии адсорбции NH_3 .

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 $\text{pH}_{\text{изо}}$) (рис. 6), 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 [1,9,10], становится очевидным протекание адсорбции NO_2 и NH_3 по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцепторов поверхностных координационно-

ненасыщенных атомов (преимущественно атомов А – In, Cd, обладающих более выраженными металлическими свойствами).

Отсюда адсорбционные взаимодействия NO_2 , NH_3 логично представить схемами [1,8]:



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 родственных молекул H_2O и CO_2 ($\text{H}_2\text{O}^{+\delta} - \text{A}^{-\delta}$, $\text{CO}_2^{+\delta} - \text{A}^{-\delta}$) (рис. 5).

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.

Результаты обозначенных исследований, в частности, представлены на рис. 12. Температурная зависимость электропроводности в данном случае твердого раствора $(\text{InP})_{0,12}(\text{CdTe})_{0,88}$ в вакууме является типичной для полупроводников и подчиняется экспоненциальному закону [7]. Под влиянием адсорбированного аммиака электропроводность растет (соответственно E_g падает) и особенно заметно в температурной области необратимой химической адсорбции (рис. 12).

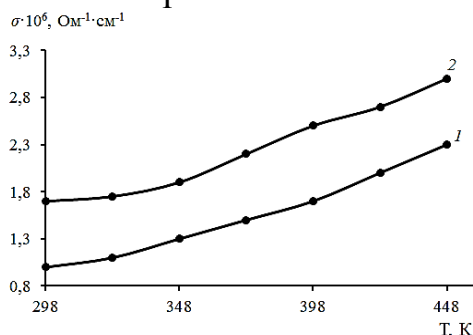


Рис. 12. Температурные зависимости удельной электропроводности (σ) твердого раствора $\text{InP}_{0,12}\text{CdTe}_{0,88}$ в вакууме (1) и в условиях адсорбции NH_3 (2) при $P_{\text{H}} = 15$ Па

Сам факт изменения электропроводности в условиях адсорбции указывает на зарядку и изменение электронного состояния поверхности, что возможно при наличии химического взаимодействия и соответственно при образовании единой квантово-химической системы «адсорбент-адсорбат» [3,7,10]. 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 [3,8,10]. То есть, при отмеченном образовании донорно-акцепторных связей $\text{NH}_3^{+\delta} - \text{A}^{-\delta}$ неизбежно участие свободных носителей в элементарном адсорбционном акте, хотя избирательность адсорбции газа определяется локальными свойствами поверхности [3,7-10].

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 [7]:

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

где E_1 и E_2 – энергии, соответствующие потолку валентной зоны и дну зоны проводимости, E_F – энергия, отвечающая уровню Ферми, K – 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 [11].

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 $\text{InP}_{0,12}\text{CdTe}_{0,88}$ к основным газам и наблюдаемое при адсорбции изменение электропроводности уже при комнатной температуре.

В четвертой главе 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 (ρ_r), среднего числа доминирующих частиц (n_{cp}) кристаллических решеток, рН изоэлектрического состояния поверхностей – $\text{pH}_{\text{изо}}$ (рис. 6).

Этот факт дополнительно подтверждает сделанный ранее (например, в [5,6]) 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 ($\Delta E_{\text{InP}} = 1.35$ эВ, $\Delta E_{\text{CdTe}} = 1.51$ эВ) наблюдаем экстремальные изменения ряда свойств твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$.

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



В такой же последовательности параллельно, через экстремумы изменяются рентгеновская плотность (p_r) и среднее число доминирующих частиц ($n_{\text{ср}}$) (рис.6). Таким образом, убеждаемся в тесной связи между поверхностными ($pH_{\text{изо}}$) и объемными (p_r , $n_{\text{ср}}$) свойствами, причина которой заложена в природе активных (кислотных) центров. А именно, как и прогнозировалось, с ростом $n_{\text{ср}}$, растет p_r , уменьшается координационная ненасыщенность поверхностных атомов, преимущественно ответственных за центры Льюиса [3], отсюда – уменьшение их вклада в кислотно-основное состояние поверхностей и рост $pH_{\text{изо}}$.

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

Кстати, при корреляциях между зависимостями $pH_{\text{изо}} = f(X_{\text{CdTe}})$, $p_r = f(X_{\text{CdTe}})$, $n_{\text{ср}} = f(X_{\text{CdTe}})$ просматривается также тенденция роста коэффициента полидисперстности (K_n), с уменьшением $n_{\text{ср}}$, обусловленная, скорее всего, уменьшением агломерации кристаллитов.

Причем, связь между поверхностными и объемными свойствами наблюдается не только при сравнении зависимостей $pH_{\text{изо}} = f(X_{\text{CdTe}})$, $n_{\text{ср}} = f(X_{\text{CdTe}})$, $p_r = f(X_{\text{CdTe}})$, но и при сравнении абсолютных значений обозначенных свойств. Например, значения плотности твердых растворов системы InP-CdTe изменяются в пределах 5,14-5,87 г/см³, значения $pH_{\text{изо}}$ – в пределах 5,38-6,0, подтверждая рост относительного вклада центров Бренстеда (рост $pH_{\text{изо}}$) с ростом $n_{\text{ср}}$, p_r и уменьшением координационной ненасыщенности поверхностных атомов.

Тем самым, абсолютные значения $pH_{\text{изо}}$ представляют интерес и с точки зрения прогнозирования, указывая на принадлежность поверхностей компонентов системы к слабокислой области ($pH_{\text{изо}} < 7$) и соответственно на их ожидаемую повышенную чувствительность к основным газам. Подтверждением этого прогноза является рост $pH_{\text{изо}}$ 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 $pH_{\text{изо}}$ 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. 9), и дополнительно убеждающие 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_r , $p_{ср}$).

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).

Выводы

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

2. Проведены рентгенографические, микро-, электронно-микроскопические, электрорфизические, 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). Уточнена 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 , p_{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 цитируемой литературы

1. Кировская, И.А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. – 416 с.
2. Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K.Gautam, Liang Li, Lirnin Wu, Yoshio Bando, Dmitri Golderg. ZnS nanostructures: From synthesis to applications//Progress in Materials Science№56. P. 175-287 (2011).
3. Кировская, И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников / И.А. Кировская. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2015. – 368 с.
4. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 400 с
5. Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Umanskiy I.Yu. Semiconductor heterosystem InAs-ZnS// Physical and chemical properties Journal of Physics: Conf. Series. 2020. Vol.

1441: AMSD 2019. P.012007 – 1 – 012007 – 8. DOI: 10.1088/1742-6596/1441/1/012007.

6. 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.

7. Кировская, И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИрГУ, 1995. – 300 с.

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

9. Кировская И.А. и др. Адсорбенты на основе систем типа $A^{II}B^{VI}$ - $A^{II}B^{VI}$ – материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2018. – 267 с.

10. Кировская, И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск : Изд-во ИрГУ, 1984 . – 220 с.

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

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

В изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Кировская И. А., Миронова Е.В., Григан А.А., **Мурашова А. О. (Эккерт А.О.)** Влияние изокатионных аналогов CdB^V на свойства твердых растворов систем ZnS- CdB^V // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. 2020. №1. С.74-80. DOI:10.31857/S1028096020010082

2. Кировская И.А., Эккерт Р.В., Уманский И.Ю., **Эккерт А.О.**, Кропотин О.В. Сравнительные объемные и поверхностные свойства полупроводниковых твердых растворов систем InB^V -ZnS// Физика и техника полупроводников. 2020. №11. С.1225. DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50093.9470

3. Кировская И. А., **Эккерт А.О.**, Миронова Е.В., Эккерт Р.В., Уманский И.Ю. Физико-химические свойства полупроводниковых адсорбентов систем InP - CdB^V // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. 2021. №2. С.88-93. DOI: 10.31857/S1028096021020072

4. Кировская И. А., Васина М.В., Миронова Е.В., Бруева О.Ю., **Эккерт А.О.**, Жигарова О.Ю. Относительное влияние бинарных компонентов на объемные и поверхностные свойства твердых растворов систем GaAs- $CdSe$ и ZnTe- $CdSe$ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. 2021. №4. С.12-18. DOI: 10.31857/S1028096021040051

5. Кировская И. А., Юрьева А. В., **Эккерт А. О.**, Уманский И. Ю., Колесников Л. В., Матяш Ю. И., Корнеев С. А. Исследование активности поверхности полупроводников типа $A^{III}B^V$. Возможности их использования в сенсорной технике // Омский научный вестник. 2018. № 5 (161). С. 111–115. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-161-111-115.

6. Кировская И. А., Эккерт Р. В., **Эккерт А. О.**, Миронова Е. В., Уманский И. Ю., Блесман А. И., Полонянкин Д. А., Колесников Л. В., Копылова Е. Н.,

Гончаров В. Б. Новые материалы на основе системы InP-ZnS для полупроводниковых газоанализаторов // Омский научный вестник. 2019. № 2 (164). С. 56 - 61. DOI: 10.25206/1813-8225-2019 164-56-61.

7. Кировская И. А., Кировская Т. А., **Эккерт А. О.** Новые материалы и сенсоры-датчики для полупроводникового газового анализа // Омский научный вестник. 2020. № 2 (170). С. 58–62. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-170-58-62.

8. Кировская И. А., Копылова Е. Н., Миронова Е. В., **Эккерт А. О.**, Эккерт Р. В., Кропотин О. В., Крашенинин В. И., Матяш Ю. И. Новые материалы — первичные преобразователи полупроводниковых сенсоров-датчиков на основе системы InAs-CdTe // Омский научный вестник. 2020. № 3 (171). С. 74–79. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-74-79.

9. Шубенкова Е. Г. Получение и оптические свойства ультрадисперсий сульфида кадмия / Е. Г. Шубенкова, **А. О. Мурашова (А.О. Эккерт)** // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. №11 (42) Часть 3. С. 70—71.

В изданиях, включенных в базы Scopus, Web of Science

10. Shubenkova, E.G., Fedjaeva, O.A., Lutaeva, I.A., **Murashova, A.O.(Ekkert A.O.)**, Jekkert, R.V. Study of optical properties of metallic sulphide dispersions // Procedia Engineering, 2015, P.113.

11. Kirovskaya, I.A., Bukashkina, T.L., Ekkert, R.V., **Murashova, A.O.(Ekkert A.O.)** New materials based on $\text{CdTe-A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ systems with cationic and anionic substitution. Bulk and surface properties // AIP Conference Proceedings, 2017. P. 1876.

12. Kirovskaya, I.A., Mironova, E.V., Umansky, I.V., **Murashova A.O. (A.O. Ekkert)**, Yureva, A.V. Mechanochemical activation and gallium and indium arsenides surface catalytic // Journal of Physics: Conference Series, 2018, 944(1), 012047.

13. I A Kirovskaya, E V Mironova, **A O Murashova (A.O. Ekkert)**, R V Ekkert and I Yu Umanskiy Multicomponent system of heterogeneous substitution InP-CdTe. Preparation, attestation. Volume properties // 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1210 012063

14. I A Kirovskaya, E V Mironova, M V Vasina, O Yu Brueva, **A O Murashova (A.O. Ekkert)**, D A Polonyankin, A I Blesman and M A Zverev Multicomponent semiconductors based on the system GaAs-CdSe. Receiving. Properties 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1210 012064

15. I A Kirovskaya, E V Mironova, I Yu Umanskiy, **A O Ekkert**, R V Ekkert, E N Kopylova, A I Blesman, D A Polonyankin and V B Goncharov Semiconductor heterosystem InAs-ZnS. Physical and chemical properties 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1441 012007.

16. Kirovskaya, I.A., Mironova, E.V., Grigan, A.A., **Murashova A.O. (Ekkert A.O.)** Effect of Common-Cation CdB^{VI} Compounds on the Properties of Solid Solutions of $\text{ZnS-CdB}^{\text{VI}}$ Systems. *J. Synch. Investig.* 14, 59–65 (2020). DOI: 10.1134/S1027451020010085.

17. Kirovskaya, I.A., Ekkert, R.V., Umansky, I.Y., **Ekkert A.O.** et al. Comparison of the Bulk and Surface Properties of $\text{InB}^{\text{V}}\text{-ZnS}$ Semiconductor Solid Solutions. *Semiconductors* 54, 1459–1466 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620110147.

Патенты

18. Кировская И.А., Букашкина Т.Л., **Эккерт А.О.**, Эккерт Р.В. Датчик угарного газа: Пат. RU 2733799 С1 Российской Федерации, МПК G01N 27/12. – Заявитель и патентообладатель ОмГТУ. - №2020107809; заявл. 21.02.2020., опубл. 06.10.2020., Бюл. №28. – 6.: ил.
19. Кировская И.А., Миронова Е.В., Уманский И.Ю., **Эккерт А.О.**, Эккерт Р.В. Газоанализатор диоксида азота: Пат. RU 2724 290 С1 Российской Федерации, МПК G01N 27/12. – Заявитель и патентообладатель ОмГТУ. - №2019144277; заявл. 27.12.2019., опубл. 22.06.2020., Бюл. №18. – 6.: ил.
20. Кировская И.А., Букашкина Т.Л., **Эккерт А.О.**, Эккерт Р.В. Полупроводниковый датчик оксида углерода: Пат. RU 2739 146 С1 Российской Федерации, МПК G01N 27/12. – Заявитель и патентообладатель ОмГТУ. - №2019144278; заявл. 27.12.2019., опубл. 21.12.2020., Бюл. №36. – 6.: ил.
21. Кировская И.А., **Эккерт А.О.**, Эккерт Р.В. Полупроводниковый датчик диоксида азота: Пат. RU 2697920 С1 Российской Федерации, МПК G01N 27/12. – Заявитель и патентообладатель ОмГТУ. - №2019108183; заявл. 21.03.2019., опубл. 21.08.2019., Бюл. №24. – 6.: ил.
22. Кировская И.А., Новгородцева Л.В., **Эккерт А.О.**, Эккерт Р.В. Полупроводниковый газовый датчик микропримесей кислорода: Пат. RU 2710523 С1 Российской Федерации, МПК G01N 27/12. – Заявитель и патентообладатель ОмГТУ. - №2019115470; заявл. 21.05.2019., опубл. 26.12.2019., Бюл. №36. – 6.: ил.

В других изданиях научных трудов

23. Кировская И.А., Нор П.Е., **Эккерт А.О.**, Эккерт Р.В., Колесников Л.В., Черноус Н.В. Относительное влияние бинарных компонентов на объемные и поверхностные свойства твердых растворов систем InP-CdTe, CdS-CdTe // Динамика систем, механизмов и машин. 2019. №3. Т.7. С. 152–157.
24. Кировская И.А., **Эккерт А.О.**, Эккерт Р.В., Черноус Н.В., Кропотин О.В., Крашенинин В.И. Твердые растворы гетеро- и гомозамещения систем $A^{II}B^V$ -CdTe, $A^{II}B^{VI}$ -CdTe. Физико-химические свойства // Динамика систем, механизмов и машин. 2020. №4. Т.8. С. 155–162.
25. Кировская И.А., Миронова Е.В., Уманский И.Ю., **Эккерт А.О.**, Эккерт Р.В., Копылова Е.Н., Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Гончаров В.Б. Полупроводниковая гетеросистема InAs-ZnS. Физико-химические свойства // Динамика систем, механизмов и машин. 2019. №3. Т.7. С. 142–147.
26. Кировская И.А., Васина М.В., Миронова Е.В., Бруева О.Ю., **Эккерт А.О.**, Физико-химические свойства полупроводников систем типа $A^{III}B^V$ - $A^{II}B^{VI}$ (GaAs-CdSe) и $A^{II}B^{VI}$ - $A^{II}B^{VI}$ (ZnTe-CdSe) – материалов для анализаторов токсичных газов // Динамика систем, механизмов и машин. 2019. №3. Т.7. С. 135–142.
27. Кировская И.А., Миронова Е.В., **Мурашова А.О. (Эккерт А.О.)**, Эккерт Р.В., Уманский И.Ю., Колесников Л.В. Многокомпонентная система гетерогенного замещения InP-CdTe. Получение. Аттестация. Объемные свойства // Динамика систем, механизмов и машин. 2018. №2. Т.6. С. 139–145.

28. Кировская И.А., Миронова Е.В., Васина М.В., Бруева О.Ю., **Мурашова А.О. (Эккерт А.О.)**, Полонянкин Д.А., Блесман А.И., Зверев М.А. Многокомпонентные полупроводники на основе систем GaAs-CdSe. Получение. Свойства // Динамика систем, механизмов и машин. 2018. №2. Т.6. С. 133–139.
29. Кировская И.А., Миронова Е.В., Уманский И.Ю., Бруева О.Ю., **Мурашова А.О. (Эккерт А.О.)**, Юрьева А.В. Механохимическая активация и каталитическая активность поверхностей арсенидов галлия и индия // Динамика систем, механизмов и машин. 2017. №2. Т.5. С. 248–252.
30. Кировская И.А. Новые материалы на основе систем CdTe-A^{II}B^{VI} с катионными анионным замещением.их физико-химические свойства / И.А. Кировская, Т.Л. Букашкина, Р.В. Эккерт, **А.О. Мурашова (А.О. Эккерт)** // Материалы 7-й междунар. НТК «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства». – Омск : ОмГТУ, 2017. – С. 159-160.
31. **Мурашова А.О. (Эккерт А.О.)** Получение и оптические исследования наноразмерных активных компонентов перспективных фотокаталитических систем очистки воды / А.О. Мурашова (А.О. Эккерт), Е.Г. Шубенкова // Материалы 6-й междунар. НТК «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства». – Омск : ОмГТУ, 2016. – С. 168.
32. Шубенкова Е.Г. Исследование физико-химических свойств обратноицеллярных систем АОТ-гексан-вода / Е.Г. Шубенкова, О.А. Федяева, Е.Г. Пошелюжная, **А.О. Мурашова (А.О. Эккерт)**, Р.В. Эккерт // Материалы 5-й междунар. НТК «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства». – Омск : ОмГТУ, 2015. – С. 144-145.
33. Шубенкова Е.Г. Оценка агрегативной устойчивости дисперсных систем, полученных методом химической конденсации / Е.Г. Шубенкова, О.А. Федяева, **А.О. Мурашова (А.О. Эккерт)**, Р.В. Эккерт, О.В. Скоморощенко // Материалы 5-й междунар. НТК «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства». – Омск : ОмГТУ, 2015. – С. 143-144.
34. Эккерт Р.В. Оптические исследования наночастиц в водных дисперсиях / Эккерт Р.В., **Мурашова А.О. (Эккерт А.О.)** // Сборник материалов межрегионального с международным участием конкурса «Декада экологии». – Омск : ОГИС, 2015. – С. 32.
35. . Эккерт Р.В. Экологическая оценка загрязнения города Омска отходами производства и потребления / Эккерт Р.В., **Мурашова А.О. (Эккерт А.О.)** и др. // Сборник материалов межрегиональной с международным участием научно-практической конференции «Безопасность городской среды». – Омск : ОГИС, 2015. – С. 37-39.