

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ «ЭЛЕКТРОННОГО НОСА»

В. Е. Леонов

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Аннотация. Представлен способ получения твёрдых растворов системы CdSe-ZnS методом изотермической диффузии в режиме программированного нагрева. Приведены результаты рентгенографического анализа, согласно которым исследуемые объекты идентифицированы как твёрдые растворы замещения. Представлены результаты исследований кислотно-основных свойств твёрдых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ методами гидролитической адсорбции, механохимического диспергирования и неводного кондуктометрического титрования и адсорбционных свойств статическим методом с применением вакуумной установки. Показана возможность прогнозирования практического применения изучаемых объектов в качестве материалов для входящих в состав мультисенсорной системы «электронный нос» сенсоров экологического назначения.

Ключевые слова: алмазоподобный полупроводник, твёрдый раствор, сенсор, электронный нос.

DOI: 10.25206/2310-4597-2019-1-143-151

I. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники – весьма многочисленный класс материалов, в который входят сотни соединений. Полупроводниковые свойства присущи кристаллическим и аморфным веществам, твердым и жидким, неорганическим и органическим. При существенных различиях в строении и химическом составе полупроводниковые материалы способны сильно изменять свои электрические свойства под влиянием небольших внешних энергетических воздействий.

В настоящее время вследствие своих уникальных физико-химических свойств алмазоподобные полупроводники находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, в качестве материалов для сенсоров экологического назначения. При этом благодаря своим уникальным свойствам бинарные вещества $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и твёрдые растворы на их основе представляют наибольший интерес. Например, селенид кадмия CdSe [9, 11] и сульфид цинка ZnS [1, 7, 10] вследствие своих оптических свойств используются как люминофоры.

Адсорбция – концентрирование веществ на границе раздела фаз или в порах твёрдого тела. Адсорбент – более плотная фаза, которая определяет форму поверхности (может быть в жидком или твёрдом состоянии). Адсорбат – перераспределяющееся на поверхности вещество. Адсорбтив – вещество, которое находится не на поверхности, но способное адсорбироваться. Адсорбат и адсорбтив могут быть в жидком или газообразном состоянии. В зависимости от того, имеет ли место химическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, адсорбция подразделяется на физическую адсорбцию и химическую адсорбцию (хемосорбцию). Физическая адсорбция (физадсорбция) – адсорбция, при которой адсорбат и адсорбент химически не взаимодействуют. Хемосорбция – адсорбция, при которой адсорбат и адсорбент химически взаимодействуют [8].

Твёрдые растворы системы ZnSe-CdSe с большой долей вероятности могут быть использованы в качестве материалов для сенсоров экологического назначения, потому что обладают уникальными адсорбционными свойствами. Как показано в [5], величина адсорбции аммиака на поверхности твёрдых растворов системы ZnSe-CdSe с ростом температуры убывает, что свидетельствует о том, что имеет место физадсорбция. В [3] представлены результаты исследования адсорбции водорода и кислорода на поверхности твёрдых растворов системы ZnSe-CdSe, на основании которых было установлено протекание нескольких форм адсорбции: физадсорбции и двух форм хемосорбции. На данный момент физико-химические свойства твёрдых растворов недостаточно изучены. В связи с этим была поставлена цель – получить твёрдые растворы системы CdSe-ZnS и исследовать их свойства.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы является изучение возможности практического применения твёрдых растворов системы CdSe-ZnS в качестве материалов для сенсоров аммиака, которые входят в состав мультисенсорной системы «электронный нос». Была поставлена задача – решить вопрос о возможности применения твёрдых растворов алмазоподобных полупроводников в качестве материалов для сенсоров экологического назначения. Данная задача связана с тем, что, в отличие от бинарных полупроводниковых веществ, свойства твёрдых растворов недостаточно изучены. Для решения задачи были проведены исследования адсорбционных свойств твёрдых растворов.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методом изотермической диффузии в режиме программированного нагрева были получены твёрдые растворы системы CdSe-ZnS. В вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах из порошков CdSe и ZnS при температуре ниже температуры плавления легкоплавкого компонента (CdSe) получен непрерывный ряд твёрдых растворов замещения. Состав полученных объектов приведён в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
СОСТАВ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

№ п/п	Состав
1	$(\text{ZnS})_{0,23}(\text{CdSe})_{0,77}$
2	$(\text{ZnS})_{0,27}(\text{CdSe})_{0,73}$
3	$(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$
4	$(\text{ZnS})_{0,46}(\text{CdSe})_{0,54}$

По результатам рентгенографического анализа были получены дифрактограммы, по которым были построены штрих-рентгенограммы (рис. 1).

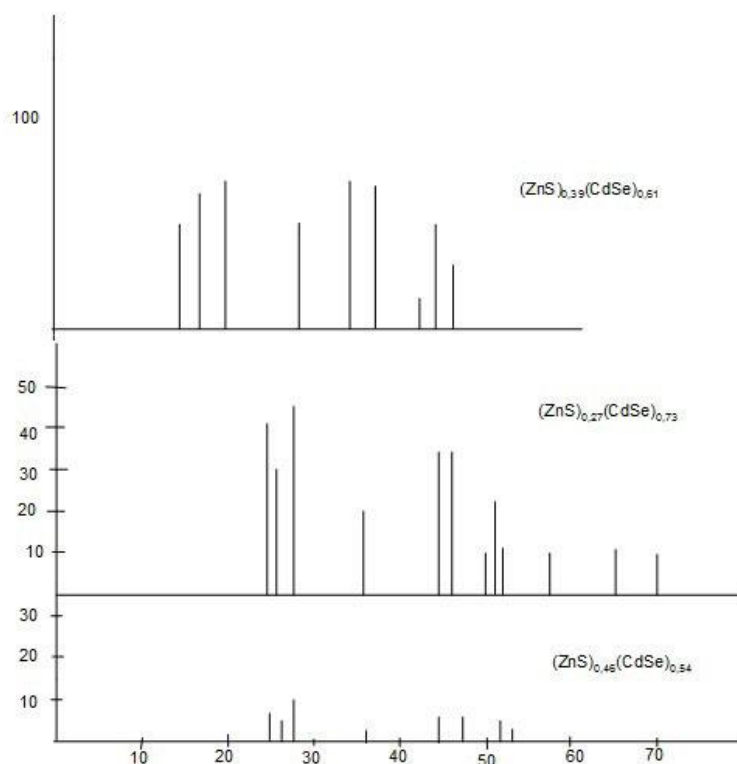


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы

На рентгенограммах соответствующие непрореагировавшим бинарным компонентам дополнительные линии и размытость основных линий отсутствуют, следовательно, синтез твёрдых растворов полностью завершён. Исследуемые образцы – твёрдые растворы замещения с кристаллической структурой типа вюрцита. Параметры кристаллической решётки объектов исследования приведены в табл. 2 [2, 4, 6].

ТАБЛИЦА 2
ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$

Образец	Параметры кристаллической решётки	
	Параметр а, Å	Параметр с, Å
$(\text{ZnS})_{0,27}(\text{CdSe})_{0,73}$	4,163640(24)	6,79497(10)
$(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$	4,12083(14)	6,72628(53)
$(\text{ZnS})_{0,46}(\text{CdSe})_{0,54}$	4,083877(33)	6,667321(98)

Были исследованы кислотнo-основные свойства исследуемых объектов: рН изоэлектрического состояния, зависимость рН от времени и концентрация кислотных центров. Для исследования были применены методы гидролитической адсорбции, механохимического диспергирования и неводного кондуктометрического титрования.

рН изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{изо}}$) бинарных веществ ZnS и CdSe и твёрдых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ был определён методом гидролитической адсорбции. Значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ исследуемых объектов приведены в таблице 3, график зависимости $\text{pH}_{\text{изо}}$ от состава – на рис. 2.

ТАБЛИЦА 3
рН_{изо} БИНАРНЫХ ВЕЩЕСТВ ZnS , CdSe И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Образец	рН _{изо}
CdSe	7,92
$(\text{ZnS})_{0,23}(\text{CdSe})_{0,77}$	6,97
$(\text{ZnS})_{0,27}(\text{CdSe})_{0,73}$	6,87
$(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$	6,38
$(\text{ZnS})_{0,46}(\text{CdSe})_{0,54}$	7,08
ZnS	6,16

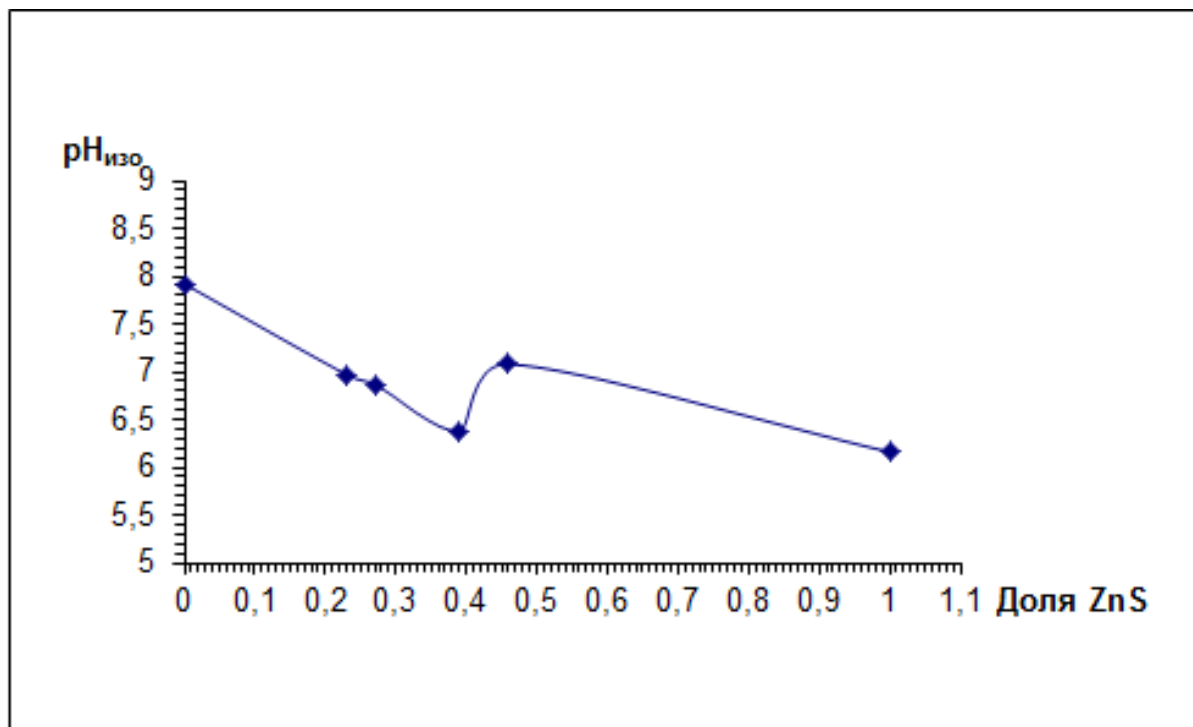


Рис. 2. Зависимость $\text{pH}_{\text{изо}}$ от состава исследуемых объектов

Полученные методом гидролитической адсорбции величины $\text{pH}_{\text{изо}}$ CdSe , ZnS и твёрдых растворов на их основе свидетельствуют о том, что поверхность сульфида цинка и твёрдых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x=23, 27, 39$ % мол.) имеет слабокислый характер, а поверхность селенида кадмия и твёрдого раствора $(\text{ZnS})_{0,46}(\text{CdSe})_{0,54}$ – слабощелочной. Поэтому ZnS и твёрдые растворы $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x=23, 27, 39$ % мол.) активны по отношению к основным газам, а селенид кадмия и твёрдый раствор $(\text{ZnS})_{0,46}(\text{CdSe})_{0,54}$ активны по отношению к кислотным газам [4, 6].

Зависимость рН от времени была определена методом механохимического диспергирования. В ходе механохимического диспергирования сульфида цинка, селенида кадмия и твёрдых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x=23, 27, 39, 46$ % мол.) было обнаружено смещение рН в слабокислую область. При этом, по сравнению с результатами гидролитической адсорбции, имеет место подкисление поверхности CdSe и твёрдых растворов и подщелачивание поверхности ZnS . По результатам механохимического диспергирования был сделан вывод о слабокислом характере поверхности исследуемых объектов. Значения рН объектов исследования приведены в табл. 4, график зависимости рН, полученных в ходе механохимии, от состава – на рис. 3.

ТАБЛИЦА 4
pH CdSe, ZnS И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$

Образец	pH
CdSe	6
$(\text{ZnS})_{0,23}(\text{CdSe})_{0,77}$	6,25
$(\text{ZnS})_{0,27}(\text{CdSe})_{0,73}$	6,47
$(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$	4,67
$(\text{ZnS})_{0,46}(\text{CdSe})_{0,54}$	6,2
ZnS	6,57

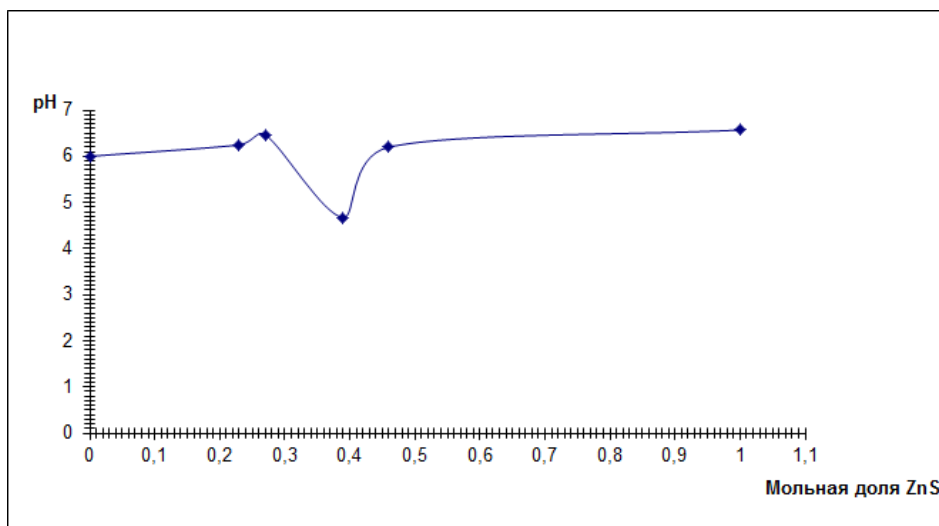


Рис. 3. Зависимость pH от состава

Концентрация кислотных центров на поверхности CdSe, ZnS и твёрдых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ была определена методом неводного кондуктометрического титрования. Порошки исследуемых объектов заливали растворителем (метилэтилкетон), для установления равновесия систему оставляли на один час, затем титровали раствором этилата калия. В процессе титрования фиксировалось изменение электропроводности смесей CdSe, ZnS и твёрдых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ и метилэтилкетона в зависимости от объёма этилата калия. Концентрация кислотных центров была вычислена по формуле:

$$C = \frac{1000VN}{m}, \quad (1)$$

где m – масса исследуемого образца, г; V – объём этилата калия, пошедшего на титрование, мл; N – нормальная концентрация раствора этилата калия, г-экв/л.

Величины концентраций кислотных центров приведены в табл. 5, график зависимости концентрации кислотных центров от состава – на рис. 4 [6].

ТАБЛИЦА 5
КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ZnS, CdSe
И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$

Образец	Концентрация кислотных центров
CdSe	122860
$(\text{ZnS})_{0,23}(\text{CdSe})_{0,77}$	123089
$(\text{ZnS})_{0,27}(\text{CdSe})_{0,73}$	55406
$(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$	237252
$(\text{ZnS})_{0,46}(\text{CdSe})_{0,54}$	129500
ZnS	111888

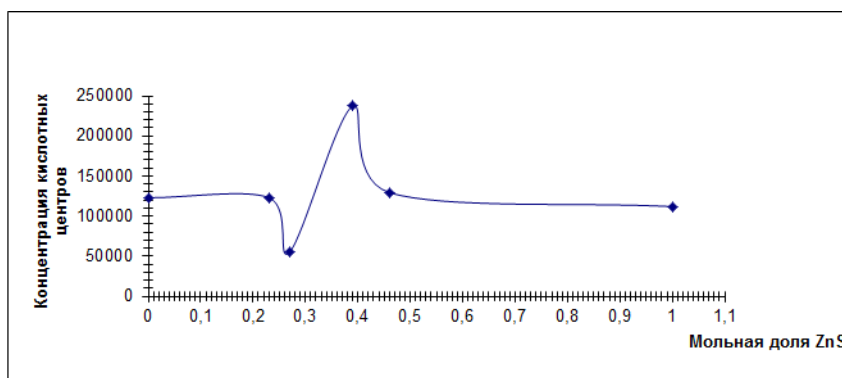


Рис. 4. Зависимость концентрации кислотных центров от состава

С целью рекомендации практического применения в качестве материалов для сенсоров экологического назначения были исследованы адсорбционные свойства сульфида цинка, селенида кадмия и твёрдых растворов на их основе. Адсорбенты – сульфид цинка ZnS, селенид кадмия CdSe и твёрдые растворы $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$. В качестве адсорбата был выбран продукт разложения используемой в качестве компонента взрывных устройств аммиачной селитры – аммиак. Этот выбор обусловлен основными свойствами аммиака, а также результатами исследований кислотно-основных свойств исследуемых объектов, согласно которым поверхность последних имеет слабокислый характер. Адсорбируясь на поверхности ZnS, CdSe и твёрдых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$, аммиак химически взаимодействует с адсорбентами по донорно-акцепторному механизму. В ходе реакции аммиака с сульфидом цинка, селенидом кадмия и твёрдыми растворами на их основе неподелённая электронная пара аммиака перемещается на внешние энергетические уровни атомов Zn и Cd. По результатам исследований были установлены зависимости $\alpha(\text{NH}_3)=f(T)$ (Рис. 5 – 10). Анализ кривых изобар адсорбции показал, что при температуре 323 К имеет место сверхаддитивность для твёрдого раствора $(\text{ZnS})_{0,27}(\text{CdSe})_{0,73}$ (Рис. 11). Активные центры адсорбции на поверхности ZnS и CdSe – координационно-ненасыщенные атомы Zn и Cd и вакансии S и Se. При образовании твёрдых растворов концентрация активных центров повышается. Этим объясняется сверхаддитивность.

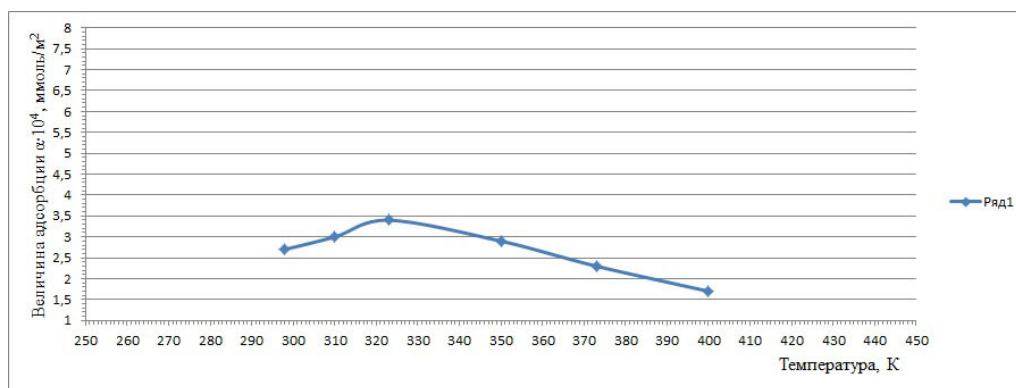


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции аммиака на поверхности ZnS от температуры.

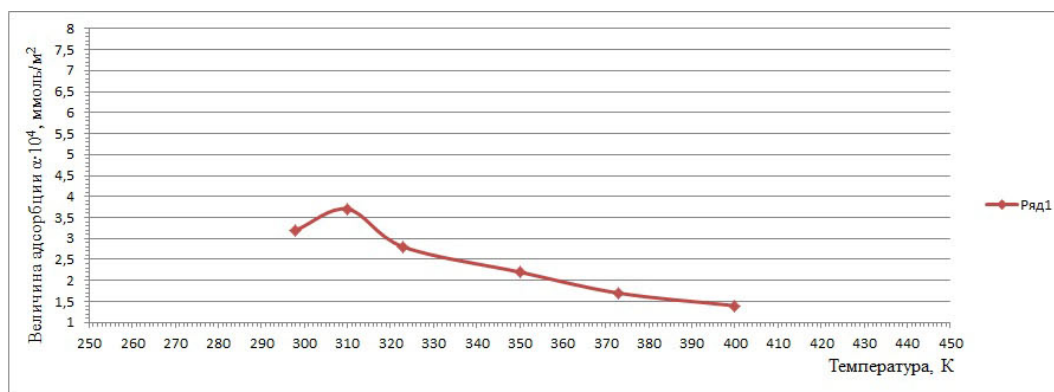


Рис. 6. Зависимость величины адсорбции аммиака на поверхности CdSe от температуры

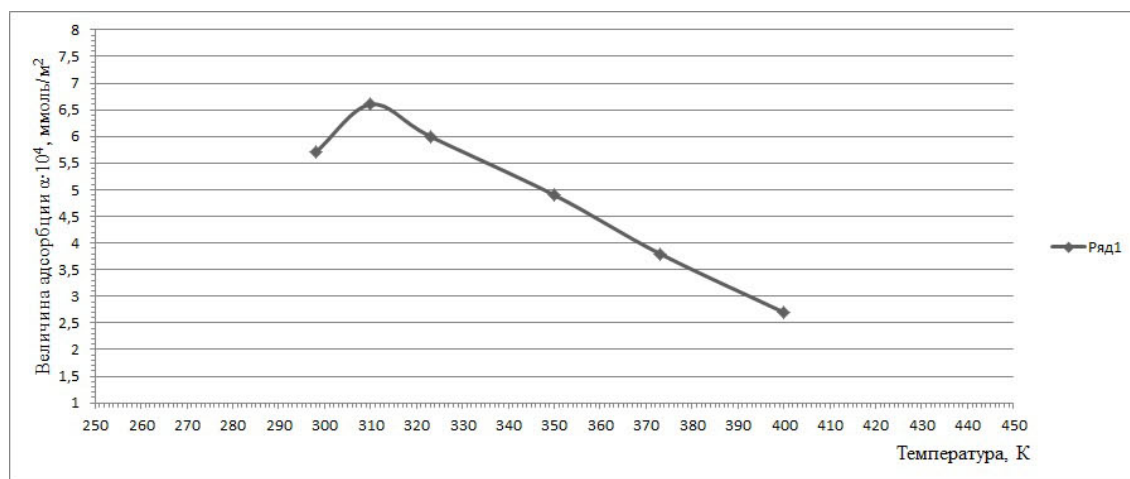


Рис. 7. Зависимость величины адсорбции аммиака на поверхности твёрдого раствора $(\text{ZnS})_{0.23}(\text{CdSe})_{0.77}$ от температуры

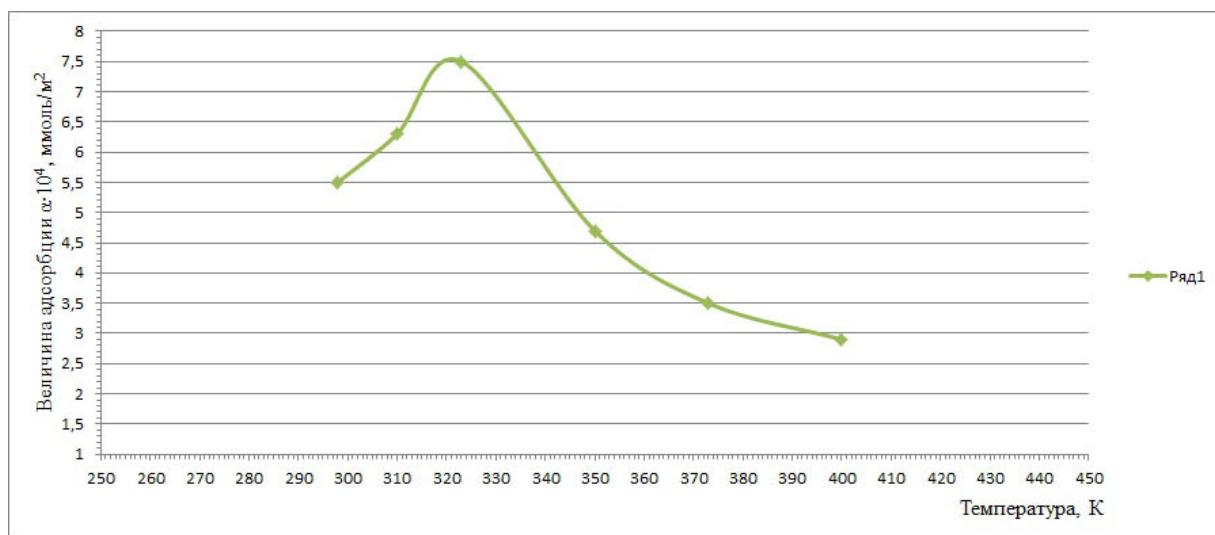


Рис. 8. Зависимость величины адсорбции аммиака на поверхности твёрдого раствора $(\text{ZnS})_{0.27}(\text{CdSe})_{0.73}$ от температуры

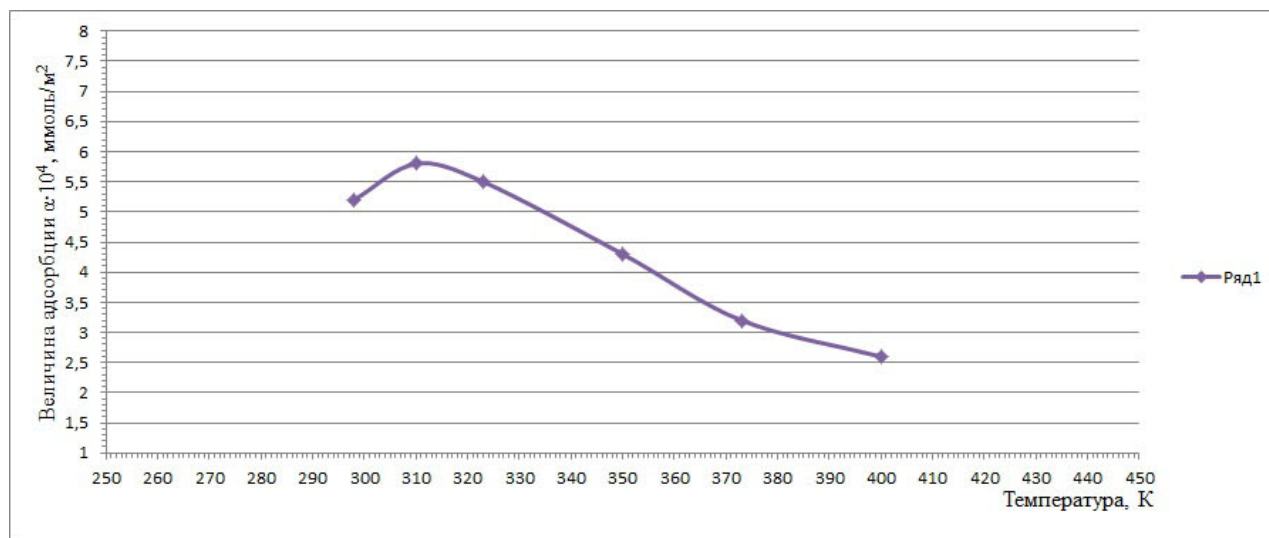


Рис. 9. Зависимость величины адсорбции аммиака на поверхности твёрдого раствора $(\text{ZnS})_{0.39}(\text{CdSe})_{0.61}$ от температуры

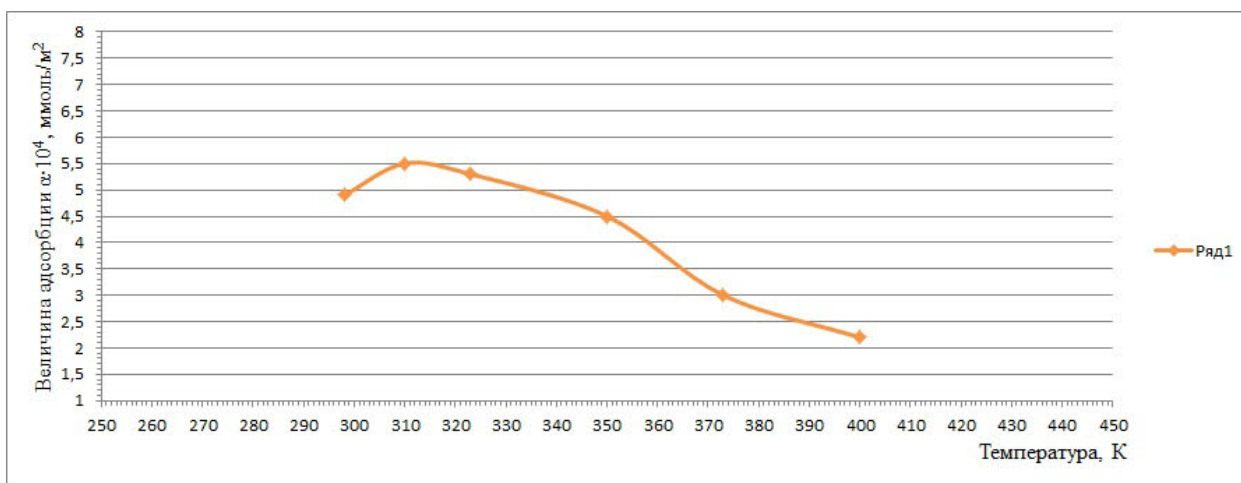


Рис. 10. Зависимость величины адсорбции аммиака на поверхности твёрдого раствора $(\text{ZnS})_{0.46}(\text{CdSe})_{0.54}$ от температуры

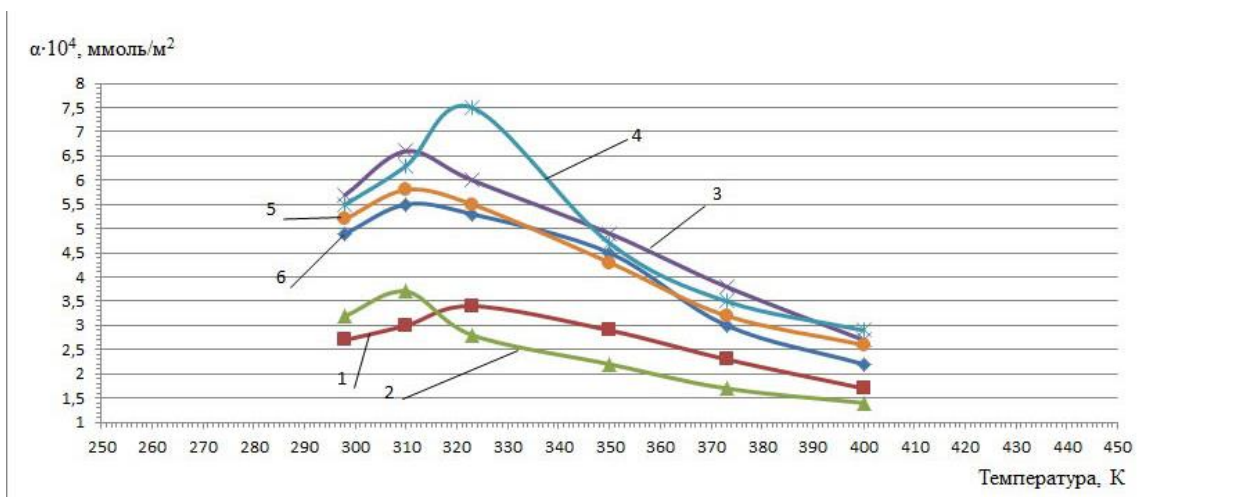


Рис. 11. Зависимости величин адсорбции аммиака на поверхностях объектов исследования от температуры:
1 – ZnS ; 2 – CdSe ; 3 – $(\text{ZnS})_{0.23}(\text{CdSe})_{0.77}$; 4 – $(\text{ZnS})_{0.27}(\text{CdSe})_{0.73}$; 5 – $(\text{ZnS})_{0.39}(\text{CdSe})_{0.61}$; 6 – $(\text{ZnS})_{0.46}(\text{CdSe})_{0.54}$

Данные представленные в таблице 5, были обработаны методом главных компонент с помощью программы Matlab 6.5, Matlab-код которой приведён ниже. В ходе обработки данных были построены графики (рис. 12), на которых показаны данные таблицы 5 в исходных координатах (рис. 12a) и в координатах главных компонент (рис. 12b). Представленные на рис. 12b данные распределены по шести кластерам, каждый из которых соответствует конкретному исследуемому объекту.

```
function [T, P] = pcanipals(X, numberPC)
[X_r, X_c] = size(X); P=[]; T=[];
if length(numberPC) > 0
    pc = numberPC{1};
elseif (length(numberPC) == 0) & X_r < X_c
    pc = X_r;
else
    pc = X_c;
end;
for k = 1:pc
    P1 = rand(X_c, 1); T1 = X * P1; d0 = T1'*T1;
    P1 = (T1' * X / (T1' * T1)); P1 = P1/norm(P1); T1 = X * P1; d = T1' * T1;
```



```

while d - d0 > 0.0001;
    P1 = (T1' * X / (T1' * T1)); P1 = P1 / norm(P1); T1 = X * P1; d0 = T1' * T1;
    P1 = (T1' * X / (T1' * T1)); P1 = P1 / norm(P1); T1 = X * P1; d = T1' * T1;
end
X = X - T1 * P1; P = cat(1, P, P1'); T = [T, T1];
end

```

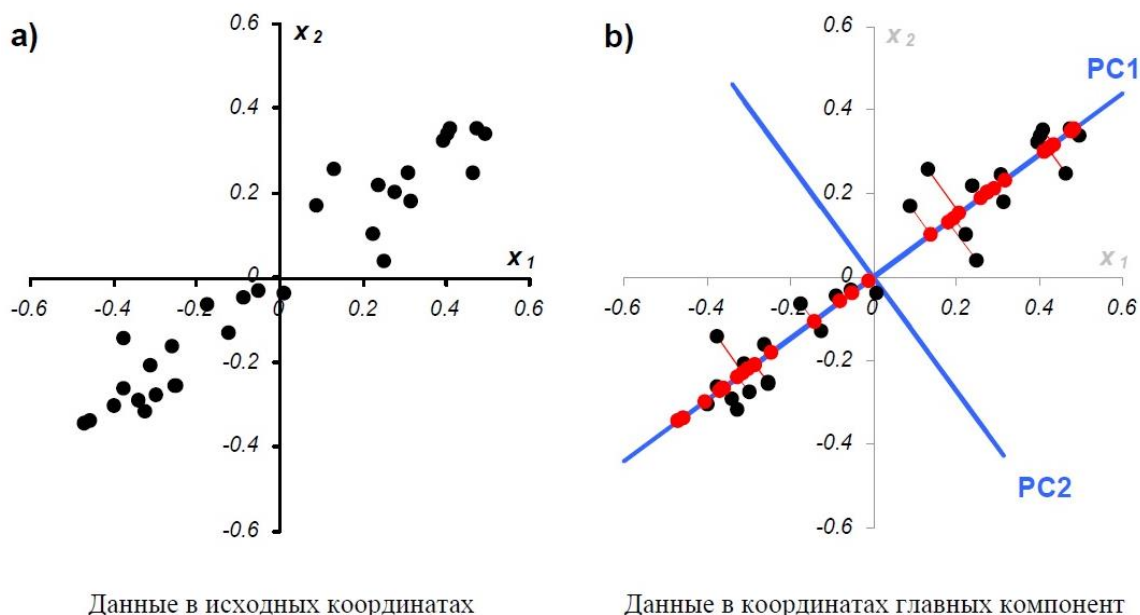


Рис. 12. Графическая иллюстрация метода главных компонент

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом изотермической диффузии по разработанной программе впервые были получены твёрдые растворы системы CdSe-ZnS. По результатам рентгенографического анализа исследуемые объекты были идентифицированы как твёрдые растворы замещения.

По результатам измерений pH изоэлектрического состояния было выявлено, что CdSe и твёрдый раствор $(\text{ZnS})_{0,46}(\text{CdSe})_{0,54}$ имеют слабощелочную поверхность, и потому активны по отношению к кислотным газам. В свою очередь поверхность ZnS и твёрдых растворов $(\text{ZnS})_{0,23}(\text{CdSe})_{0,77}$, $(\text{ZnS})_{0,27}(\text{CdSe})_{0,73}$ и $(\text{ZnS})_{0,39}(\text{CdSe})_{0,61}$ слабокислая, следовательно, указанные объекты активны по отношению к основным газам.

Согласно результатам механохимических исследований, поверхность изучаемых объектов имеет слабокислый характер. Поэтому они проявляют активность по отношению к основным газам. Таким образом, CdSe, ZnS и твёрдые растворы на их основе могут быть использованы в качестве сенсоров экологического назначения, входящих в состав мультисенсорной системы «электронный нос».

Статическим методом с применением вакуумной установки были исследованы адсорбционные свойства твёрдых растворов системы CdSe-ZnS. Установлено, что активными центрами адсорбции являются координационно-ненасыщенные атомы цинка и кадмия и вакансии серы и селена. Была выявлена сверхаддитивность для твёрдого раствора $(\text{ZnS})_{0,27}(\text{CdSe})_{0,73}$. В связи с этим, этот твёрдый раствор может быть использован в качестве материала для сенсоров экологического назначения.

Была проведена обработка результатов исследования адсорбционных свойств ZnS, CdSe и твёрдых растворов $(\text{ZnS})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ посредством программы Matlab.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахметьев В. В. [и др.]. Влияние ударно-волновой обработки на свойства ZnS и люминофоров на его основе // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 9. С. 1002–1006.
2. Кировская И. А., Миронова Е. В., Григан А. А., Леонов В. Е. Новые материалы на основе систем ZnS-CdSe, ZnS-CdS // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность. 2015. № 2. С. 164–168.

3. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твёрдые растворы. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984. 116 с.
4. Кировская И. А., Миронова Е. В., Леонтьева Н. Н., Леонов В. Е., Блесман А. И., Полонянкин Д. А., Юрьева А. В. Получение и физико-химические исследования новых адсорбентов на основе системы CdSe-ZnS // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. 2015. № 1 (137). С. 236–240.
5. Кировская И. А. Твёрдые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем: моногр. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 400 с.
6. Кировская И. А., Миронова Е. В., Косарев Б. А., Григан А. А., Леонов В. Е. The Activity of New Materials Surfaces – ternary Semi-conductors with Cationic and Anionic Substitution // Procedia engineering. 2015. Vol. 113. P. 446–450.
7. Крылов П. Н., Гильмутдинов Ф. З., Романов Э. А., Федотова И. В. Влияние термоотжига на оптические свойства нанокристаллических плёнок сульфида цинка // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, № 11. С. 1571–1575.
8. Макаревич Н. А., Богданович Н. И. Теоретические основы адсорбции: учебное пособие / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2015. 362 с.
9. Сенокосов Э. А. [и др.]. Катодолюминесценция фоточувствительных слоёв CdSe, выращенных в квазизамкнутом объёме // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 12. С. 1299–1302.
10. Софронов Д. С. [и др.]. Влияние условий осаждения на размер и оптические свойства частиц ZnS // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 7. С. 703–707.
11. Степанов Е. М. Исследование фотолюминесценции коллоидных квантовых точек на основе халькогенидов металлов // Молодой учёный. 2015. № 9. С. 56–60.

УДК 621.373

МЕТОДИКА ПРОВЕРКИ КВАРЦЕВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ В СЕРИЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

К. О. Николайчук¹, А. В. Щелканов²¹ООО «Мэдджик Кристалл», г. Омск, Россия²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Аннотация. При серийном производстве кварцевых генераторов актуальна задача их проверки. В статье описана методика, позволяющая осуществить их испытание на провал активности. Методика заключается в следующем: в камере тепла-холода кварцевый генератор выдерживается при температуре – 60 °С, после чего на него кратковременно подаётся питание, с последующим измерением частоты его выходного сигнала. Кратковременное включение и выключение приводит к плавному нагреву пьезоэлемента. Описанный способ позволяет определять провал активности кварцевого резонатора. Приведены структурная схема установки, реализующей данную методику, и результаты испытаний кварцевых генераторов.

Ключевые слова: генератор, провал активности, мода колебаний, кварцевый резонатор.

DOI: 10.25206/2310-4597-2019-1-151-156

I. ВВЕДЕНИЕ

Кварцевые генераторы как наиболее стабильные частотоподающие устройства применяются в различных областях техники, таких как навигация, радиолокация, метрология, телекоммуникация. Качество и устойчивость радиосвязи, точность измерения электрических и неэлектрических величин, определение координат, требует стабильный, надёжный источник опорных колебаний.

Расширение областей применения кварцевых генераторов и ужесточение условий эксплуатации привело к повышению технических требований к ним. Термодинамический эффект, кратковременная нестабильность, долговременная нестабильность, повышение температурной стабильности, минимальный силовой коэффициент частоты – все эти параметры существенно улучшились с появлением двухповоротных срезов кварцевых резонаторов. Широкое применение в термостатированных кварцевых генераторах получили срезы типа SC и IT, которые практически вытеснили резонаторы других срезов.

В отличие от наиболее популярного одноповоротного АТ-среза, двухповоротные имеют основное преимущество – меньшее влияние механических и температурных воздействий на частоту кварцевого генератора. Однако наряду с достоинствами двухповоротные срезы имеют и недостатки: им свойственны сложная процеду-