

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.183:621.315.594.4

**И. А. КИРОВСКАЯ
М. В. ВАСИНА
А. В. ЮРЬЕВА
М. Е. ШАЛАЕВА
Е. Н. ЕРЕМИН
Ю. И. МАТЯШ
С. А. КОРНЕЕВ**

Омский государственный
технический университет

Омский государственный
университет путей сообщения

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$

Методами ИК-спектроскопии, гидролитической адсорбции, неводного кондуктометрического титрования изучены химический состав и кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов системы $\text{ZnTe}-\text{CdSe}$ в сравнении с исходными бинарными компонентами. Установлены основные агенты, ответственные за химическое состояние реальной поверхности, природа, сила, общая концентрация кислотных центров, закономерности изменения кислотно-основных характеристик с составом системы. Сделано заключение о наибольшей активности поверхностей твердых растворов составов $(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$ и $(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$.

Ключевые слова: твердые растворы, химический состав, кислотно-основные свойства поверхности.

Работа является составной частью исследований, посвященных изучению реальной поверхности алмазоподобных полупроводников — перспективных адсорбентов, катализаторов, материалов современной техники, в том числе нано-, сенсорной техники [1, 2].

Методика эксперимента. Исследуемые объекты представляли собой тонкодисперсные порошки бинарных соединений (ZnTe , CdSe) и их твердых растворов $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x=0,1; 0,26; 0,68; 0,75$). Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (ZnTe ,

CdSe) в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температуре 1273 К [2]. Режим получения твердых растворов соответствовал специально разработанной программе температурного нагрева. Предварительно навески исходных бинарных соединений, отвечающие заданным мольным соотношениям, подвергали измельчению, механохимической активации. Об образовании твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований и косвенно — по результатам КР-, Оже-спектроскопических исследований и определения химического состава, кислотно-основных свойств поверхности.

Рентгенографические исследования осуществляли на дифрактометре D8 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с длиной волны 1,5406 Å, с использованием методики большеугловых съемок, при 298 К. По полученным рентгенограммам и соответствующим формулам [3] рассчитывали значения параметров (a, c), объема элементарной ячейки (V_p) кристаллической решетки, межплоскостного расстояния (d_{hkl}), рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы, судили об их структуре. КР-спектры (спектры комбинационного рассеяния) регистрировали на Фурье-спектрометре RFC-100, Оже-спектры — на приборе «Шхуна-2» (при энергетическом разрешении анализатора 0,7 %). Химический состав поверхности определяли методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре IR-75), кислотно-основные свойства — методами гидrolитической адсорбции, неводного кондуктометрического титрования, механохимии [1].

Обсуждение результатов. В табл. 1 и на рис. 1 представлены основные результаты рентгенографических исследований.

Они свидетельствуют об образовании в системе ZnTe–CdSe (при заданных ее составах) твердых растворов замещения.

Так, линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе [3, 4]; зависимости от состава значений параметров (a, c), объема элементарной ячейки (V_p) кристаллической решетки, межплоскостного расстояния (d_{hkl}), рентгеновской плотности (ρ_r) имеют плавный или линейный характер (табл. 1, рис. 1).

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, а также размытости основных линий позволяет говорить о полном завершении процесса синтеза твердых растворов.

В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, компоненты системы ZnTe–CdSe имеют либо кубическую структуру сфалерита (при избытке ZnTe), либо гексагональную структуру вюрцита (при избытке CdSe).

Результаты КР- и Оже-спектроскопических исследований, подтверждающие образование в системе ZnTe–CdSe твердых растворов замещения, приведены на рис. 2, 3. Отмечаем: замещение атомов металлов в узлах кристаллической решетки сопровождается уменьшением частоты колебаний и соответственно интенсивности КР-пику (рис. 2, [5]).

В Оже-спектрах поверхности исследуемого образца (рис. 3) присутствуют четко выраженные Оже-переходы, характерные для элементарных составляющих твердого раствора (Zn, Te, Cd, Se). Каждому элементу соответствует определенное значение энергий: для Zn — 50, 900–1000 эВ, для Cd — 270–400 эВ, для Se — 1200–1350 эВ, для Te — 400–500 эВ. Речь идет о переходах электронов между соседними ор-

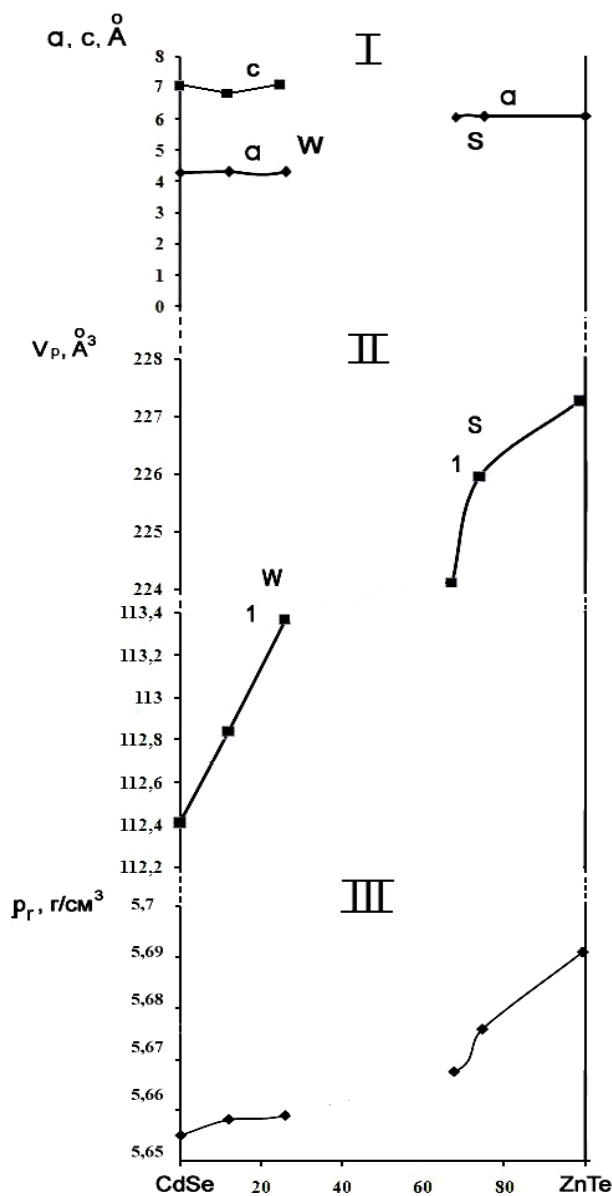


Рис. 1. Зависимости значений параметров (I), объема элементарной ячейки (II) кристаллической решетки и рентгеновской плотности (III) от состава компонентов системы ZnTe–CdSe

биталями, т.е. сериях KLL, LMM, MNN, NOO и OOO [6, 7].

Оже-спектры подтвердили количественный элементный состав поверхности твердого раствора $(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$, найденный на основе электронно-микроскопических исследований [7, 8].

На рис. 4 представлены результаты ИК-спектроскопических исследований поверхности бинарных и четверных компонентов системы ZnTe–CdSe, эвакуированных на воздухе и в атмосфере CO.

В ИК-спектрах исходной поверхности компонентов системы, эвакуированных на воздухе, присутствуют полосы, ответственные за координационно-связанную воду (3300–3400 и 1610–1640 cm^{-1}), молекулярно-адсорбированный диоксид углерода (2300–2400 cm^{-1}), группу HO–CO₂ (1390 cm^{-1}), различные формы связанного кислорода (1000–1200 cm^{-1}) [1, 9, 10].

Экспонирование в CO сопровождается увеличением интенсивности полос колебаний OH⁻-групп, молекулярно-адсорбированной воды и увеличением

Значения параметров (a , c),
 объёма элементарной ячейки (V_p) кристаллической решётки,
 межплоскостного расстояния (d_{hkl}) рентгеновской плотности (ρ_r)
 компонентов системы ZnTe–CdSe

Состав, мол. % ZnTe	a , Å	c , Å	V_p , Å ³	d_{hkl} , Å	ρ_r , г/см ³
100	6,1028	—	227,2700	2,1499	5,6900
75	6,0907	—	225,9483	2,1535	5,6740
68	6,0741	—	224,1050	2,1594	5,6652
26	4,3101	7,0466	113,3665	2,1417	5,6561
12	4,3101	7,0138	112,8388	2,1476	5,6553
0	4,3000	7,0200	112,4099	2,1500	5,6520

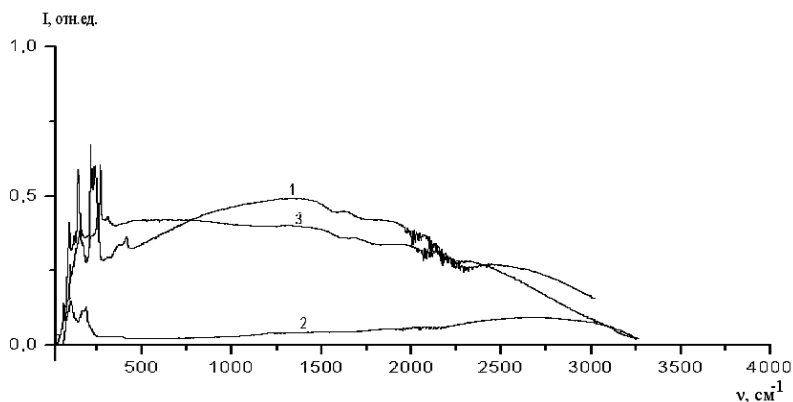


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния в области антистоксовского излучения компонентов системы ZnTe–CdSe, содержащих 0 (1), 74 (2), 100 (3) мол. % CdSe

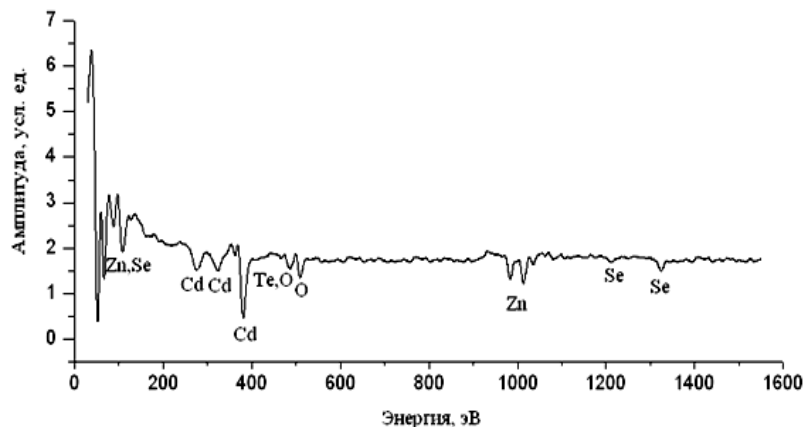


Рис. 3. Оже-спектр твердого раствора системы ZnTe–CdSe, содержащего 74 мол. % CdSe, отреннированного при $T=383$ К, $p=1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, $t=2$ ч

интенсивности полосы колебания связи $\text{HO}-\text{CO}_2$ (1390 см^{-1}), то есть сопровождается адсорбцией CO на бренстедовских кислотных центрах. Одновременно адсорбция CO протекает и на льюисовских кислотных центрах (координационно-ненасыщенных поверхностных атомах) — незначительно на ZnTe и твердом растворе $(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$ и заметно на CdSe и твердом растворе $(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$. Основанием для такого заключения является соответствующее изменение интенсивности полосы колебаний молекулярно-адсорбированного CO_2 ($2300-2400 \text{ см}^{-1}$) [1, 10]: незначительное повышение в первом и заметное — во втором случае.

Из анализа ИК-спектров можно сделать также выводы о практически полном удалении с поверхности компонентов системы адсорбированных при-

месей после выдержки их в вакууме, оксидной фазы (особенно с поверхности ZnTe) после экспонирования в CO и повышенной адсорбируемости в смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ оксида углерода.

Результаты исследований кислотно-основных свойств поверхности нашли отражение в табл. 2 и на рис. 5. Согласно таковым, значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ исследуемых полупроводников, экспонированных на воздухе, плавно возрастают с увеличением содержания ZnTe. При воздействии CO появляются экстремумы, отвечающие составам $(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$ и $(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$, а в целом отмечается смещение значений $\text{pH}_{\text{изо}}$ в щелочную область.

Такое поведение водородного показателя логично связать с электронной структурой и двойственной функцией молекул CO . Обладая избыточной элек-

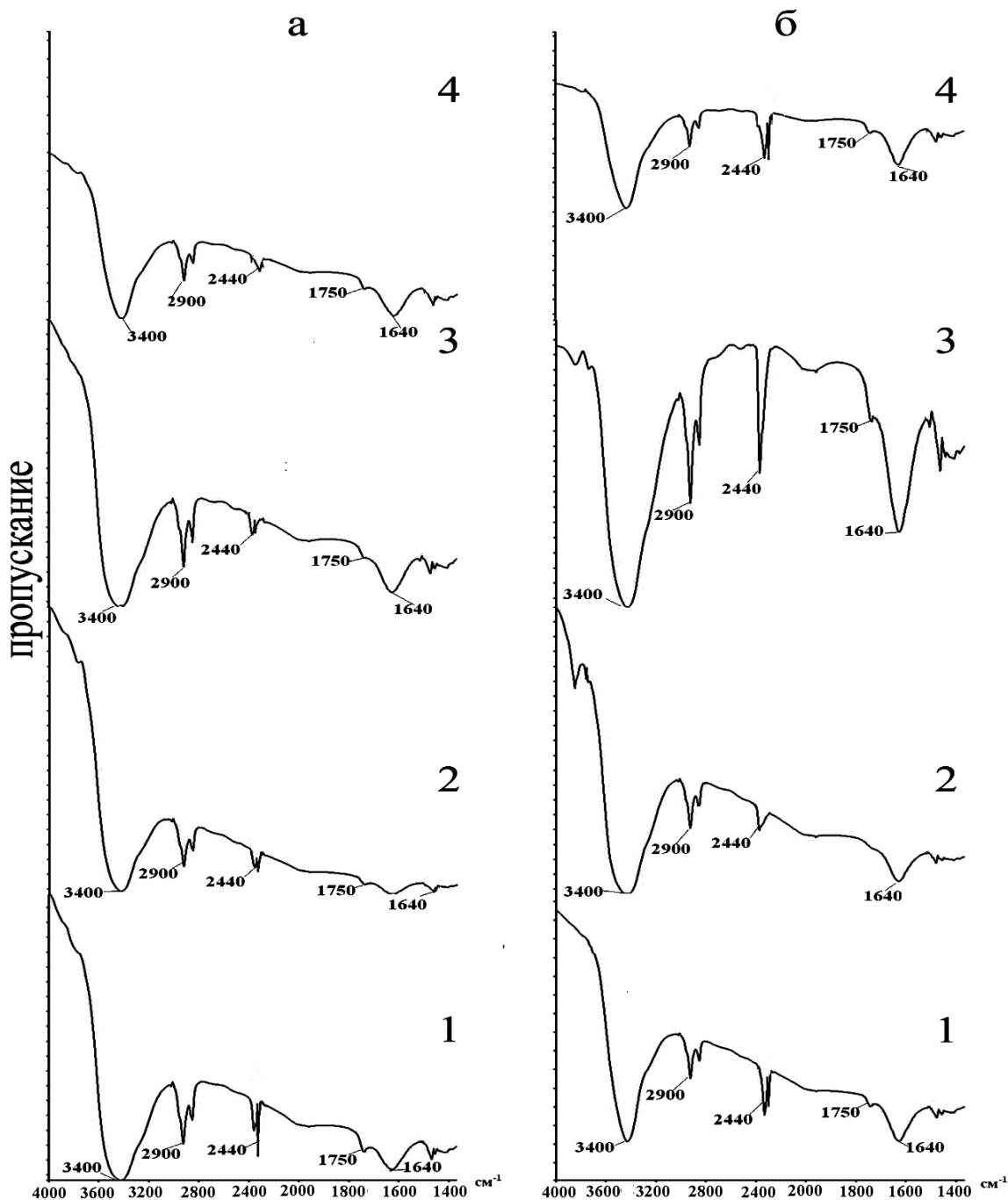


Рис. 4. ИК-спектры поверхности ZnTe(1), CdSe (4), твердых растворов $(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$ (2) и $(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$ (3), экспонированных на воздухе (а) и в атмосфере CO (б)

тронной плотностью за счёт неподелённых электронных пар атомов углерода и кислорода, а также за счёт образования двойной связи между ними, CO может представлять собой льюисовское основание (донор электронных пар) [1, 2].

В то же время поверхность полупроводников системы содержит координационно-ненасыщенные атомы (Zn, Cd), которые, испытывая недостаток электронов, проявляют свойства льюисовских кислот (акцепторов электронных пар) [1, 2]. В результате взаимодействия неподелённых электронных пар CO и свободных орбиталей координационно-ненасыщенных атомов льюисовские кислотные центры на поверхности частично гасятся. Это, скорее всего, и приводит к смещению $\text{pH}_{\text{изо}}$ в щелочную область, свидетельствуя о повышенной активности поверх-

ности твердых растворов $(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$ и $(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$ к основным газам.

Аналогично значениям $\text{pH}_{\text{изо}}$, изменяются с составом системы значения общей концентрации кислотных центров, рассчитанные на основе дифференциальных кривых неводного кондуктометрического титрования (рис. 5).

Поведение $\text{pH}_{\text{изо}}$ в CO, а также вытекающий из анализа ИК-спектров вывод о повышенной адсорбируемости CO в смеси CO + O₂ позволяют предварительно (до проведения прямых адсорбционных исследований) рекомендовать полученные в работе новые материалы для изготовления чувствительных и селективных сенсоров-датчиков на оксид углерода.

Зависимость изученных свойств от состава системы ZnTe–CdSe. С изменением состава компонен-

Значения рН изоэлектрического состояния поверхности компонентов системы ZnTe–CdSe при экспонировании на воздухе (I), в атмосфере CO (II) и общей концентрации их кислотных центров (III)

x, мол. доли ZnTe	0	0,12	0,26	0,68	0,75	1,00
I	6,84	7,01	7,12	7,15	7,21	7,87
II	7,80	7,32	7,75	7,82	7,37	8,35
III	2,7	2,54	2,86	3	2,52	2,9

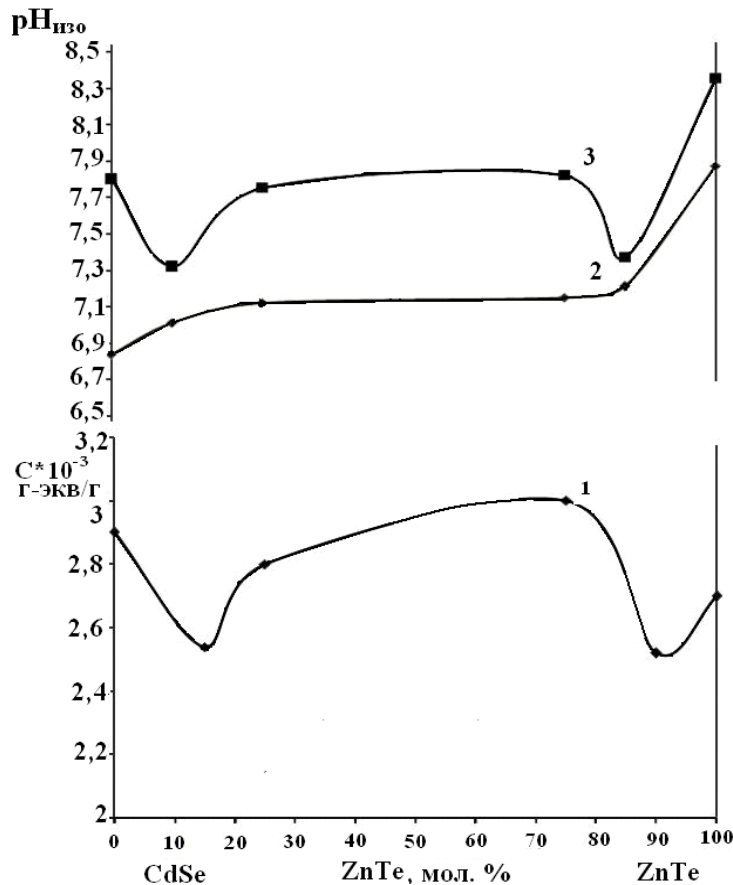


Рис. 5. Зависимости от состава компонентов системы ZnTe–CdSe общей концентрации кислотных центров (1), рН изоэлектрического состояния поверхности, экспонированной на воздухе (2), в атмосфере CO (3)

тов системы ZnTe–CdSe наблюдаются определенные закономерности в изменении их объемных и поверхностных свойств, а также взаимосвязь между этими закономерностями, т.е. взаимосвязь между объемными и поверхностными свойствами. Так, отмечаем линейное или плавное изменение параметров (a , c), объема элементарной ячейки (V_p) кристаллической решетки, рентгеновской плотности (ρ_r) (рис. 1); плавное изменение рН изоэлектрического состояния исходной поверхности и экстремальное — экспонированной в CO (рис. 5, [2, 11]).

Твердые растворы экстремальных составов, обладающие наибольшей активностью по отношению к CO (рис. 5), были рекомендованы в качестве первичных преобразователей сенсоров-датчиков на его микропримеси.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. — 300 с.

2. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. — 400 с.

3. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. — М. : Металлургия, 1970. — 107 с.

4. Кировская, И. А. Получение, аттестация и исследование оптических и каталитических свойств полупроводников системы ZnTe – CdSe / И. А. Кировская, М. В. Васина и др. // Динамика систем, механизмов и машин : материалы VII Международ. науч.-техн. конф. В 4 кн. Кн. 3. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2009. — С. 173–178.

5. Сущинский, М. М. Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах / М. М. Сущинский // УФН. — 1988. — Т. 154. Вып. 3. — С. 353–379.

6. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская. — Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1995. — 299 с.

7. Карлсон, Т. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Т. Карлсон. — Л. : Машиностроение, 1981 — 431 с.

8. Васина, М. В. Структура, объемные и поверхностные физико-химические свойства полупроводников многокомпонентной системы ZnTe-CdSe : автореф. дис. ... канд.

хим. наук / М. В. Васина — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2013. — 24 с.

9. Литтл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. — М. : Мир, 1969. — 514 с.

10. Кировская, И. А. Поверхностные явления / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. — 175 с.

11. Кировская, И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2004. — 272 с.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), главный научный сотрудник кафедры химии Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

ВАСИНА Марина Владимировна, старший преподаватель кафедры «Промышленная экология и безопасность» ОмГТУ.

ЮРЬЕВА Алла Владимировна, кандидат химических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

ШАЛАЕВА Марина Евгеньевна, аспирантка кафедры химии ОмГТУ.

ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», декан машиностроительного института ОмГТУ.

МАТЯШ Юрий Иванович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Вагоны и вагонное хозяйство» Омского государственного университета путей сообщения.

КОРНЕЕВ Сергей Александрович, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Сопротивление материалов» ОмГТУ.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 17.12.2013 г.

© И. А. Кировская, М. В. Васина, А. В. Юрьева, М. Е. Шалаева, Е. Н. Еремин, Ю. И. Матяш, С. А. Корнеев

Информация

Гранты 2014 г. на поездки по программе «Академическая мобильность»

Фонд Михаила Прохорова объявляет открытый благотворительный конкурс на финансирование тревел-грантов для обучения, стажировок и участия в научных конференциях и семинарах для студентов, аспирантов и молодых преподавателей (в возрасте до 35 лет) на 2014 год.

Сроки подачи заявок:

с 01.02 по 01.03.2014 г. — на поездки в апреле, мае, июне, июле;

с 01.04 по 01.05.2014 г. — на поездки в августе, сентябре, октябре, ноябре;

с 01.09 по 01.10.2014 г. — на поездки в декабре 2014 г. и январе, феврале 2015 г.;

с 01.11 по 01.12.2014 г. — на поездки в марте, апреле 2015 г.

Общий грантовый фонд конкурса — 13 000 000 рублей.

Максимальная сумма запрашиваемой поддержки — 100 000 рублей.

Постоянно идущий открытый конкурс рассчитан на участников, проживающих и обучающихся на территории Уральского, Сибирского и Дальневосточного федеральных округов, Воронежской, Липецкой, Тамбовской, Рязанской областей, Пермского края, города Тольятти.

Конкурс направлен на выравнивание образовательных возможностей представителей разных слоев общества и различных территорий проживания; конкурс поддерживает молодых исследователей и преподавателей, которые объективно нуждаются в расширении научных и учебных контактов, в знакомстве с современными исследовательскими и образовательными практиками.

Программа финансирует научные стажировки, участие в семинарах и конференциях, а также поездки, предусматривающие работу в архивах, библиотеках и иных информационных центрах в России и за рубежом. Максимальный срок поездки не должен составлять более двух недель.

В конкурсе могут принять участие кандидаты, постоянно проживающие и обучающиеся в регионах действия конкурса, граждане Российской Федерации; имеющие диплом о высшем образовании или билет студента (аспиранта) на момент подачи заявки; имеющие подтверждение от научного руководителя и руководителя вуза о необходимости поездки для продолжения научно-исследовательской работы заявителя (рекомендательные письма и ходатайства).

Размер гранта определяется индивидуально в зависимости от места, академической программы и продолжительности поездки и включает в себя оплату научных стажировок (при наличии калькуляции расходов), проживания, проезда до места назначения и обратно, обязательную медицинскую страховку, а также средства на приобретение научной литературы и копирование архивных документов (в случае обоснованной необходимости).

Заявки на конкурс (в формате Word, все приложения в сканах), оформленные согласно Положению и в указанные сроки подачи заявок, направляются в электронном виде на адрес: academ@prokhorovfund.ru
Информация о конкурсе на сайте Фонда: <http://www.prokhorovfund.ru/projects/contest/153/>

И. А. КИРОВСКАЯ
М. В. ВАСИНА
А. В. ЮРЬЕВА
М. Е. ШАЛАЕВА
Е. Н. ЕРЕМИН
Ю. И. МАТЯШ
С. А. КОРНЕЕВ

Омский государственный
технический университет

Омский государственный
университет путей сообщения

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ ZnTe—CdSe

Выполнены рентгенографические, электронно-микроскопические, КР- и Оже-спектроскопические исследования бинарных соединений ZnTe, CdSe и твердых растворов замещения $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$, полученных методом изотермической диффузии. В результате однозначно доказано образование твердых растворов замещения в системе ZnTe—CdSe при заданных составах, определены кристаллографические характеристики решеток, рентгеновская плотность, средний размер и распределение частиц по размерам, коэффициент полидисперсности, элементный состав компонентов системы. Установлены закономерности в изменении изученных объемных физико-химических свойств с изменением состава, взаимосвязь между этими закономерностями, а также их корреляции с закономерностями изменения ранее изученных поверхностных (кислотно-основных) свойств.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, структура, элементный состав, физико-химические свойства, закономерности.

В данной работе объектами исследований явились бинарные алмазоподобные полупроводники (ZnTe, CdSe) и твердые растворы $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$. Если бинарные полупроводники определенным образом уже проявили себя в современной технике (в опто-, микроэлектронике), благодаря характерным электрическим, оптическим, оптоэлектрическим свойствам [1], то более сложные системы на их основе (твердые растворы) еще таят в себе нереализованные возможности как перспективные материалы и, в том числе, в нано-, сенсорной технике. Эффективность использования этих возможностей зависит от знания технологии получения, объемных и поверхностных физико-химических свойств изучаемых объектов, а также взаимосвязи между ними.

При таком подходе в работе анализируются результаты синтеза и рентгенографических, электронно-микроскопических исследований твердых растворов $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ в сравнении с исходными бинарными компонентами (ZnTe, CdSe).

Экспериментальная часть. Исследуемые объекты представляли собой тонкодисперсные порошки бинарных соединений (ZnTe, CdSe) и их твердых

растворов $(\text{ZnTe})_x(\text{CdSe})_{1-x}$ ($x = 0,12; 0,26; 0,68; 0,75$). Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений (ZnTe, CdSe) в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температуре 1273 К [2]. Режим получения твердых растворов соответствовал специально разработанной программе температурного нагрева. Предварительно навески исходных бинарных соединений, отвечающие заданным мольным соотношениям, подвергали измельчению, механохимической активации. Об образовании твердых растворов судили по результатам рентгенографических, КР-, Оже-спектроскопических исследований.

Рентгенографические исследования осуществляли на дифрактометре D8 в CuK_α -излучении с длиной волны 1,5406 Å, с использованием методики больших угловых съемок [3], при 298 К. По полученным рентгенограммам и соответствующим формулам [3, 4] рассчитывали значения параметров (a, c), объема элементарной ячейки (V_p) кристаллической решетки, межплоскостного расстояния d_{hkl} , рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы, судили об их

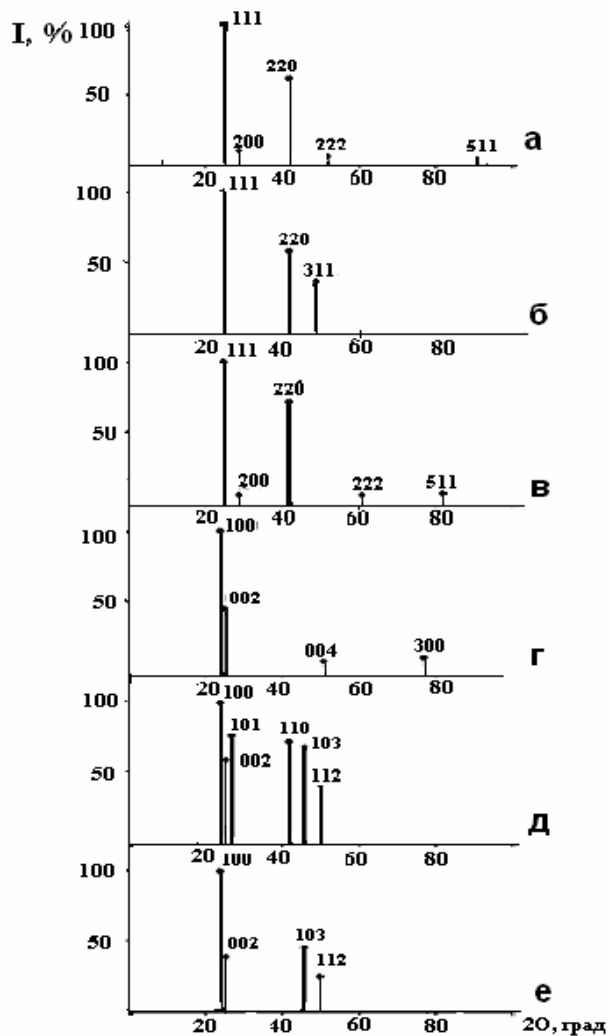


Рис. 1. Штрих-рентгенограммы компонентов системы ZnTe–CdSe, содержащих 0 (а), 25 (б), 32 (в), 74 (г), 88 (д), 100 (е) мол. % CdSe

Таблица 1
Значения параметров (а, с), объема элементарной ячейки (V_p) кристаллической решетки, рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы ZnTe–CdSe

Состав, мол. % ZnTe	а, Å	с, Å	V_p , Å ³	ρ_r , г/см ³
100	6,1028	—	227,2700	5,6900
75	6,0907	—	225,9483	5,6740
68	6,0741	—	224,1050	5,6652
26	4,3101	7,0466	113,3665	5,6561
12	4,3101	7,0138	112,8388	5,6553
0	4,3000	7,0200	112,4099	5,6520

структуре. Рентгенографические исследования были дополнены электронно-микроскопическими, выполненными на сканирующем электронном микроскопе JSM-5700, снабженном безазотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром [5]. КР-спектры (спектры комбинационного рассеяния) регистрировали на Фурье-спектрометре RFC-100, Оже-спектры — на приборе «Шхуна-2» (при энергетическом разрешении анализатора 0,7 %).

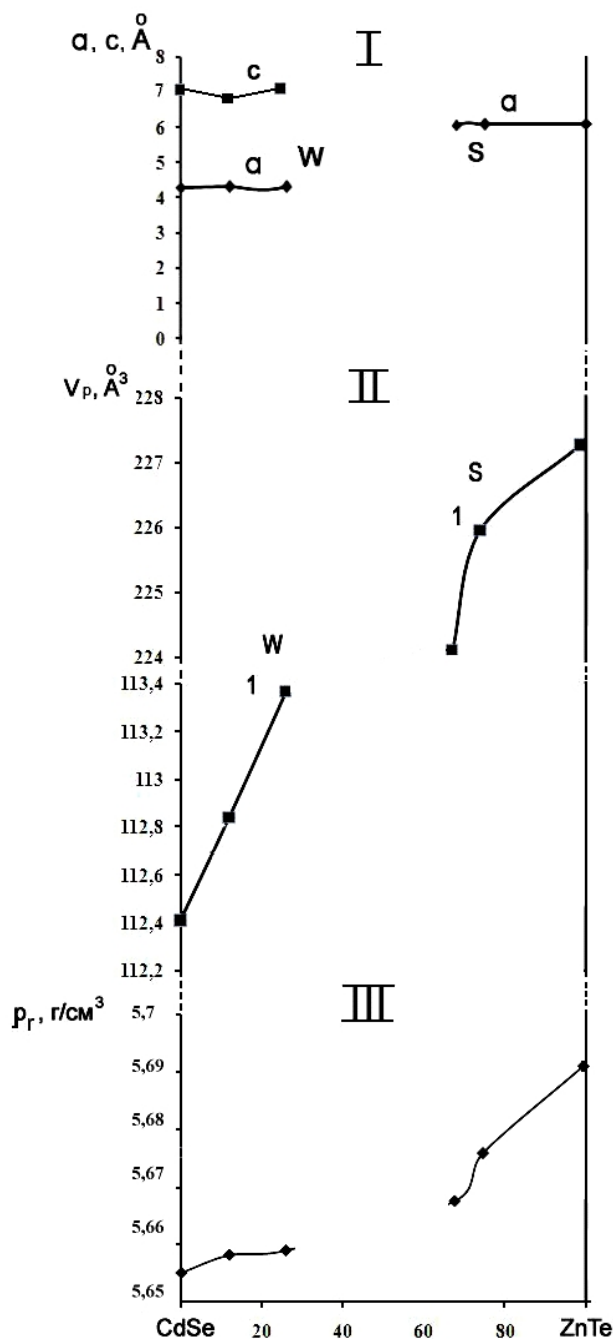


Рис. 2. Зависимости значений параметров (I), объема элементарной ячейки кристаллической решетки (II) и рентгеновской плотности (III) от состава компонентов системы ZnTe–CdSe

Обсуждение результатов.

Рентгенографические исследования. Основные результаты рентгенографических исследований представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Они свидетельствуют об образовании в системе ZnTe–CdSe (при заданных ее составах) твердых растворов замещения.

Так, линии на рентгенограммах сдвинуты относительно линий бинарных компонентов при постоянном их числе [3]; зависимости значений параметров (а, с), объема элементарной ячейки (V_p) кристаллической решетки, межплоскостного расстояния (d_{hkl}), рентгеновской плотности (ρ_r) от состава имеют плавный или линейный характер (табл. 1, рис. 2).

Отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным

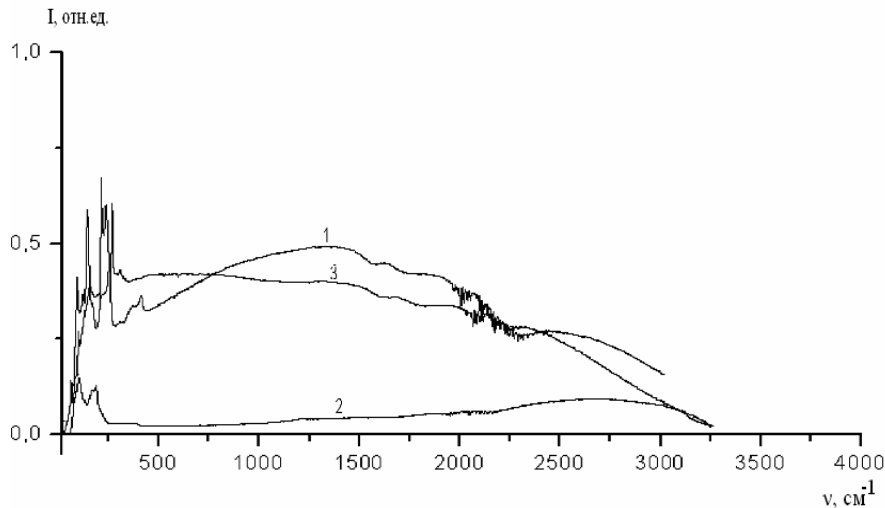


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния в области антистоксовского излучения компонентов системы ZnTe–CdSe, содержащих 0 (1), 74 (2), 100 (3) мол. % CdSe

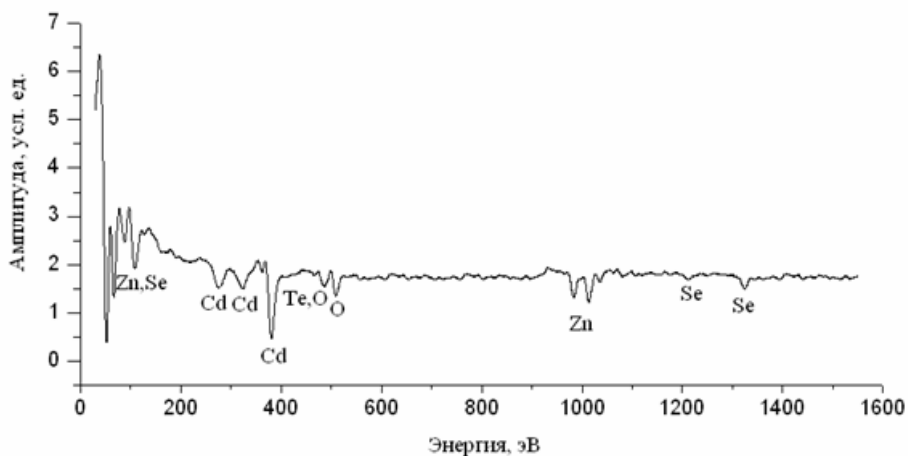


Рис. 4. Оже-спектр твердого раствора системы ZnTe–CdSe, содержащего 74 мол.% CdSe, отреннированного при $T=383$ К, $p=1,33 \cdot 10^{-5}$ Па, $t=2$ ч

компонентам, а также размытости основных линий позволяют говорить о полном завершении процесса синтеза твердых растворов.

В соответствии с положением и распределением по интенсивности основных линий, компоненты системы ZnTe–CdSe имеют либо кубическую структуру сфалерита (при избытке ZnTe), либо гексагональную структуру вюрцита (при избытке CdSe).

КР-спектроскопические исследования. Образование твердых растворов замещения в системе ZnTe–CdSe подтверждают спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры): замещение атомов металлов в узлах кристаллической решетки сопровождается уменьшением частоты колебаний и соответственно интенсивности КР-пииков (рис. 3, [2]).

Оже-спектроскопические исследования. По энергиям и количеству Оже-электронов можно определить химическую природу атомов точно так же, как и по диаграммам характеристического рентгеновского излучения и, таким образом, идентифицировать элементы на поверхности [6]. С помощью Оже-спектров был подтвержден количественный элементный состав поверхности твердого раствора, содержащего 74 мол. % CdSe (рис. 4).

Как видно из рис. 4, в Оже-спектре поверхности исследуемого образца присутствуют четко выраженные

Оже-переходы, характерные для элементных составляющих твердого раствора (Zn, Te, Cd, Se). Каждому элементу соответствуют определенные значения энергии: для Zn — 50, 900–1000 эВ, для Cd — 270–400 эВ, для Se — 1200–1350 эВ, для Te — 400–500 эВ. Речь идет о переходах электронов между соседними орбиталями, т.е. сериях KLL, LMM, MNN, NOO и OOO [7].

Электронно-микроскопические исследования. Структурные аспекты. Основные результаты электронно-микроскопических исследований представлены на рис. 5, 6 и в табл. 2. Они позволили установить распределение каждого бинарного компонента системы ZnTe–CdSe между объемом и поверхностью кристаллических зерен другого компонента, взятого в избытке, определить средний размер частиц, их распределение по размерам, коэффициент полидисперсности, элементный состав твердых растворов и бинарных компонентов.

Так, согласно изображению сканирующей электронной микроскопии (SEM-изображение) в режиме фазового контраста порошка твердого раствора $(\text{ZnTe})_{0,75}(\text{CdSe})_{0,25}$ (рис. 5), на однородном фоне поверхности зерен ZnTe наблюдаются светлые вкрапления зерен CdSe размером менее 5 мкм, которые исчезают в твердом растворе $(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$.

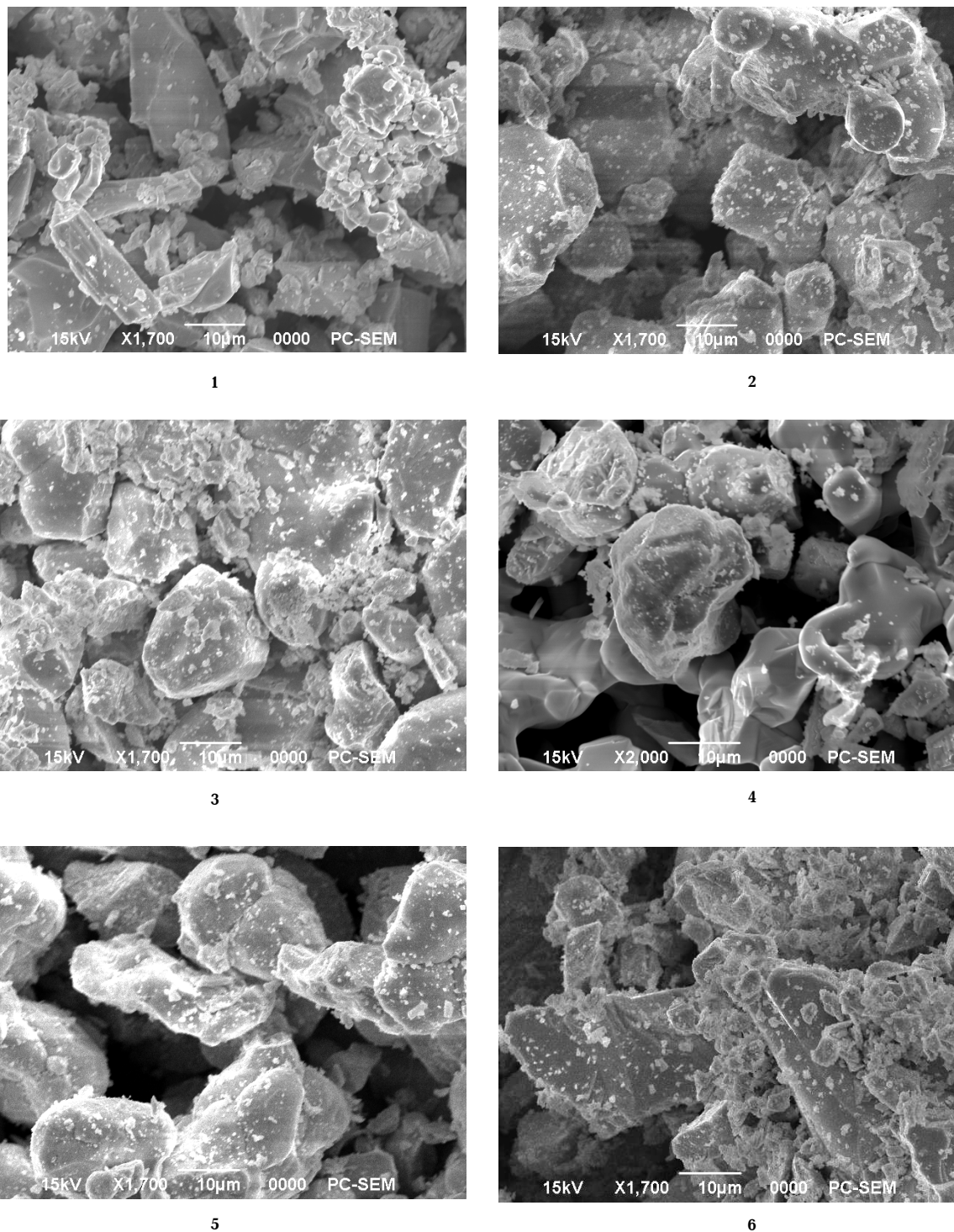


Рис. 5. SEM-изображения порошков CdSe (1), $(\text{ZnTe})_{0,12}(\text{CdSe})_{0,88}$ (2); $(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$ (3); $(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$ (4); $(\text{ZnTe})_{0,75}(\text{CdSe})_{0,25}$ (5); ZnTe (6) в режиме фазового контраста

Результаты дисперсионного анализа

Таблица 2

Молярный состав	Среднечисленный диаметр частиц d_n , мкм в интервале 5 – 60 мкм	Количество частиц среднего размера n в интервале 21 – 31 мкм	Коэффициент полидисперсности K_n	Уточнённый элементный состав
CdSe	19,0	7	0,76	$\text{Cd}_{0,488}\text{Se}_{0,512}$
$(\text{ZnTe})_{0,12}(\text{CdSe})_{0,88}$	14,3	9	0,56	$\text{Zn}_{0,066}\text{Te}_{0,051}\text{Cd}_{0,375}\text{Se}_{0,508}$
$(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$	18,3	7	0,82	$\text{Zn}_{0,123}\text{Te}_{0,0144}\text{Cd}_{0,268}\text{Se}_{0,466}$
$(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$	19,4	8	0,81	$\text{Zn}_{0,334}\text{Te}_{0,349}\text{Cd}_{0,161}\text{Se}_{0,156}$
$(\text{ZnTe})_{0,75}(\text{CdSe})_{0,25}$	17,5	10	0,66	$\text{Zn}_{0,334}\text{Te}_{0,393}\text{Cd}_{0,125}\text{Se}_{0,127}$
ZnTe	38,5	6	0,78	$\text{Zn}_{0,5}\text{CdSe}_{0,5}$

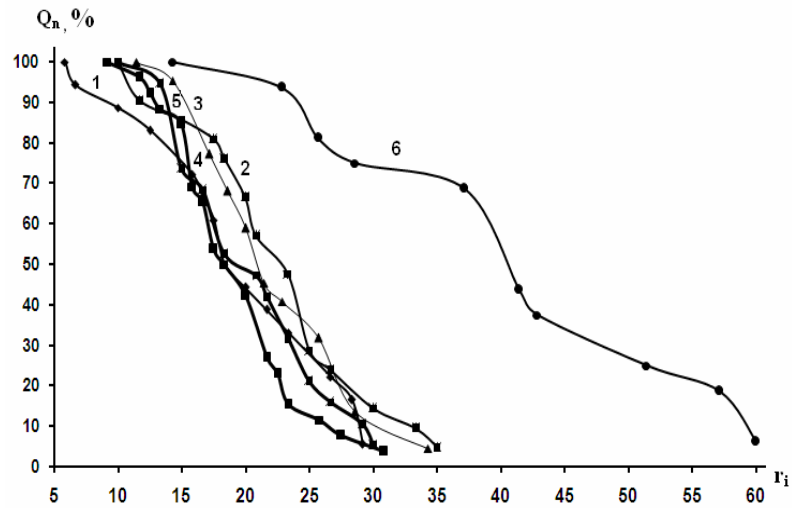


Рис. 6. Распределение частиц по размерам для системы ZnTe–CdSe:
1 — CdSe; 2 — $(\text{ZnTe})_{0,12}(\text{CdSe})_{0,88}$; 3 — $(\text{ZnTe})_{0,26}(\text{CdSe})_{0,74}$;
4 — $(\text{ZnTe})_{0,68}(\text{CdSe})_{0,32}$; 5 — $(\text{ZnTe})_{0,75}(\text{CdSe})_{0,25}$; 6 — ZnTe

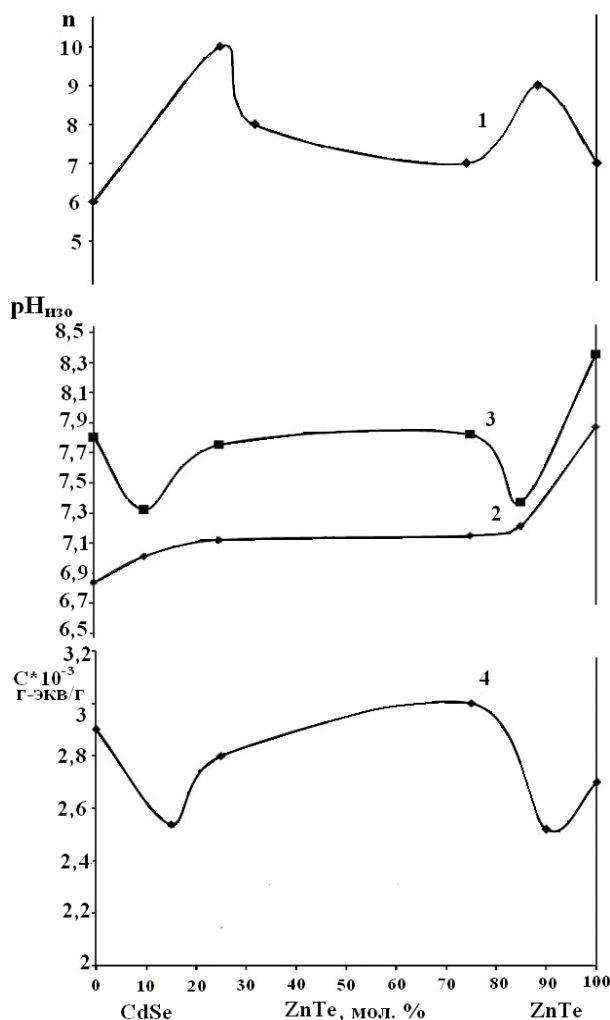


Рис. 7. Зависимости от состава компонентов системы ZnTe–CdSe количества частиц среднего размера (n) в интервале 21–31 мкм (1), рН изоэлектрического состояния поверхности, экспонированной на воздухе (2) и в атмосфере CO (3), общей концентрации кислотных центров (4)

Поверхность зерен при этом становится более гладкой. Аналогичная картина наблюдается и для твердых растворов с избытком CdSe. В бинарном компоненте ZnTe преобладают крупнодисперсные зерна. Увеличение содержания ZnTe в твердых растворах сопровождается увеличением размера их частиц.

Закономерности в изменении свойств компонентов системы ZnTe–CdSe с изменением состава. С изменением состава компонентов системы ZnTe–CdSe наблюдаются определенные закономерности в изменении их объемных и поверхностных свойств, а также взаимосвязь между этими закономерностями, т.е. взаимосвязь между объемными и поверхностными свойствами. Так, отмечаем линейное или плавное изменение параметров (a , c), объема элементарной ячейки (V_p) кристаллической решетки, рентгеновской плотности (ρ_r) (рис. 2); экстремальное изменение числа частиц определенного размера и при этом экстремальное, зеркально отраженное, изменение рН изоэлектрического состояния поверхности (рис. 7, [8]). Последний факт заслуживает особого внимания.

Логично считать, что с увеличением числа частиц определенного размера в компонентах системы возрастает координационная ненасыщенность поверхностных атомов, их роль как активных (Льюисовских) центров и соответственно должна возрастать кислотность поверхности. О справедливости такого заключения свидетельствует на рис. 7 кривая 1, являющаяся зеркальным отражением кривой 3.

На основе установленных закономерностей и корреляций в изменении изученных объемных и поверхностных физико-химических свойств можно сделать заключение о возможности использования твердых растворов экстремальных составов в качестве материалов первичных преобразователей сенсоров-датчиков на угарный газ.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. — 300 с.
2. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. — 400 с.

3. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. — М. : Металлургия, 1970. — 107 с.

4. Смыслов, Е. Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов / Е. Ф. Смыслов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2006. — Т. 72, № 5. — С. 33–35.

5. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2 кн. / Пер. с англ. Дж. Гоудстейн [и др.]. — М. : Мир, 1984. — 303 с.

6. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская. — Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1995. — 299 с.

7. Карлсон, Т. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Т. Карлсон. — Л. : Машиностроение, 1981 — 431 с.

8. Кировская, И. А. Поверхностные явления / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. — 175с.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), главный научный сотрудник кафедры химии Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

ВАСИНА Марина Владимировна, старший преподаватель кафедры «Промышленная экология и безопасность» ОмГТУ.

ЮРЬЕВА Алла Владимировна, кандидат химических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

ШАЛАЕВА Марина Евгеньевна, аспирантка кафедры химии ОмГТУ.

ЕРЕМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение», декан машиностроительного института ОмГТУ.

МАТЯШ Юрий Иванович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры «Вагоны и вагонное хозяйство» Омского государственного университета путей сообщения.

КОРНЕЕВ Сергей Александрович, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Сопротивление материалов» ОмГТУ.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 17.12.2013 г.

© И. А. Кировская, М. В. Васина, А. В. Юрьева, М. Е. Шалаева, Е. Н. Еремин, Ю. И. Матяш, С. А. Корнеев

Информация

Конкурс 2014 на участие в стажировке в Гамбурге для молодых специалистов России

Гамбургская практикантская программа, созданная по инициативе Сената Вольного, Ганзейского города Гамбург и Торговой палаты Гамбурга в 1992 году, нацелена на выпускников вузов с хорошим знанием немецкого языка, уже имеющих первый опыт работы.

Особенно приветствуется участие сотрудников некоммерческого сектора, из областей здравоохранения, окружающей среды, из сферы культуры, а также муниципального управления.

Целью программы является предоставление возможности молодым специалистам и будущим руководителям из России прохождения практики в организациях Гамбурга, развития сотрудничества и укрепления партнерских отношений.

Практика будет проходить со 31 августа по 26 ноября 2014 г.

В программу включены следующие пункты:

- курсы углубленного знания немецкого языка и межкультурного тренинга в Санкт-Петербурге (45 учебных часов);
- две недели тренинга по техникам управления / менеджмента в Гамбурге (сентябрь/октябрь 2014);
- 10 недель практики в Гамбурге (сентябрь — ноябрь 2014);
- оценки программы и заключительный семинар (сентябрь — ноябрь 2014).

Требования к кандидатам: высшее образование, первичный опыт работы, хорошее знание немецкого языка.

Поддача заявок осуществляется в электронном виде до 2 мая 2014 года по адресу:

Arbeit und Leben Hamburg e.V.

Ninja Foik, Projektleitung

Besenbinderhof 60; 20097 Hamburg

Тел. + 49 (0)40-284016-56,

Факс: + 49 (0)40-284016-93

Параллельно организаторы просят отсылать заявки партнеру программы в Санкт-Петербурге: Hanse-Office, Совместное представительство земель Гамбург, Мекленбург Форпоммерн и Шлезвиг-Гольштейн в Северо-Западном регионе РФ.

Наталья Бережкова, руководитель представительства.

191119, Санкт-Петербург, ул. Социалистическая, 14а,

БЦ Овентал, офис 304

Тел.: + 7 (812) 332-71-42

Факс: + 7 (812) 332-71-41

Информация о программе на сайте Представительства Германии в России: <http://www.germania.diplo.de/>