

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.1+541.183:621.315.592.4+
546.681.19

**И. А. КИРОВСКАЯ
И. Ю. КАСАТОВА
А. В. ЮРЬЕВА
В. И. СУРИКОВ
Ю. К. МАШКОВ
В. Ф. СУРОВИКИН
П. Е. НОР
Ю. И. МАТЯШ**

Омский государственный
технический университет

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН, г. Омск

Омский государственный
университет путей сообщения

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CdTe–ZnS

По разработанной технологии впервые получены твердые растворы замещения системы CdTe–ZnS – новые материалы и катализаторы. Изучены химический состав поверхности, кислотно-основные и каталитические свойства порошкообразных и пленочных образцов в реакции восстановления диоксида азота аммиаком. Найден наиболее активный и низкотемпературный катализатор обезвреживания NO₂ состава [CdTe]_{0,04}[ZnS]_{0,96}.

Ключевые слова: технология, твердые растворы, катализаторы, кислотно-основные свойства поверхности, обезвреживание диоксида азота.

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

На рис. 1 приведены рентгенограммы (штрих-диаграммы) компонентов системы CdTe–ZnS.

Относительное положение основных линий на рентгенограммах и распределение их интенсивностей свидетельствуют о том, что CdTe и твердые

растворы имеют структуру сфалерита, а сульфид цинка — структуру вюрцита.

Рассчитанные по формулам, приведенным в [1, 2], значения параметров кристаллической решетки (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы CdTe–ZnS представлены в табл. 1.

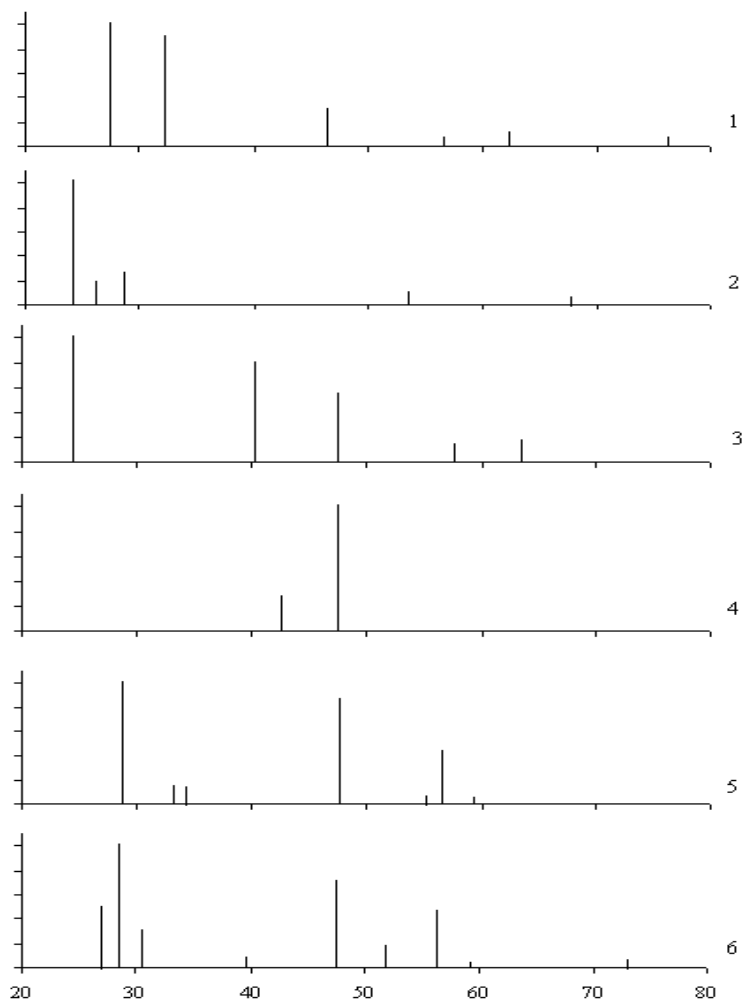


Рис. 1. Штрих-диаграммы компонентов системы CdTe–ZnS
 1 — CdTe; 2 — CdTe_{0,98}ZnS_{0,02}; 3 — CdTe_{0,97}ZnS_{0,03};
 4 — CdTe_{0,04}ZnS_{0,96}; 5 — CdTe_{0,03}ZnS_{0,97}; 6 — ZnS

Таблица 1

Структурные характеристики бинарных соединений
и твердых растворов системы CdTe–ZnS, полученные методом РСА

| Состав | Параметры решеток | | Межплоскостные расстояния, d _{hkl} , Å | | | | Рентгеновская плотность, ρ _r , г/см ³ |
|--|-------------------|------|---|-------|------|------|---|
| | a, Å | c, Å | 111 | 220 | 002 | 004 | |
| CdTe | 6,49 | — | 6,496 | 6,508 | — | — | 5,83 |
| CdTe _{0,98} ZnS _{0,02} | 6,35 | — | 6,358 | 6,422 | — | — | 6,15 |
| CdTe _{0,97} ZnS _{0,03} | 6,33 | — | 6,358 | 6,309 | — | — | 6,17 |
| CdTe _{0,04} ZnS _{0,96} | 5,41 | — | 5,663 | 5,405 | — | — | 4,32 |
| CdTe _{0,03} ZnS _{0,97} | 5,36 | — | 5,344 | 5,360 | — | — | 4,38 |
| ZnS | 3,69 | 6,25 | — | — | 6,25 | 6,26 | 3,77 |

Таблица 2

Значения pH изоэлектрического состояния
поверхности (pH_{изо})
компонентов системы CdTe–ZnS

| Состав | pH _{изо} |
|--|-------------------|
| CdTe | 6,29 |
| CdTe _{0,98} ZnS _{0,02} | 6,30 |
| CdTe _{0,97} ZnS _{0,03} | 6,32 |
| CdTe _{0,04} ZnS _{0,96} | 6,64 |
| CdTe _{0,03} ZnS _{0,97} | 6,65 |
| ZnS | 6,68 |

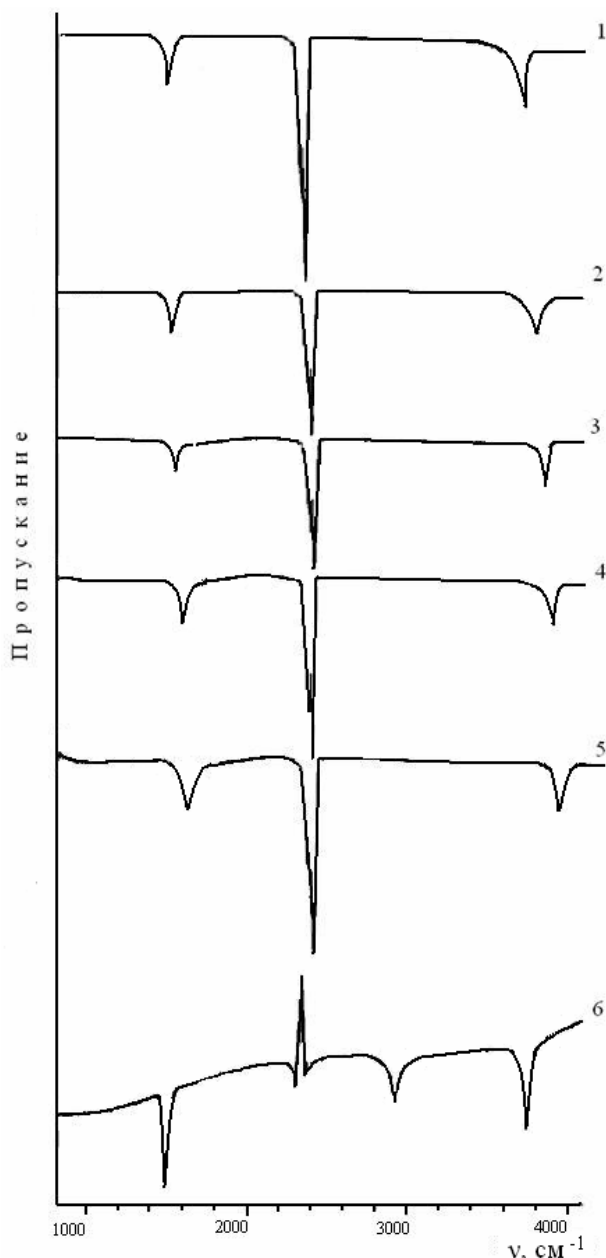


Рис. 2. ИК-спектры поверхности компонентов системы CdTe–ZnS, экспонированных на воздухе:
1 — CdTe; 2 — $(\text{CdTe})_{0,98}(\text{ZnS})_{0,02}$; 3 — $(\text{CdTe})_{0,97}(\text{ZnS})_{0,03}$;
4 — $(\text{CdTe})_{0,96}(\text{ZnS})_{0,04}$; 5 — $(\text{CdTe})_{0,93}(\text{ZnS})_{0,07}$; 6 — ZnS

С изменением состава системы отличаются монотонное изменение параметра решетки (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и экстремальное (через максимум) — рентгеновской плотности (ρ)

Химический состав поверхности

Согласно ИК-спектрам (рис. 2), поверхность бинарных соединений (CdTe, ZnS) и твердых растворов системы CdTe–ZnS, экспонированных на воздухе, содержит преимущественно адсорбированные молекулы воды ($3300-3400$ и $1610-1640$ cm^{-1}), гидроксильные группы, углеродсодержащие соединения ($2300-2400$ cm^{-1}) и продукты окисления поверхностных атомов.

После вакуумной термической обработки (в соответствующих режимах) поверхность освобождается от адсорбированных примесей, в значительной

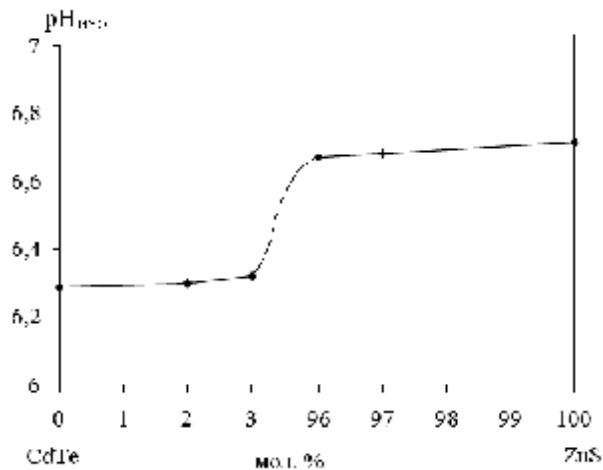


Рис. 3. Зависимость $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхности компонентов системы CdTe–ZnS от состава

степени от оксидной фазы, и ее состав приближается к стехиометрическому [3, 4].

Исследование кислотно-основных свойств

Определение водородного показателя изоэлектрического состояния поверхности ($\text{pH}_{\text{изо}}$)

Согласно данным (табл. 2, рис. 3), значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ исследуемых компонентов системы, экспонированных на воздухе, изменяются в ряду CdTe → $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ → ZnS от 6,29 (для CdTe) до 6,68 (для ZnS) с ростом мольной доли ZnS. Это свидетельствует о слабокислом характере поверхности и преобладании на ней кислотных центров.

Практически плавное изменение $\text{pH}_{\text{изо}}$ с составом (рис. 3) является дополнительным подтверждением образования в системе CdTe–ZnS твердых растворов замещения.

Механохимические исследования

Диспергирование в воде крупнодисперсных порошков бинарных соединений (CdTe, ZnS) и твердых растворов $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ сопровождается подкислением (уменьшение pH) и подщелачиванием (увеличение pH) среды (рис. 4). Подкисление среды согласуется с наличием в ИК-спектрах водных дисперсий образцов полос поглощения ионов TeO_4^- , имеющих, согласно [5, 6], поверхностное происхождение.

Каталитические исследования

После предварительной оценки температурных интервалов индивидуальной и совместной адсорбции газов — участников изучаемой реакции были проведены прямые каталитические исследования, результаты которых представлены в табл. 3.

По результатам каталитических исследований можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее каталитически активным в реакции селективного восстановления оксида азота (IV) аммиаком является твердый раствор $\text{CdTe}_{0,04}\text{ZnS}_{0,96}$. Степень превращения на нем NO_2 — 61 %, (при температуре 323K).

2. С ростом мольной доли ZnS каталитическая активность уменьшается и изменяется в ряду последовательности: $\text{CdTe}_{0,04}\text{ZnS}_{0,96} \rightarrow \text{CdTe}_{0,03}\text{ZnS}_{0,97} \rightarrow \text{ZnS}$.

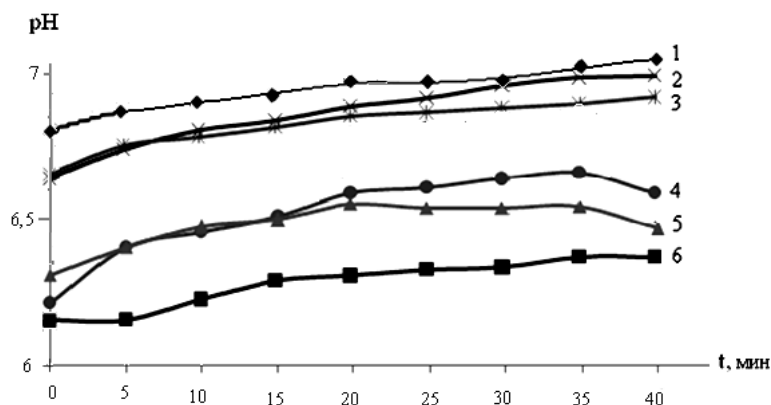


Рис. 4. Кинетические изотермы диспергирования в воде компонентов системы CdTe-ZnS: 1 — ZnS; 2 — $(\text{CdTe})_{0,03}(\text{ZnS})_{0,97}$; 3 — $(\text{CdTe})_{0,04}(\text{ZnS})_{0,96}$; 4 — $(\text{CdTe})_{0,07}(\text{ZnS})_{0,93}$; 5 — $(\text{CdTe})_{0,08}(\text{ZnS})_{0,92}$; 6 — CdTe

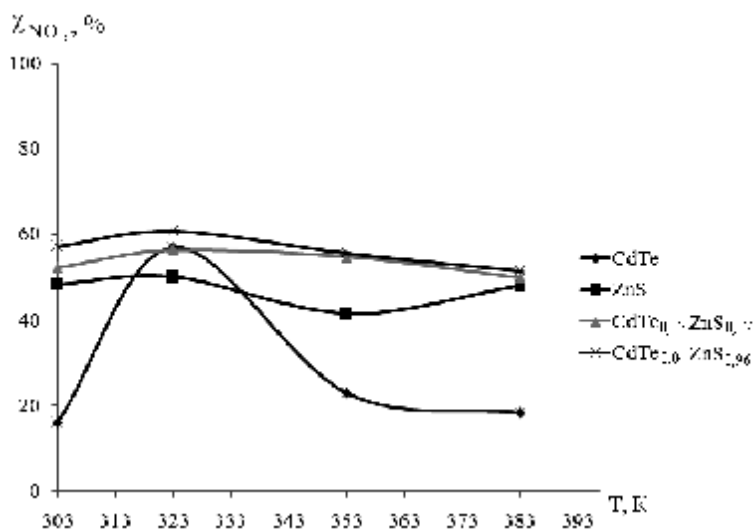


Рис. 5. Температурные зависимости степени превращения NO_2 на порошках и твердых растворах

Таблица 3

Степень конверсии NO_2 на образцах

| Состав | Температура, К | Содержание NO_2 на входе в реактор, мкг | Содержание NO_2 на выходе из реактора, мкг | Степень превращения NO_2 , % |
|---------------------------------------|----------------|--|---|---------------------------------------|
| ZnS | 303 | 40,03 | 20,71 | 48,3 |
| | 323 | 40,03 | 19,64 | 50,1 |
| | 353 | 40,03 | 23,40 | 41,5 |
| | 383 | 40,03 | 20,71 | 48,3 |
| $\text{CdTe}_{0,03}\text{ZnS}_{0,97}$ | 303 | 40,03 | 19,13 | 52,2 |
| | 323 | 40,03 | 17,49 | 56,3 |
| | 353 | 40,03 | 18,09 | 54,8 |
| | 383 | 40,03 | 20,37 | 49,1 |
| $\text{CdTe}_{0,04}\text{ZnS}_{0,96}$ | 303 | 40,03 | 17,13 | 57,2 |
| | 323 | 40,03 | 15,69 | 60,8 |
| | 353 | 40,03 | 17,77 | 55,6 |
| | 383 | 40,03 | 20,61 | 51,5 |
| CdTe | 303 | 11,96 | 10 | 16 |
| | 323 | 11,96 | 7,62 | 57 |
| | 353 | 11,96 | 9,06 | 23 |
| | 383 | 11,96 | 9,78 | 18,4 |

3. Для всех исследуемых компонентов наблюдается скачкообразное изменение степени превращения NO_2 с максимумами при 323 К и 383 К.

Заключение

Разработана технология, получены многокомпонентные полупроводники — твердые растворы замещения $(\text{CdTe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$, перспективные материалы и катализаторы.

Изучены, в сравнении с бинарными полупроводниками (CdTe , ZnS), их объемные (структурные) и поверхностные физико-химические свойства: химический состав поверхности, кислотно-основные и каталитические.

Показана возможность прогнозирования каталитических свойств на основе сведений о кислотно-основных свойствах (как и адсорбционных). Найден активный катализатор состава $\text{CdTe}_{0,04}\text{ZnS}_{0,96}$, позволяющий обезвреживать NO_2 уже при температуре 323 К.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем : монография / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. — 400 с.
2. Кировская, И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ / И. А. Кировская. — Иркутск : Изд-во ИГУ, 1988. — 220 с.
3. Тонкие пленки антимиона индия. — Кишинев : Штиинца, 1989. — 162 с.
4. Кировская, И. А. Поверхностные явления : монография / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. — 174 с.
5. Кировская, И. А. Кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов InSb-CdTe / И. А. Кировская, Е. В. Миронова // Журн. физ. химии. — 2005. — Т. 79. №4. — С. 755–758.

6. Питер, Ю. Основы физики полупроводников / Ю. Питер, Кардона Мануэль. — М. : Физматлит, 2002. — 560 с.

КИРОВСКАЯ Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физической химии Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

КАСАТОВА Ирина Юрьевна, ассистент кафедры физической химии ОмГТУ.

ЮРЬЕВА Алла Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ОмГТУ.

СУРИКОВ Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ОмГТУ.

МАШКОВ Юрий Константинович, доктор технических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физики ОмГТУ.

СУРОВИКИН Виталий Фёдорович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

НОР Полина Евгеньевна, ассистент кафедры физической химии ОмГТУ.

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

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 19.12.2011 г.

© И. А. Кировская, И. Ю. Касатова, А. В. Юрьева, В. И. Суриков, Ю. К. Машков, В. Ф. Суровикин, П. Е. Нор, Ю. И. Матяш

Информация

Гранты на поддержку научных исследований в рамках ФЦП «Кадры» (XIII очередь, мероприятие 1.1, естественные науки)

В рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» проводится открытый конкурс на право заключения государственных контрактов на выполнение научно-исследовательских работ для государственных нужд (XIII очередь, мероприятие 1.1, естественные науки)

Лот 1: Поддержка научных исследований, проводимых коллективами научно-образовательных центров по научному направлению «Химия» в области:

— Неорганическая и координационная химия. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа

Лот 2: Поддержка научных исследований, проводимых коллективами научно-образовательных центров по научному направлению «Химия» в области:

— Органическая и элементоорганическая химия. Нефтехимия. Катализ

Лот 3: Поддержка научных исследований, проводимых коллективами научно-образовательных центров по научному направлению «Химия» в области:

— Физическая химия. Электрохимия. Радиохимия. Химия высоких энергий

Лот 4: Поддержка научных исследований, проводимых коллективами научно-образовательных центров по научному направлению «Химия» в области:

— Высокомолекулярные соединения. Коллоидная химия и поверхностные явления

Заявки принимаются до 25 июня 2012 года.

Информация о конкурсе на сайте ФЦП «Кадры»: <http://fcpr.ru/catalog.aspx?CatalogId=4064>

НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЕНСОРОВ-ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ZnSe—CdTe. АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследованы адсорбционные и электрофизические свойства бинарных и многокомпонентных полупроводников системы ZnSe—CdTe в различных газовых средах. Они направлены на выяснение не только механизмов адсорбционных взаимодействий, но и возможностей создания сенсоров-датчиков на основе изученных полупроводников-адсорбентов. На нанопленочных образцах полупроводников системы ZnSe—CdTe выполнены адсорбционные и электрофизические (измерения поверхностной электропроводности) исследования в различных газовых средах (CO, O₂, CO+O₂). Установлены природа, механизм, закономерности адсорбции, наличие и характер изменения электропроводности в условиях химической адсорбции, аналогии в закономерностях изменения электропроводности и адсорбционных характеристик. Даны практические рекомендации по применению изученных адсорбентов в качестве материалов высокочувствительных и селективных сенсоров-датчиков на микропримеси оксида углерода (II).

Ключевые слова: полупроводники, нанопленки, адсорбция, поверхностная электропроводность, механизм и закономерности, сенсоры-датчики.

Пленки твердых растворов и бинарных соединений ($d = 19 - 730$ нм) получали дискретным термическим напылением в динамическом вакууме ($T_{\text{конд}} = 298$ К, $p = 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) на различные подложки (кварц, электродные площадки пьезокварцевых резонаторов) с последующим отжигом в парах сырьевого материала. Адсорбцию изучали методами пьезокварцевого микровзвешивания и ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО, на Фурье-спектрометре Инфра ЛЮМ ФТ-02) [1, 2]. О зарядовом состоянии поверхности судили по изменению поверхностной электропроводности под действием адсорбатов. Измерения проводили зондовым компенсационным методом по методике, описанной в [1]. В качестве адсорбатов использовали CO, O₂ и их смеси. Условия проведения эксперимента: $T = 298 - 453$ К, $P_{\text{н}} = 3 - 26$ Па.

Основные результаты исследований приведены на рис. 1–6. Температурная зависимость электропроводности пленок в вакууме типична для полупроводников и удовлетворительно описывается экспоненциальным законом (рис. 1). В частности, аналогичные закономерности на ZnSe и CdSe наблюдали в работах [2, 3].

Индивидуальная и совместная адсорбция CO и O₂ приводит к изменению электропроводности адсорбентов (рис. 1). При контакте с поверхностью пленки (ZnSe)_{0,05}(CdTe)_{0,95} кислород выступает в роли акцептора, о чем свидетельствует снижение электропроводности (рис. 1б). При этом происходит отрицательное зарядение поверхности, что приводит к искривлению энергетических зон полупроводника (загиб вверх) в области пространственного заряда (ОПЗ) (рис. 2а). В соответствии с рассматриваемой в [4] схемой механизма адсорбции кислорода отри-

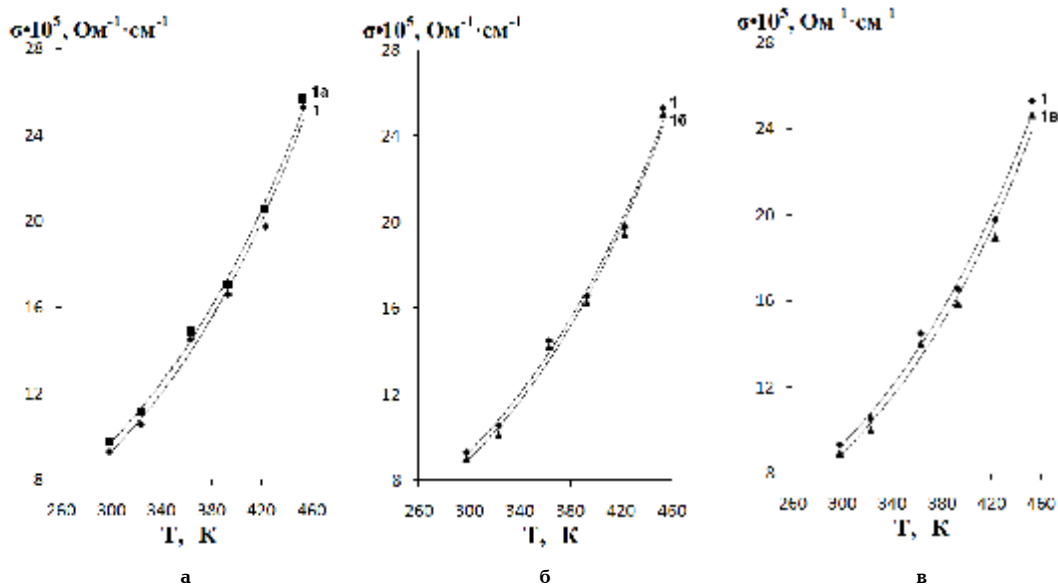


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности нанопленки $(\text{ZnSe})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ в вакууме (1), атмосфере CO (1а), O_2 (1б) и смеси $\text{CO}+2\text{O}_2$ (1в) при $P_{\text{H}}=15$ Па

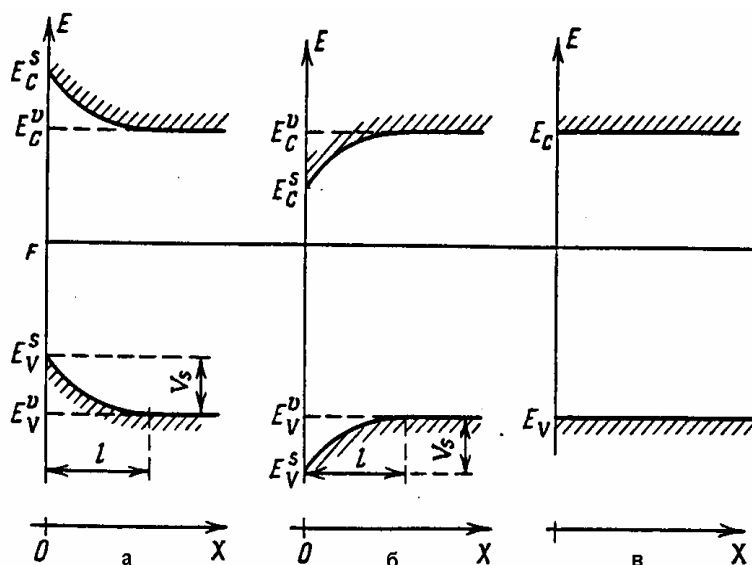


Рис. 2. Схемы энергетического спектра полупроводника с отрицательно (а), положительно (б) заряженной и нейтральной (в) поверхностью [5]

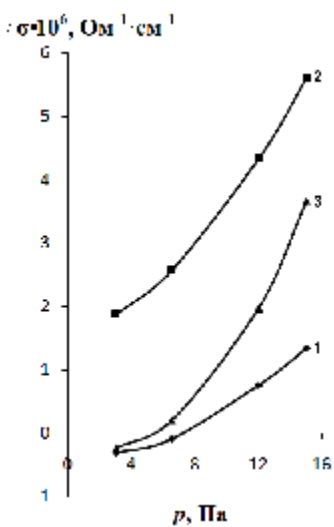


Рис. 3. Зависимости изменения электропроводности нанопленки $(\text{ZnSe})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ под влиянием CO от давления при 298(1), 323 (2) и 363 (3) К

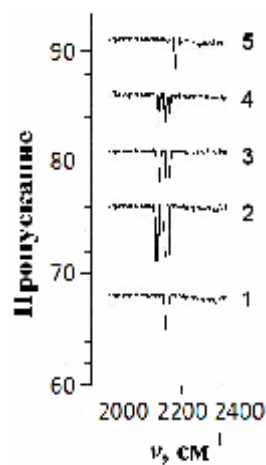


Рис. 4. ИК-спектры МНПВО поверхности компонентов системы $\text{ZnSe}-\text{CdTe}$, содержащих 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 100 (5) мол.% ZnSe , экспонированных в CO при $P_{\text{H}}=15$ Па

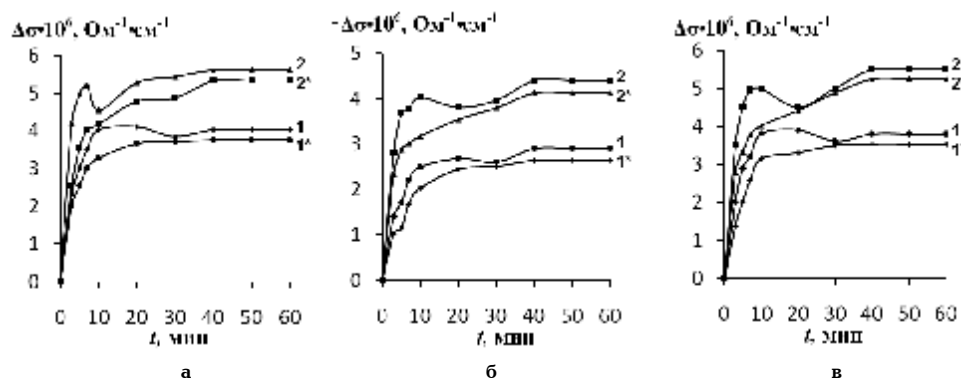


Рис. 5. Кинетические кривые изменения электропроводности нанопленки $(\text{ZnSe})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ под влиянием CO (а), O_2 (б) и смеси $\text{CO}+2\text{O}_2$ (в) ($P=15$ Па, $T=298$ (1, 1'), 323 (2, 2') К) при относительно высокой (1, 2) и низкой (1', 2') концентрации биографических медленных состояний

цательный заряд поверхности обусловлен наличием адсорбированных частиц $\text{O}^{2-}_{(\text{адс})}$ и $\text{O}^{-}_{(\text{адс})}$.

Оксид углерода (II) при адсорбции проявляет двойственную электронную природу, что находит отражение как в снижении (CO — акцептор), так и в увеличении (CO — донор) электропроводности в зависимости от условий проведения эксперимента (рис. 1а, 3). Подобное поведение оксида углерода неоднократно отмечалось в работах, посвященных алмазоподобным полупроводникам (напр. [2–4]).

При воздействии молекул CO логично оперировать понятием результирующего заряда поверхности [5], связанного с преобладанием либо донорных, либо акцепторных адсорбционных форм. Наличие последних на поверхности компонентов системы $\text{ZnSe} - \text{CdTe}$ нами установлено по данным ИК-спектроскопических исследований МНПВО (рис. 4).

В частности, экспонирование твердого раствора состава $(\text{ZnSe})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ в оксиде углерода приводит к появлению в ИК-спектрах МНПВО полос поглощения с частотами валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ в области 2090, 2140 и 2161 см^{-1} , которые могут быть отнесены к образованию карбонильных комплексов линейной структуры [2, 6]. Адсорбционная форма с $\nu_{\text{CO}} = 2161$ см^{-1} ответственна за положительное заряджение поверхности и соответствующий загиб энергетических зон полупроводника вниз в ОПЗ (CO — донор). Адсорбционная форма с $\nu_{\text{CO}} = 2090$ см^{-1} характеризуется акцепторным действием на поверхностную электропроводность вследствие π -дативной связи между d -электронами металла и вакантными π^* -орбиталями молекулы CO , наряду с донорно-акцепторным взаимодействием между заполненными σ -орбиталями молекулы CO и вакантными d -орбиталями поверхностных атомов металла. При этом происходит захват электронов из зоны проводимости и отрицательное заряджение молекулы CO (CO — акцептор) [2]. Что касается карбонильного комплекса с $\nu_{\text{CO}} = 2140$ см^{-1} , близкой к частоте оксида углерода (II) в газовой фазе ($\nu_{\text{CO}} = 2143$ см^{-1}), есть основания полагать, что в силу малой доли π -дативной связи (малое $\Delta\nu_{\text{CO}}$) данный комплекс будет заряжен положительно (CO — донор). С наличием π -дативной связи, вероятно, связано и относительно небольшое увеличение электропроводности адсорбата в области температур и давлений, отвечающих адсорбции CO преимущественно в донорной форме. Отметим, что аналогичное явление наблюдали и в работе [2].

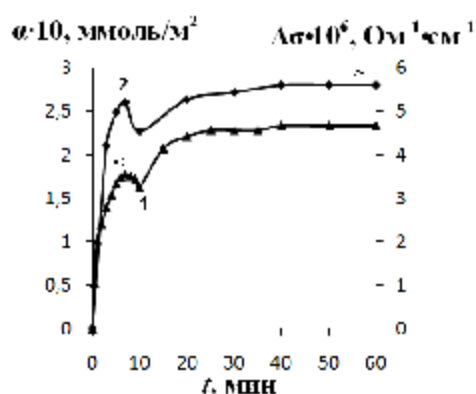


Рис. 6. Кинетические кривые адсорбции $\text{CO}(1)$ и изменения электропроводности в атмосфере $\text{CO}(2)$ на нанопленке $(\text{ZnSe})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ ($P_{\text{н}}=15$ Па, $T=323$ К)

Адсорбция смесей газов $\text{CO}+\text{O}_2$ приводит к снижению электропроводности пленки $(\text{ZnSe})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$ во всем диапазоне исследованных температур и давлений (рис. 1в). Такое поведение смеси газов логично вписывается в схему ударного механизма совместной адсорбции монооксида углерода и кислорода [7, 8]. Известно, что адсорбция смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ на алмазоподобных полупроводниках сопровождается образованием ионов CO_3^- и CO_3^{2-} [7, 8]. Появление данных частиц на поверхности приводит к ее отрицательному заряджению и, соответственно, снижению электропроводности пленки. В данном случае, как и при адсорбции CO , необходимо говорить о результирующем заряде поверхности, поскольку наряду с указанными выше ионами, на поверхности пленки будут присутствовать адсорбированные молекулы CO (донор или акцептор) и O_2 (акцептор). Однако, проявление фактора сверхаддитивности при совместной адсорбции CO и O_2 , а также высокая каталитическая активность компонентов системы $\text{ZnSe} - \text{CdTe}$ [9] позволяют предполагать превращение большей части соадсорбирующихся молекул CO и O_2 в ионы CO_3^- и CO_3^{2-} и, как следствие — акцепторное влияние смеси на электропроводность пленки $(\text{ZnSe})_{0,05}(\text{CdTe})_{0,95}$.

При анализе **кинетических закономерностей заряджения поверхности** под действием адсорбатов установлено: наиболее заметное изменение электропроводности происходит в интервале 0–20 минут (рис. 5), причем в случае предварительной термоваку-

умной обработки при $T \leq 453$ К на кривых $\Delta\sigma = f(t)$ наблюдаются экстремальные эффекты: максимумы при адсорбции СО и минимумы в случае O_2 и смесей данных газов. Положение экстремумов определяется условиями проведения эксперимента. В частности, нами отмечено некоторое «размытие» максимумов и минимумов, а также их смещение в область больших времен при понижении температуры, что находится в соответствии с теоретическим описанием кинетики заряжения поверхности полупроводников [10].

Предварительный отжиг пленок в вакууме при температуре 493 К приводит к исчезновению экстремумов. При этом кинетические кривые $\Delta\sigma = f(t)$ принимают вид монотонных кривых с переходом в область насыщения (рис. 5). Согласно [4, 11], появление экстремальных эффектов на кривых заряжения поверхности полупроводников связано с перезарядкой биографических медленных поверхностных состояний. В работах [1, 4] показано, что на алмазоподобных полупроводниках в роли последних выступают координационно-ненасыщенные атомы и структурные дефекты поверхности типа вакансий. Они же являются активными центрами поверхности полупроводника, ответственными за адсорбцию [4]. Известно, что концентрацию биографических состояний можно изменять, регулируя условия предварительной термообработки образцов [1, 4, 12]. Таким образом, на образцах, отожженных в вакууме при температуре $T \leq 453$ К, концентрация биографических медленных состояний значительна и ход кривых заряжения определяется соотношением скоростей заряжения за счет адсорбции и разрядки в медленных биографических состояниях, что и обуславливает появление экстремумов [4]. Предварительная термовакуумная обработка пленки при температуре 493 К, по-видимому, приводит к значительному снятию биографических состояний. В согласии с [4], в данном случае кинетика образования заряженной формы хемосорбции определяет кинетику заряжения поверхности, что находит отражение в исчезновении экстремумов на кривых $\Delta\sigma = f(t)$ (рис. 5).

При сопоставлении результатов электрофизических и прямых адсорбционных исследований наблюдаются аналогии в закономерностях изменения электропроводности и адсорбционных характеристик в зависимости от условий эксперимента (температура, давление, время).

Отмечаем, наибольшему изменению электропроводности соответствует максимальное значение величины адсорбции, сходный характер кинетических кривых $\Delta\sigma = f(t)$ и $\alpha = f(t)$, а также зависимостей $\Delta\sigma = f(P)$ и $\alpha_T = f(P)$ (рис. 6). Аналогии в адсорбционных и электрофизических закономерностях на пленке указывают на единство происхождения активных центров адсорбции и биографических поверхностных состояний [1, 4], что подтверждает вывод [4] о тесной взаимосвязи атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности алмазоподобных полупроводников.

В результате выполненных исследований было сделано заключение о пригодности полупроводников системы ZnSe – CdTe для дальнейшего применения в качестве материалов селективных сенсоров-датчиков на микропримеси СО. Интересные результаты получены при сопоставлении систем ZnSe – CdTe и ZnSe – GaAs по адсорбционным, электрофизическим характеристикам и закономерностям их изменения [2].

Заключение. В результате выполненных исследований индивидуальной и совместной адсорбции раз-

личных по природе газов (CO , O_2 , $CO + O_2$) на нанопленочных полупроводниках системы ZnSe – CdTe, изменения их поверхностной электропроводности в условиях адсорбции сделаны выводы о природе, механизме, закономерностях адсорбции и заряжения поверхности в зависимости от условий эксперимента и состава адсорбентов, об аналогиях в этих закономерностях. Подтверждено единство происхождения активных центров адсорбции и поверхностных биографических состояний.

Изученные адсорбенты рекомендованы в качестве материалов высокочувствительных и селективных сенсоров-датчиков.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1995. – 304 с.
2. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем : монография / И. А. Кировская. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.
3. Кировская, И. А. Поверхностные явления : монография / И. А. Кировская. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. – 174 с.
4. Кировская, И. А.: Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов / И. А. Кировская. – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1984. – 220 с.
5. Волькенштейн, Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф. Ф. Волькенштейн. – М. : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит, 1987. – 432 с.
6. Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбатов : пер. с англ. / под ред. Р. Уиллиса. – М. : Мир, 1984. – 248 с.
7. Кировская, И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Каталог / И. А. Кировская. – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1988. – 168 с.
8. Кировская, И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы: монография / И. А. Кировская – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2004. – 272 с.
9. Кировская, И. А. Каталитические свойства полупроводников системы ZnSe – CdTe / И. А. Кировская, С. О. Подгорный // Россия молодая : передовые технологии — в промышленность : материалы III Всерос. молодежн. науч.-техн. конф. / ОмГТУ. – Омск, 2010. – Кн. 1. – С. 322–326.
10. Козлов, С. Н. О кинетике заряжения поверхности полупроводника при адсорбции / С. Н. Козлов // Известия вузов. Физика. – 1975. – № 2. – С.116.
11. Киселёв, В. Ф. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселёв, О. В. Крылов. – М. : Наука, 1979. – 236 с.
12. О кинетике хемосорбции и заряжения поверхности полупроводника / А. Е. Бажанова [и др.] // ДАН СССР – 1974. – Т. 217, № 5. – С. 1099–1102.

КИРОВСКАЯ Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физической химии Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

ПОДГОРНЫЙ Станислав Олегович, ассистент кафедры физической химии ОмГТУ.

ЮРЬЕВА Алла Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ОмГТУ.

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

ЕРЁМИН Евгений Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», декан машиностроительного института ОмГТУ.

СУРОВИКИН Виталий Фёдорович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

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

КАСАТОВА Ирина Юрьевна, ассистент кафедры физической химии ОмГТУ.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 19.12.2011 г.

© И. А. Кировская, С. О. Подгорный, А. В. Юрьева, С. А. Корнеев, Е. Н. Ерёмин, В. Ф. Суровикин, Ю. И. Матяш, И. Ю. Касатова

УДК 541.183+541.123.2

**И. А. КИРОВСКАЯ
О. Т. ТИМОШЕНКО
А. В. ЮРЬЕВА
С. А. КОРНЕЕВ
В. Ф. СУРОВИКИН
Ю. И. МАТЯШ
П. Е. НОР
Е. О. КАРПОВА**

Омский государственный
технический университет

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН, г. Омск

Омский государственный
университет путей сообщения

ПОЛУЧЕНИЕ ПО СОЗДАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ АДсорбЕНТОВ

Разработана технология, впервые получены (в форме порошков и пленок) твердые растворы системы InP—CdS. Изучены структура поверхности, объемные и адсорбционные свойства полученных твердых растворов по отношению к угарному газу. Выявлены наиболее активные адсорбенты, предложенные в качестве материалов для сенсоров-датчиков экологического назначения.

Ключевые слова: технология, твердые растворы, адсорбенты, структура поверхности, адсорбционные свойства, сенсоры-датчики.

В связи с интенсивным развитием ряда областей полупроводниковой, в том числе, нано-, сенсорной техники, запросами химических отраслей, ежегодно возрастает интерес к новым полупроводниковым материалам и их поверхности. Здесь, прежде всего, следует назвать технологию и эксплуатацию полупроводниковых приборов, нуждающихся в контроле и защите поверхности, детектирование химических примесей и газовый анализ на полупроводниках, полупроводниковый катализ и фотокатализ.

Данная работа посвящена получению и исследованию структурных и адсорбционных свойств полупроводников практически не изученных систем InV^V—CdS (V: P, As) по отношению к угарному газу (CO) — компоненту окружающей и технологичес-

ких сред, нуждающихся в экологической защите, и каталитических реакций обезвреживания.

Адсорбенты представляли собой порошки и нано-пленки ($D \leq 0,05$ мкм) InP, CdS и твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{CdS})_{1-x}$. Для получения порошков твердых растворов была специально разработана технология, предусматривающая преодоление неизбежных трудностей [1, 2]. Они связаны с сочетанием двух факторов: высокого давления паров фосфида индия в точке плавления (до 60 атм.) и значительной разницы в температурах плавления InP и CdS. По разработанной технологии порошки твердых растворов получали с привлечением механохимической активации и модифицированного метода изотермической диффузии.

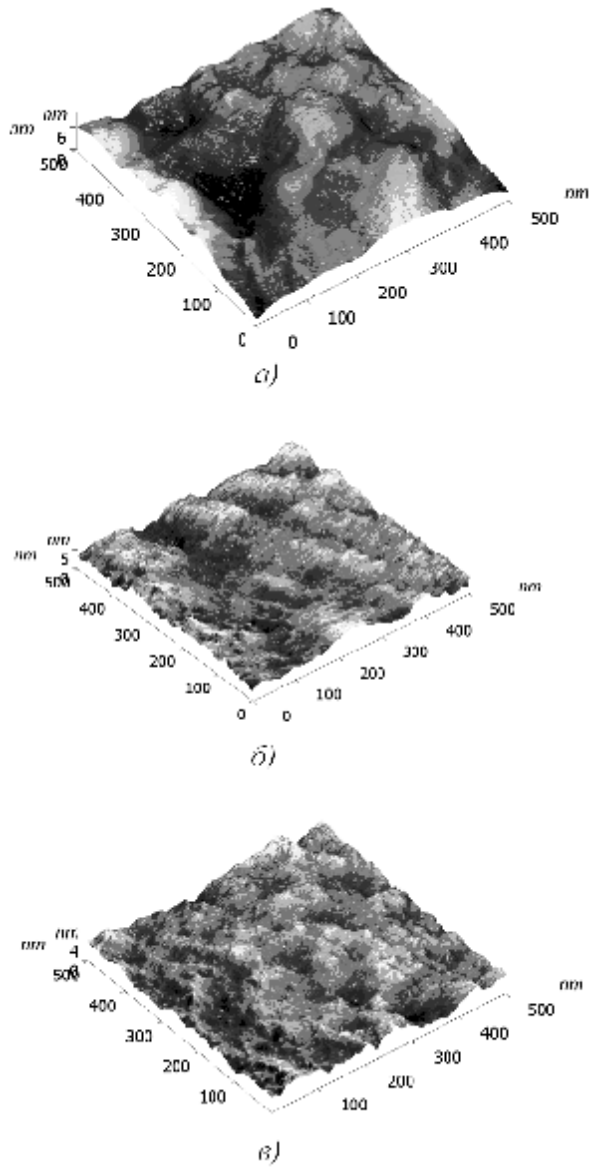


Рис. 1. АСМ изображения поверхности компонентов систем $\text{InB}^{\text{V}}\text{-CdS}$ (B^{V} : P, As): а) InP , б) $(\text{InP})_{0,93}(\text{CdS})_{0,07}$; в) $(\text{InP})_{0,95}(\text{CdS})_{0,05}$

Пленки получали дискретным термическим напылением в динамическом вакууме ($T_{\text{конд.}} = 298 \text{ K}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) на различные подложки (стекло, монокристаллы КВг, электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала в установленных режимах. Толщину пленок (D) определяли интерферометрически, по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [1] и, исходя из условий напыления. Порошки твердых растворов получали модифицированным методом изотермической диффузии бинарных соединений в эвакуированных запаянных кварцевых ампулах. О структуре пленок и порошков, как и о завершении синтеза твердых растворов, судили по результатам рентгенографического анализа. Их использовали также для аттестации полученных твердых растворов, наряду с результатами ИК- и КР-спектроскопических и микроструктурных исследований.

Рентгенографический анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Инфра-

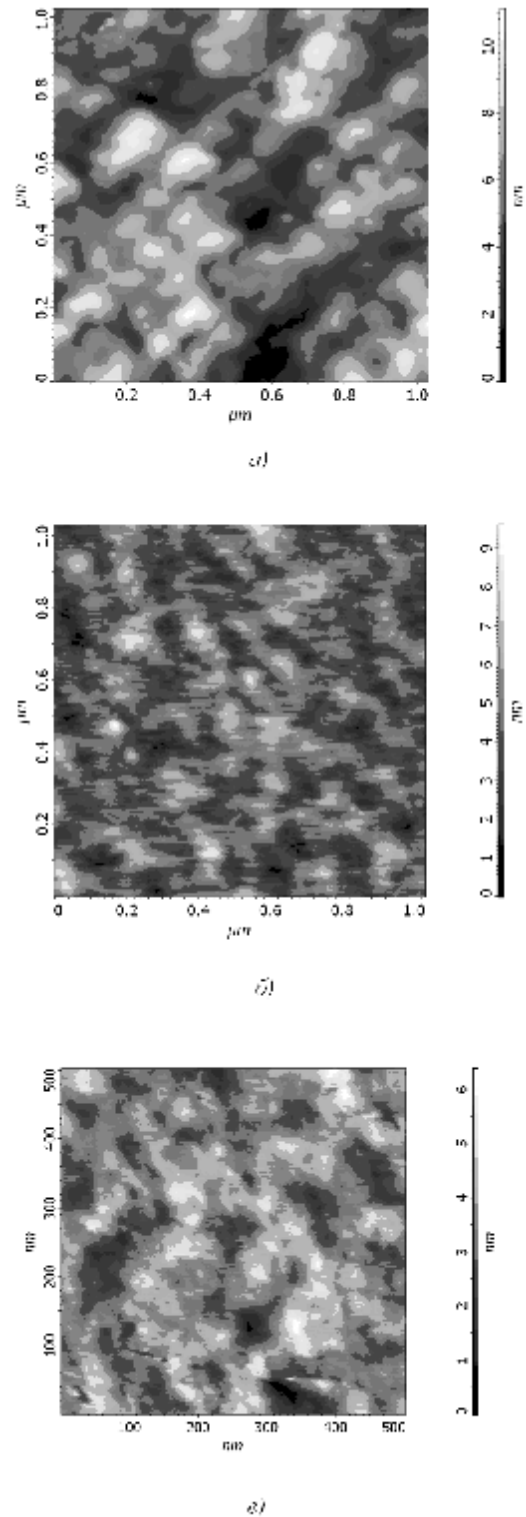


Рис. 2. АСМ изображения в режиме фазового контраста поверхности компонентов систем $\text{InB}^{\text{V}}\text{-CdS}$ (B^{V} : P, As): а) InP , б) $(\text{InP})_{0,93}(\text{CdS})_{0,07}$; в) $(\text{InP})_{0,95}(\text{CdS})_{0,05}$

красные спектры регистрировали на спектрометрах Specord 75 и Инфралюм ФТ-02; спектры комбинационного рассеяния — на Фурье-спектрометре RFS-100 (с разрешением 1 см^{-1}). Они возбуждались излучением лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом ($\lambda = 1064 \text{ нм}$). Микроструктурный анализ проводили с использованием атомно-силового микроскопа Solver PRO (NT-MTD).

Адсорбционные измерения выполняли методами пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность $1,23 \cdot 10^{-11} \text{ г/см}^2\text{Гц}$) и волюмометрическим на

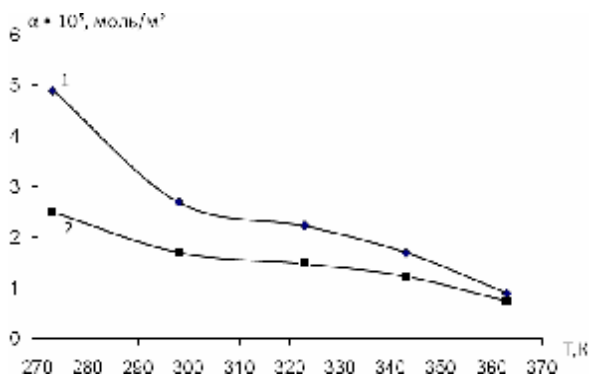


Рис. 3. Изобары адсорбции CO на пленке InAs при $P_{\text{H}}=23$ (1) и 8,3 (2) Па

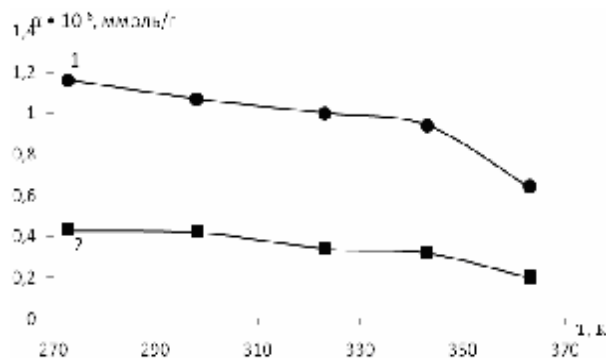


Рис. 4. Изобары адсорбции CO на порошке InAs при $P_{\text{H}}=0,26$ (1) и 0,15 (2) Па

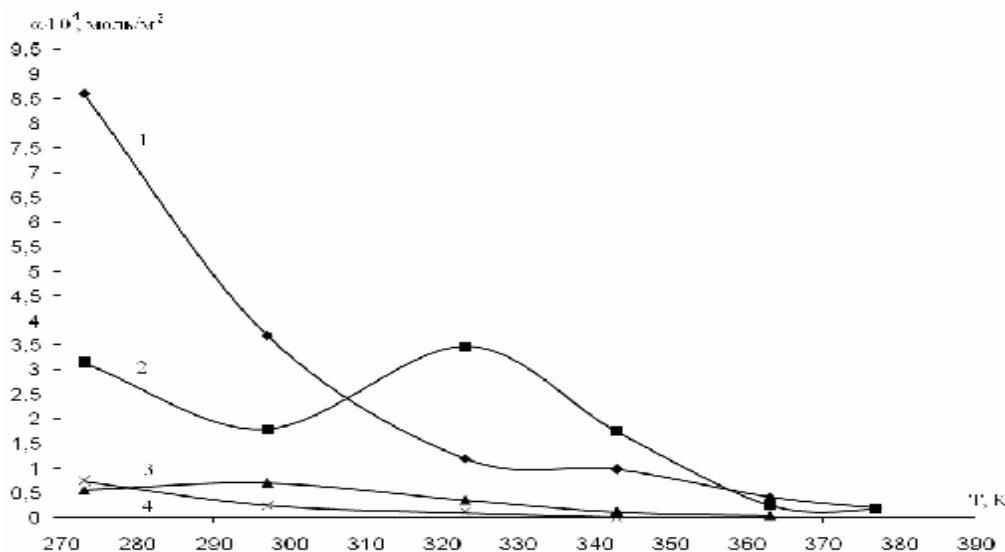


Рис. 5. Изобары адсорбции CO на InP (1), твердых растворах $(\text{InP})_{0,95}(\text{CdS})_{0,05}$ (2), $(\text{InP})_{0,97}(\text{CdS})_{0,03}$ (3) и CdS (4) $P_{\text{H}}=13,02$ Па

статической вакуумной адсорбционной установке, принципиальная схема и описание которой представлены в [3]. Исследования проводили в интервале температур 258–377 К и давлений адсорбатов 0,15–24 Па. Газы адсорбаты получали по известным методам [4].

Результаты исследования структуры поверхности компонентов систем $\text{InB}^{\text{V}}-\text{CdS}$ ($\text{B}^{\text{V}}:\text{P}, \text{As}$) позволяют заключить: пленки всех изученных компонентов имеют поликристаллическую структуру с неоднородным характером распределения кристаллитов. Последние ассоциируются в агломераты, объединяющие зерна размером 10–100 Å. Фрагменты таких исследований отражены на рис. 1, 2.

На рис. 3–5 приведены типичные опытные зависимости адсорбции.

Полученные типичные опытные зависимости адсорбции $\alpha_{\text{p}}=f(p)$, $\alpha_{\text{T}}=f(p)$, $\alpha_{\text{T}}=f(t)$ свидетельствуют о ее преимущественно химической природе при температуре выше 297 К. Преимущественно химическую природу адсорбции газов в указанных температурных условиях подтверждают результаты анализа равновесных и кинетических изотерм, расчетов энергии активации и теплоты адсорбции.

Величины адсорбции оксида углерода (II) имеют порядок 10^{-4} – 10^{-5} моль/м² (для пленок) и 10^{-6} ммоль/г (для порошков). Сопоставление результатов адсорбции на пленках и порошках находится в согласии с

полученными ранее данными для полупроводников такого типа: аналогичный ход изобар, более высокая адсорбционная активность пленок [5].

Обращает на себя внимание наличие на температурной зависимости адсорбции максимума на твердом растворе состава $(\text{InP})_{0,95}(\text{CdS})_{0,05}$, что может свидетельствовать о проявлении химически активированной адсорбции, которая, начиная с 323 К, переходит в обратимую. Если расположить компоненты систем $\text{InB}^{\text{V}}-\text{CdS}$ в порядке убывания адсорбционной чувствительности к оксиду углерода во всем изученном интервале температур и давлений, то получается следующая последовательность: $(\text{InP})_{0,95}(\text{CdS})_{0,05} > \text{InP} > (\text{InP})_{0,97}(\text{CdS})_{0,03} > \text{CdS} > \text{InAs}$. Предметом дальнейших исследований авторов являются адсорбционные свойства уже полученных и аттестованных твердых растворов системы $\text{InAs}-\text{CdS}$. Это позволит, с одной стороны, дополнить сведения о новой, практически не изученной системе, с другой — оценить влияние бинарных (InB^{V}) и атомарных (B^{V}) компонентов твердых растворов на их адсорбционные свойства.

Заключение

По специально разработанной технологии получены и аттестованы твердые растворы $(\text{InP})_{\text{x}}(\text{CdS})_{1-\text{x}}$. Изучены их структурные (объемные и поверхност-

ные) свойства: адсорбция угарного газа — оксида углерода (II). Установлен механизм адсорбции, найдены наиболее активные адсорбенты, предложенные в качестве материалов для сенсоров-датчиков на микропримеси угарного газа.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Поверхностные явления : монография / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. — 174 с.
2. Тонкие пленки антимоноида индия. Получение, свойства, применение / Под ред. В. А. Касьяна, П. И. Кетруша, Ю. А. Никольского, Ф. И. Пасечника. — Кишинев : Штиинца, 1989. — 162 с.
3. Кировская, И. А. Адсорбционные процессы / И. А. Кировская — Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1995. — 304 с.
4. Раппопорт, Ф. М. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф. М. Раппопорт, А. А. Ильинская. — М. : Госхимиздат, 1963. — 419 с.
5. Кировская, И. А. Кислотно-основное состояние и адсорбционная активность (по отношению к NH_3) поверхности бинарных компонентов системы InP-CdS / И. А. Кировская, О. Т. Тимошенко // ДАН ВШ РФ — 2006. — № 1(6). — С. 69–73.

КИРОВСКАЯ Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), профессор кафедры физической химии Омского государственного технического университета (ОмГТУ).

ТИМОШЕНКО Оксана Тарасовна, кандидат химических наук, заведующая кафедрой физической химии ОмГТУ.

ЮРЬЕВА Алла Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ОмГТУ.

КОРНЕЕВ Сергей Александрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Сопротивление материалов».

СУРОВИКИН Виталий Фёдорович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

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

НОР Полина Евгеньевна, ассистент кафедры физической химии ОмГТУ.

КАРПОВА Елена Олеговна, ассистент кафедры физической химии ОмГТУ.

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 19.12.2011 г.

© И. А. Кировская, О. Т. Тимошенко, А. В. Юрьева, С. А. Корнеев, В. Ф. Суворикин, Ю. И. Матяш, П. Е. Нор, Е. О. Карпова

Информация

Гранты (стипендии) для написания кандидатской диссертации

Фонд Эрнста Шеринга (Ernst Schering Foundation, Германия) предоставляет стипендии для выполнения диссертационных исследований (аспирантская стипендия) по биологии, химии, медицине и в междисциплинарных областях — в биохимии и биоинформатике.

Претендент на получение стипендии должен иметь диплом с отличной успеваемостью; с момента окончания вуза должно пройти не более двух лет. В рамках программы финансируются фундаментальные исследования в указанных дисциплинах. Особенность стипендиальной программы состоит в том, что фонд финансирует диссертационные исследования в любой стране мира.

Стипендия назначается на два года, в исключительных случаях срок получения стипендии может быть продлен на год. Ежемесячный размер стипендии в 2011 году составлял 1300 евро. Дополнительно финансируются транспортные расходы и участие в научных конференциях.

Перечень документов, необходимых для участия в программе, опубликован на сайте фонда.

Крайние сроки подачи документов — 30 апреля и 31 октября (учитывается дата почтового штемпеля).

Все документы следует отправлять по адресу:

Schering Stiftung Dr. Carsten Klein Unter den Linden 32-34 10117 Berlin

Заявки, присланные по электронной почте, не рассматриваются.

Подробная информация опубликована на сайте фонда.

Источник: http://www.rsci.ru/grants/grant_news/284/231882.php (дата обращения: 10.04.2012)