

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 541.183+541.123.2+546.681.19

И. А. КИРОВСКАЯ
Л. В. НОВГОРОДЦЕВА
С. Н. ПОГОДИН
Е. Н. ЕРЕМИН
С. А. КОРНЕЕВ
Ю. А. МАТЯШ

Омский государственный
технический университет
Омский государственный
университет путей сообщения

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ — ПЕРВИЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СЕНСОРОВ- ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ GaSb, ZnTe

По разработанной методике выполнены механохимические исследования систем «реакционная среда (H_2O , изо- C_3H_7OH) — диспергируемый полупроводник системы GaSb-ZnTe». Обнаружены повышенная активность свежеобразованной поверхности; ряд промежуточных соединений, возникающих на частично гидратированной реальной поверхности полупроводников и в условиях адсорбции воды, адсорбции и каталитического разложения изопропилового спирта. Установлены обогащение свежеобразованной поверхности координационно-ненасыщенными атомами и их определяющая роль как активных центров при адсорбции молекул типа H_2O , изо- C_3H_7OH . Даны практические рекомендации по использованию твердого раствора $(GaSb)_x(ZnTe)_{1-x}$ с избыточным содержанием GaSb в полупроводниковом газовом анализе.

Ключевые слова: полупроводники, твердые растворы, механохимия, ИК-спектры, свежеобразованная поверхность, активные центры.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 4.2543.2014/К.

Как известно, в механохимии измельчение расматривают не только как процесс увеличения поверхности, но и как процесс возникновения дефектов в кристаллах, увеличения поверхностной энергии и, соответственно, значительного повышения химической активности поверхностных аморфизированных слоев. В этом смысле об измельчении следует говорить и как о химическом процессе. Логично ожидать, что и молекулы жидких сред, адсорбированных на твердых частицах, будут диссоциировать в процессе измельчения. Продукты диссоциации в момент своего возникновения, обладая высокой активностью, могут образовывать прочные соединения с частицами твердых тел, находящимися в поверхностных слоях. Не исключено также их проникновение в объем по дефектам структуры.

Отмечая наметившиеся на основе многочисленных исследований [1, 2] возможности использования бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников в нанотехнике, следует обратить внимание на такой аспект, как *приготовление и исследование свежесформированной поверхности алмазоподобных полупроводников* в различных реакционных средах. Здесь привлекают возможности более четкого выявления природы активных центров, промежуточных соединений, механохимической активации поверхности.

Такие работы выполняли по специально разработанной методике: поликристаллы полупроводников диспергировали в выбранной среде (воде, изопропиловом спирте) до установления постоянного значения pH. Параллельно проводили ИК-спектроскопические исследования суспензий систем «среда — диспергируемый полупроводник» [3, 4]: снимали ИК-спектры многократного нарушения полного внутреннего отражения (ИКС МНПВО) на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-02, в области волновых чисел 800–8000 см⁻¹, при комнатной температуре.

По полученным результатам строили кинетические изотермы изменения pH среды в процессе диспергирования полупроводников системы GaSb-ZnTe, по которым можно предварительно оценить поведение свежесформированной поверхности, и ИК-спектры МНПВО, позволяющие более детально описать поведение свежесформированной поверхности (по сравнению с экспонированной на воздухе), раскрыть его механизм.

На основе количественного сопоставления интенсивностей ИК-полос 1705 и 1650 см⁻¹, отвечающих соответственно деформационным колебаниям OH-групп изопропилового спирта и деформационным колебаниям OH-групп воды, образующейся при разложении изопропилового спирта, судили также о каталитическом превращении изо-C₃H₇OH и относительной каталитической активности исследуемых полупроводников. Такая возможность вытекает из механизма каталитического разложения изопропилового спирта на алмазоподобных полупроводниках при комнатной температуре, включающего стадии дегидрирования и дегидратации (с отщеплением воды) [3, 5]. Соответственно, в ИК-спектрах систем «изо-C₃H₇OH — диспергируемый полупроводник» в сравнении с ИК-спектром изопропилового спирта должно наблюдаться уменьшение интенсивности полосы 1705 см⁻¹, отвечающей деформационным колебаниям OH-групп изо-C₃H₇OH, и появление с нарастающей интенсивностью полосы 1650 см⁻¹, отвечающей деформационным колебаниям OH-групп образующейся воды.

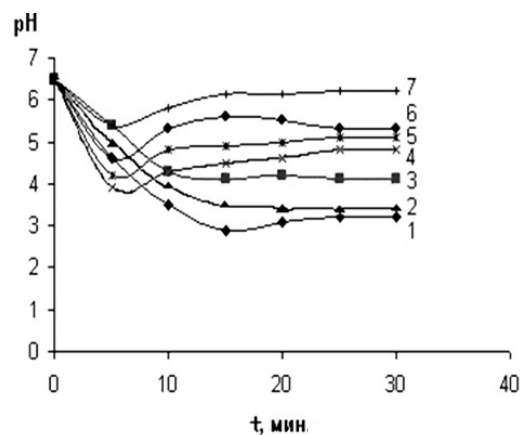
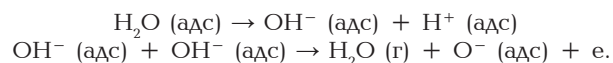


Рис. 1. Кинетические изотермы диспергирования в воде поликристаллов GaSb (1), (GaSb)_{0,90}(ZnTe)_{0,10} (2), (GaSb)_{0,95}(ZnTe)_{0,05} (3), (GaSb)_{0,15}(ZnTe)_{0,85} (4), (GaSb)_{0,10}(ZnTe)_{0,90} (5), (GaSb)_{0,05}(ZnTe)_{0,95} (6), ZnTe (7)

Объекты исследований представляли собой поликристаллы GaSb, ZnTe и их твердых растворов (GaSb)_x(ZnTe)_{1-x} (x = 5, 10, 15, 90, 95 мол. %), экспонированные на воздухе и подвергаемые затем диспергированию в реакционных средах (воде, изопропиловом спирте). Твердые растворы получали методом изотермической диффузии бинарных соединений в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температуре 1337 К [4]. Они были аттестованы по результатам рентгенографического анализа [6, 7], осуществляемого на дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_{αβ} — излучение; λ = 1,54056 Å, T = 295 К) и косвенно — по результатам исследований электропроводности и кислотно-основных свойств [4, 8].

При диспергировании в воде поликристаллов GaSb, ZnTe и твердых растворов (GaSb)_x(ZnTe)_{1-x} наблюдается преимущественное подкисление среды — уменьшение pH (рис. 1 и [4]).

Такое явление можно объяснить, опираясь на ИК-спектры (рис. 2) и высказанные ранее [3, 9] соображения. А именно, при диспергировании GaSb, (GaSb)_x(ZnTe)_{1-x}, ZnTe возможно образование ионов SbO₄³⁻, TeO₄²⁻, имеющих, согласно [3, 9], поверхностное происхождение: химически адсорбированные молекулы воды (на их присутствие указывают ИК-спектры, (рис. 2)) десорбируются по схеме:



Частицы H⁺ и O⁻ взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами Sb и Te, находящимися на вновь созданной поверхности, с образованием кислот H₃SbO₄, H₂TeO₄, которые в процессе механохимического воздействия переходят в раствор. Незначительное увеличение pH среды в конце механохимического воздействия на диспергируемые образцы можно связать с гидролизом ионов SbO₄³⁻, TeO₄²⁻, являющихся остатками слабых кислот.

Диспергирование полупроводников системы GaSb-ZnTe в изопропиловом спирте сопровождается, как и в [1, 3, 9], образованием молекулярных связей изопропилового спирта с координационно-ненасыщенными атомами, роль которых наиболее заметно проявилась на свежесформированной поверхности: в обнаруживаемых в ИК-спектрах фрагментах поверхностных соединений (SbO₄³⁻, TeO₄²⁻) (рис. 3).

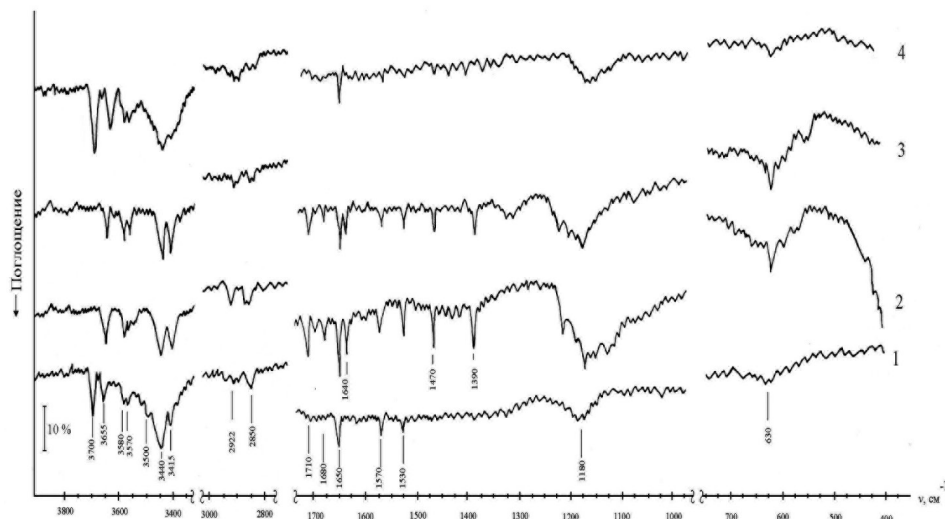


Рис. 2. ИК-спектры исходных поверхностей бинарных компонентов и твердых растворов системы GaSb – ZnTe: GaSb (1); ZnTe (2); $(\text{ZnTe})_{0,85}(\text{GaSb})_{0,15}$ (3); $(\text{ZnTe})_{0,05}(\text{GaSb})_{0,95}$ (4)

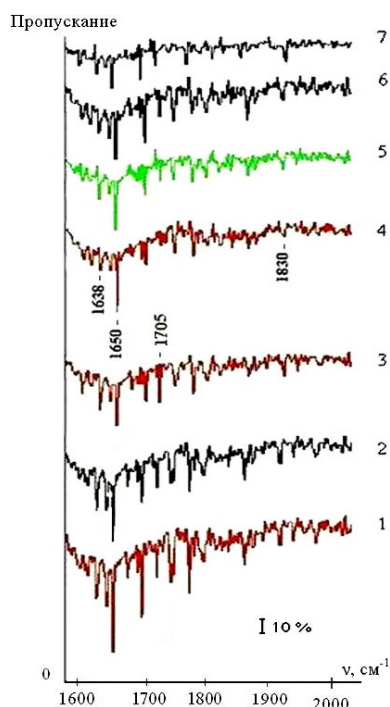


Рис. 3. ИК-спектры МНПВО суспензий «изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — диспергируемый полупроводник системы GaSb – ZnTe» при содержании ZnTe, равном 0,05 (1); 0,1 (2); 0 (3); 0,85 (4); 0,90 (5); 0,95 (6); 1,0 (7) моль

При этом координационный механизм химической адсорбции изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ предшествует многостадийной реакции его разложения, при которой активация и последующий разрыв определенных связей в исходных молекулах будут определять селективность [5, 9].

Высказанные соображения подтверждают результаты сравнительного анализа ИК-спектров чистого изопропилового спирта, после 30-минутного его контакта с поликристаллами полупроводников и после диспергирования в нем этих поликристаллов с учетом их состава и времени диспергирования (рис. 3).

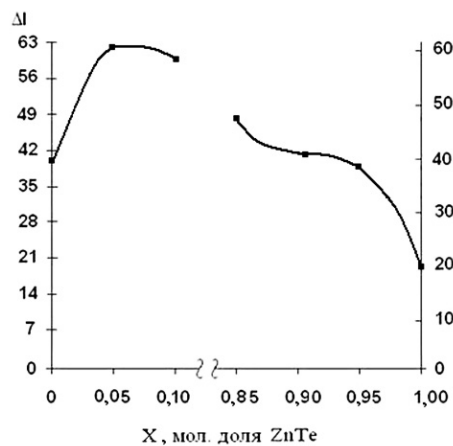


Рис. 4. Зависимость изменения интенсивности полосы ИК-пропускания $\nu = 1650 \text{ см}^{-1}$ от состава диспергируемых в изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ полупроводников системы GaSb-ZnTe

Отсутствие во втором случае полос поглощения SbO_4^{3-} , TeO_4^{2-} , MeOH , Ga^{3+} , Zn^{2+} свидетельствует о ничтожно малой растворимости образцов исследуемых полупроводников в изопропиловом спирте. При диспергировании же их в этой же среде (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) в ИК-спектрах систем «изопропиловый спирт — диспергируемый полупроводник» появляется новая полоса поглощения с максимумом при 1650 см^{-1} , отвечающая деформационным колебаниям ОН-групп образующейся в результате дегидратации изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ воды (δ_{OH}) [9], и одновременно уменьшается интенсивность поглощения в области $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям ОН-групп изопропилового спирта. Протекание реакции дегидратации подтверждает также наличие в ИК-спектрах названных систем полос поглощения 1638 и 1830 см^{-1} , соответствующих колебаниям групп R-CH-CH_3 молекул пропилена (продукта дегидратации).

Неодинаковая интенсивность в ИК-спектрах полосы поглощения деформационных колебаний воды (1650 см^{-1}), образующейся в результате дегидратации изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, позволяет говорить о неодинаковой относительной каталитической активности

Зависимости изменения интенсивности полос ИК-пропускания от времени диспергирования твердого раствора $(\text{GaSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$ в изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

τ , с	ΔI , % ($\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$)	ΔI , % ($\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$)	ΔI , %	
			$\nu = 1638 \text{ cm}^{-1}$	$\nu = 1830 \text{ cm}^{-1}$
1 мин	55	30	8	4
2 мин	60	20	12	10
3 мин	63	10	24	14

Таблица 2

Зависимости изменения интенсивности полос ИК-пропускания от состава диспергируемых в изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ компонентов системы GaSb-ZnTe при времени диспергирования 3 мин

Компонент системы	ΔI , % ($\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$)	ΔI , % ($\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$)	ΔI , %	
			$\nu = 1638 \text{ cm}^{-1}$	$\nu = 1830 \text{ cm}^{-1}$
ZnTe	20	30	8	4
$(\text{GaSb})_{0,05}(\text{ZnTe})_{0,95}$	37	22	12	8
$(\text{GaSb})_{0,10}(\text{ZnTe})_{0,90}$	40	20	12	10
$(\text{GaSb})_{0,15}(\text{ZnTe})_{0,85}$	46	16	14	12
$(\text{GaSb})_{0,90}(\text{ZnTe})_{0,10}$	60	12	22	12
$(\text{GaSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$	63	10	24	14
GaSb	40	12	20	12

полупроводников системы GaSb-ZnTe и, соответственно, о неодинаковой силе и концентрации кислотных центров [8], ответственных за каталитическую реакцию, протекающую в рассматриваемом случае по кислотно-основному механизму [5]. По интенсивности полосы 1650 cm^{-1} и, соответственно, по относительной каталитической активности полупроводники системы располагаются в последовательности (рис. 4): $\text{ZnTe} < (\text{GaSb})_{0,05}(\text{ZnTe})_{0,95} < (\text{GaSb})_{0,10}(\text{ZnTe})_{0,90} < (\text{GaSb})_{0,15}(\text{ZnTe})_{0,85} < \text{GaSb} < (\text{GaSb})_{0,90}(\text{ZnTe})_{0,10} < (\text{GaSb})_{0,95}(\text{ZnTe})_{0,05}$. То есть относительная каталитическая активность возрастает при переходе от ZnTe к твердым растворам с наибольшим содержанием GaSb (табл. 1, 2).

Твердый раствор с избыточным содержанием антимоноида галлия предложен в качестве материала для сенсоров-датчиков на микропримеси паров изопропилового спирта и активного, селективного катализатора его дегидратации.

Заключение. В результате выполненных механико-химических исследований полупроводников системы GaSb-ZnTe

— обнаружена повышенная активность свежесформированной поверхности;

— зафиксирован ряд промежуточных соединений, возникающих на частично гидратированной реальной поверхности полупроводников и в условиях адсорбции воды, адсорбции и каталитического разложения изопропилового спирта;

— установлены явное присутствие на свежесформированной поверхности вакансий металлоидов, обогащение ее координационно-ненасыщенными атомами, предпочтительно выступающими в роли

активных центров при адсорбции молекул типа H_2O , изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (рис. 2, 3).

Даны практические рекомендации по использованию твердого раствора системы GaSb-ZnTe с избытком GaSb в полупроводниковом газовом анализе и полупроводниковом катализе.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2012. — 416 с.
2. Кировская, И. А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников / И. А. Кировская. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2015. — 367 с.
3. Кировская, И. А. Поверхностные явления / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. — 175 с.
4. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. — 400 с.
5. Кировская, И. А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2004. — 272 с.
6. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. — М. : Металлургия, 1970. — 107 с.
7. 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.
8. Кировская, И. А. Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности системы GaSb-ZnTe / И. А. Киров-

ская, Л. В. Новгородцева // Доклады АН ВШ РФ. — 2006. — № 2 (7). — С. 14–21.

9. Кировская, И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Каталог / И. А. Кировская. — Иркутск : Изд-во ИГУ, 1988. — 220 с.

КИРОВСКАЯ Ираида Алексеевна, доктор химических наук, профессор (Россия), руководитель научно-образовательного центра «Химические исследования» Омского государственного технического университета (ОмГТУ), заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации.

НОВГОРОДЦЕВА Любовь Владимировна, кандидат химических наук, доцент (Россия), доцент кафедры химии, научный сотрудник научно-образовательного центра «Химические исследования» ОмГТУ.

ПОГОДИН Сергей Николаевич, аспирант кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

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

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

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

Адрес для переписки: phiscem@omgtu.ru

Статья поступила в редакцию 24.02.2016 г.

© И. А. Кировская, Л. В. Новгородцева, С. Н. Погодин,
Е. Н. Еремин, С. А. Корнеев, Ю. А. Матяш

Книжная полка

Гуриков, В. А. Возникновение и развитие оптико-электронного приборостроения / В. А. Гуриков. — 2-е изд. — М. : Ленанд, 2016. — 192 с. — ISBN 192 978-5-9710-2863-5.

Книга является первым историко-научным исследованием развития оптико-электронного приборостроения от его истоков до создания современных оптико-электронных систем на лазерах. Анализируются взаимосвязи различных естественных и технических наук, разрабатывающих проблемы оптико-электронного приборостроения, а также отдельные понятия и явления, лежащие в его основе.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов старших курсов, занимающихся проблемами оптико-электронного приборостроения, а также на всех интересующихся вопросами истории науки и техники.

Хрусталева, З. А. Метрология, стандартизация и сертификация. Практикум. : учеб. пособие / З. А. Хрусталева. — 3-е изд., стер. — М. : КноРус, 2016. — 176 с. — ISBN 978-5-406-03751-5.

Для каждой практической работы приведена краткая теоретическая часть, акцентирующая внимание пользователя на ключевых моментах темы и создающая основу для осознанного и правильного выполнения собственно работы. Кроме того, в пособии показаны методика выполнения работы, содержание отчета, а также даны контрольные вопросы для защиты. По некоторым работам имеются варианты индивидуальных заданий, что ориентирует пособие не только на студентов, но и на преподавателей. Соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту среднего профессионального образования третьего поколения.

Для студентов и преподавателей приборостроительных специальностей электронного профиля техникумов и колледжей.

Латыев, С. Конструирование точных (оптических) приборов : учеб. пособие / С. Латыев. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб. : Лань, 2015. — 560 с. — ISBN 9785-8114-1734-6.

Учебное пособие посвящено основам конструирования современных точных приборов, типичными представителями которых являются оптические приборы, содержащие в своем составе механические, электронные и оптические функциональные устройства и элементы. Специфика конструирования таких приборов заключается в том, что их показатели качества и в первую очередь показатели точности, технологичности и надежности в существенной степени зависят от выполнения определенных методов, правил и принципов конструирования, способов и методов параметрического и точностного синтеза конструкций, знаний путей и приемов повышения целевых показателей качества при проектировании. Книга состоит из четырех частей. В первой части рассматриваются методы, общие правила и принципы конструирования точных приборов и их элементов. Во второй излагаются основы теории точности и понятия надежности приборов. Третья часть посвящена современным методам повышения качества приборов при проектировании, включая алгоритмическую (цифровую) коррекцию погрешностей. В четвертой части приводятся типовые конструкции сборочных единиц и элементов точных приборов, рассматриваются способы их юстировки и контроля.

Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов и преподавателей высших учебных заведений приборостроительного профиля, а также инженерно-технических работников промышленности.