

на правах рукописи

Федяева Оксана Анатольевна

**ОБРАТНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ
ЭФФЕКТ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ CdTe, CdHgTe**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора
химических наук

Омск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Омский государственный технический университет»

Официальные оппоненты: **Марков Вячеслав Филиппович**
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры
физической и коллоидной химии

Миттова Ирина Яковлевна
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
университет», профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем

Гунцов Александр Владимирович
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный
нефтегазовый университет», профессор кафедры
общей и физической химии

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН

Защита состоится 26 июня 2014 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003 г. Тюмень, ул. Перекопская, 15^а, ауд. 410

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» и на официальном сайте ТюмГУ <http://d21227411.utmn.ru/transdef>

Автореферат разослан 25 марта 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

 Н.В. Нестерова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Известно, что поверхностные процессы (адсорбция, рекомбинация, химическая реакция) могут вызвать структурные перестройки поверхности твёрдого тела. Перестройка атомных решёток осуществляется путём реконструкции и релаксации поверхности. Релаксация разупорядоченности поверхностных структур может оказывать существенное влияние на протекание многих процессов как на поверхности твёрдых тел (эмиссия предварительно адсорбированных атомов и радикалов, сегрегация примесей [1]), так и вызывать ряд специфических физико-химических явлений, например, радикало-рекомбинационную люминесценцию [2-4], радикало-рекомбинационную эмиссию [5], адсорболоминесценцию [6, 7], краевую люминесценцию [8]. Другим специфическим явлением, связанным с процессами реконструкции и релаксации поверхности полупроводников, является обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект, который впервые был обнаружен в материалах $A^X B^{8-X}$ на кафедре физической химии Омского государственного технического университета. Проводимые на кафедре в течение нескольких десятилетий фундаментальные исследования реальной поверхности алмазоподобных полупроводников заложили основы для создания теории и методов управления их поверхностными свойствами [9]. Для изоэлектронных, изокатионных и изоанионных аналогов алмазоподобных полупроводников были найдены частные зависимости между поверхностными и объёмными характеристиками. Закономерное изменение свойств связывалось с изменением состава, структуры и природы химической связи в кристалле [10]. Для гомологических рядов $A^3 B^5$, $A^2 B^6$, $A^1 B^7$ корреляции в изменении названных свойств не прослеживались.

Не смотря на большой научный опыт, накопленный к настоящему времени в мире, начиная с работ И.Е. Тамма, У.Б. Шокли, Дж. Бардина, Е. Шпенке, теоретиков Я. Коутецкого, В. Томашека, Э. Антончика, В.Л. Бонч-Бруевича, Ф.Ф. Волькенштейна, а затем В.Ф. Киселёва, А.В. Ржанова с учениками, установивших определяющую роль в системе «полупроводник – адсорбат» медленных поверхностных состояний, работ А.А. Баландина, Н.И. Кобозева, Дж. Параванно, В.М. Грязнова, установивших влияние адсорбированных частиц на природу и конфигурацию активных центров, не удаётся полностью раскрыть глубокий механизм взаимосвязи и взаимного влияния параметров кристаллического вещества на адсорбционные и электронные процессы. В частности, невозможно систематизировать объёмные и поверхностные физико-химические свойства полупроводников в рядах $A^3 B^5$, $A^2 B^6$, $A^1 B^7$, а также невозможно объяснить определяемые из опытных данных аномально малые величины теплот химической адсорбции газов, протекающей как с диссоциацией молекул, так и без неё [10].

Открытие обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта позволило решить ряд крупных научных проблем для теории адсорбции газов на алмазоподобных полупроводниках.

Цель работы – изучить физико-химическую природу обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в материалах $A^X B^{8-X}$.

Задачи:

- Вскрыть сущность явления обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта путём комплексного исследования химического состава, адсорбционных, электрофизических и оптических свойств полупроводников CdTe и CdHgTe.
- Установить взаимосвязь химической адсорбции индивидуальных газов и газовых смесей с обратным адсорбционным пьезоэлектрическим эффектом.
- Изучить каталитическую активность CdTe и CdHgTe в реакциях окисления (CO, NH₃), восстановления (NO, NO₂), гидрирования (CO, CO₂) и др.
- С учётом обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта систематизировать сведения об объёмных, поверхностных и каталитических свойствах соединений $A^X B^{8-X}$.
- Рассмотреть возможность использования CdTe и CdHgTe в качестве каталитических преобразователей и сенсоров-датчиков экологического назначения.

Научная новизна

1. В полупроводниковых материалах $A^X B^{8-X}$ установлено неизвестное ранее явление обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. Сущность явления заключается в том, что при взаимодействии молекул адсорбата с активными центрами поверхности полупроводника возникающее адсорбционное зарядение вызывает релаксацию зарядов, локализованных на медленных поверхностных состояниях, проявляющуюся в виде импульсов напряжения, и обуславливающую структурные перестройки и релаксацию поверхности.
2. Адсорбционное зарядение CdTe и CdHgTe вызывает не только перезарядку исходных поверхностных состояний, проявляющуюся в виде экстремумов на кривых зарядения, но и появление синусоидальных электрических волн частотой ~ 50-100 Гц, обусловленных рождением, движением и аннигиляцией точечных дефектов на дислокациях.
3. Обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект в области примесной проводимости полупроводника сопровождается релаксацией поверхности, а в области собственной проводимости – реконструкцией, релаксацией и поверхностной сегрегацией примесей. Эффект реконструкции поверхности проявляется в виде экстремумов на изотермах адсорбции, температурных кривых изменения электропроводности, термодесорбционных кривых, КР-спектрах. В КР-спектрах изменяется сигнал рекомбинационной фотолюминесценции, появляются скрытые моды колебаний акустических и оптических фононов. Скачкообразное изменение теплот или энтропий адсорбции от заполнения поверхности, небольшой частотный сдвиг в КР-спектрах свидетельствуют об изменении состояния адсорбированного вещества, вызванного релаксацией поверхности.
4. Установлено участие медленных поверхностных электронных состояний в обратном адсорбционном пьезоэлектрическом эффекте, реконструкции и релаксации поверхности.
5. Через теплоту обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта, установлена связь между объёмными (кристаллохимическими, электрофизическими) и поверхностными характеристиками соединений $A^X B^{8-X}$.

6. Дано объяснение аномально малым величинам теплот химической адсорбции газов на алмазоподобных полупроводниках, которые в рамках имеющихся ранее представлений невозможно было объяснить.

7. Впервые установлена закономерность изменения кристаллохимических, электрофизических и поверхностных свойств алмазоподобных полупроводников в зависимости от теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. Для соединений A^2B^6 получены формулы изменения ширины запрещённой зоны, температуры плавления и микротвёрдости в зависимости от энергетической плотности в кислороде. Выявленная закономерность позволяет предвидеть каталитическую активность полупроводника, исходя из его энергетической плотности.

8. Изучены химический состав и структура реальной поверхности твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$, а также их изменения при термовакуумировании и ионной бомбардировке. Примесный и фазовый состав экспонированной на воздухе поверхности твёрдых растворов системы $Cd_xHg_{1-x}Te$ представлен адсорбированными из атмосферы газами и парами (CO_2 , O_2 , H_2O), углеводородными соединениями. Термическая вакуумная обработка образцов при 615 К очищает поверхность от органических загрязнений, кислорода, воды, микровключений ртути. Ионное травление на глубину 100 \AA полностью очищает и устанавливает стехиометрический состав поверхности, соответствующий $x = 0,4$, который отличается от соотношения элементов в объёме ($x = 0,2$).

9. Установлен щелочной характер реальной поверхности $Cd_xHg_{1-x}Te$. Щелочной характер поверхности обусловлен диссоциативной адсорбцией атмосферной воды, протекающей на координационно-ненасыщенных поверхностных атомах кадмия с участием вакансионных дефектов.

10. Установлен диссоциативный характер адсорбции O_2 , H_2 , CO_2 , NH_3 на $Cd_xHg_{1-x}Te$ с образованием поверхностных соединений $M-H$, TeO_2 , $CO_2^{+\delta} - M^{-\delta}$, $CO^{+\delta} - M^{-\delta}$, $M-NH_3$ и $M-NH_2$ соответственно. Как и в случае других алмазоподобных полупроводников, в роли первичных активных центров для молекул O_2 и H_2 выступают вакансионные дефекты, а для молекул CO , CO_2 , NH_3 – координационно-ненасыщенные атомы металла.

11. Совместная адсорбция газов ($CO + O_2$, $NH_3 + O_2$, $CO + H_2$, $CO_2 + H_2$) протекает преимущественно по ударному механизму. Наиболее активным компонентом в смеси $CO + O_2$ на $CdTe$ выступает монооксид углерода, на $CdHgTe$ – кислород; в смеси $NH_3 + O_2$ на $CdTe$ более активен аммиак, а на $CdHgTe$ – кислород; в смесях $CO + H_2$ и $CO_2 + H_2$ на обоих образцах наиболее активны водород и диоксид углерода соответственно.

12. Впервые изучена каталитическая активность $CdHgTe$ и $CdTe$ в реакциях окисления (CO , NH_3), восстановления (NO , NO_2), гидрирования (CO , CO_2), разложения муравьиной кислоты, изопропанола-2. Заметное протекание реакций отмечено при температурах, соответствующих точкам пересечения изобар индивидуальной адсорбции с изобарами смеси газов.

Установлены первый общий порядок для реакций окисления (CO , NH_3) и восстановления (NO , NO_2), дробные порядки для реакций гидрирования CO и CO_2 (в реакции гидрирования CO_2 они меньше единицы, а при гидрировании

СО на CdHgTe – больше единицы). В реакциях окисления монооксида углерода и восстановления оксидов азота общая скорость процесса определяется концентрацией СО в газовой фазе, а в реакции окисления аммиака – концентрацией кислорода. В реакциях восстановления оксидов азота и гидрирования оксидов углерода существенное влияние на скорость процесса оказывает содержание на поверхности анион-радикалов CO_2^- .

В присутствии CdHgTe реакции разложения изопропанола-2 и муравьиной кислоты протекают в сторону дегидрирования. CdTe катализирует разложение изопропанола-2 в сторону дегидратации, муравьиной кислоты - в сторону дегидратации и дегидрирования.

Практическая значимость работы

1. Предложен метод определения теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта, сопровождающего структурные перестройки поверхности кристаллов алмазоподобных полупроводников. Полученные значения по порядку величин совпадают с теплотами образования и гибели точечных дефектов в твёрдых телах, определяемыми дилатометрическим и калориметрическим методами.
2. Дана рекомендация по использованию величин теплот обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в кислороде для оценки энергии кристаллических решёток веществ с ионно-ковалентным типом связи.
3. На основе установленной закономерности изменения физико-химических свойств соединений A^2B^6 в зависимости от энергетической плотности в кислороде найдены значения микротвёрдости полупроводниковых материалов (HgS, HgSe), отсутствующие в справочной литературе.
4. Разработаны полупроводниковые анализаторы на микропримеси в различных технологических средах: электрический детектор для колоночной хроматографии, датчики влажности газов и диоксида азота. Предложены полупроводниковые каталитические преобразователи, позволяющие определять содержание СО и NH_3 в воздухе.
5. Предложен способ очистки поверхности монокристаллов и плёнок CdHgTe от микровключений ртути.
6. Найден температурный режим вакуумной обработки образцов CdHgTe без нарушения стехиометрического состава поверхности.

Защищаемые положения

1. Изменение химического состояния поверхности $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при адсорбции индивидуальных газов (O_2 , H_2 , NH_3 , CO_2) и смесей ($\text{CO} + \text{O}_2$, $\text{NH}_3 + \text{O}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2$).
2. Экспериментальные доказательства обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в полупроводниковых материалах CdHgTe, CdTe.
3. Метод определения теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в материалах A^xB^{8-x} .
4. Закономерность изменения кристаллохимических, электрофизических и поверхностных свойств алмазоподобных полупроводников в зависимости от теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта.

Степень достоверности результатов

Результаты эксперимента получены на сертифицированном оборудовании, воспроизводимы, статистически обработаны и опубликованы в ведущих рецензируемых журналах.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах и конференциях профессорско-преподавательского состава, научных работников и аспирантов ОмГТУ (г. Омск 1990-1995, 2011, 2012 г.), физического факультета ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, Научной конференции «Ресурсосберегающие технологии. Проблемы высшего образования» (г. Омск, 1994 г.), 4 Международном симпозиуме «Адсорбция и хроматография макромолекул» (г. Омск, 1994 г.), IV Международной конференции «Радиационные гетерогенные процессы» (г. Кемерово, 1995 г.), 5 конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г. Новосибирск, 1996 г.), Международных научно-технических конференциях «Динамика систем, механизмов и машин» (г. Омск, 1999, 2002, 2004, 2007 г.), Молодёжной конференции к 70-летию со дня рождения академика В.А. Коптюга (г. Омск, 2001 г.), Всесоюзной конференции «Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях» (г. Тверь, 2002), VII Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г. Новосибирск, 2004 г.), Международной научно-технической конференции «Региональные аспекты обеспечения социальной безопасности населения юга Западной Сибири – проблемы снижения рисков и смягчения последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера» (г. Барнаул, 2004), 5-й Международной конференции «Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности» (г. Москва, 2006 г), Всероссийской научно-технической конференции «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность» (г. Омск, 2008 г.), V Международной конференции «Современное состояние естественных и технических наук» (г. Москва, 2012 г), XI Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки» (г. Москва, 2013 г).

Диссертационная работа выполнена в Омском государственном техническом университете на кафедре физической химии в соответствии с координационным планом научно-исследовательских работ РАН (проблема «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения») и научным направлением кафедры. Постановка задач, экспериментальные исследования, анализ выявленных закономерностей, обобщения концептуального характера выполнены автором самостоятельно.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 65 печатных работ, из них 20 статей из перечня рецензируемых научных изданий и 8 патентов на изобретения.

Объём и структура диссертации

Диссертация содержит 303 страницы текста, 163 рисунка, 33 таблицы. Она состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы, 4 приложений.

Содержание работы

Во введении кратко изложена история развития технологии теллурида кадмия и ртути в нашей стране, обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и задачи.

В первой главе с разной степенью детальности охарактеризованы методики проведения эксперимента. Объекты исследования представляли собой пластины объемных монокристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.210 - 0.223$) ориентации (100), легированные индием, в дальнейшем именуемые КРТ-ИР, электронного типа проводимости с концентрацией основных носителей заряда $n = 2,04 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_n = 22400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (паспорт Л91-204-11-1); эпитаксиальную структуру $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (ЭСКРТ) ориентации (111), дырочного типа проводимости с концентрацией основных носителей $p = 1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_p = 490 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К (паспорт Л91-202-1-2); порошки CdTe ($S_{\text{уд}} = 0,405 \text{ м}^2/\text{г}$) и КРТ-ИР ($S_{\text{уд}} = 0,802 \text{ м}^2/\text{г}$), приготовляемые измельчением объёмных монокристаллов; плёнки ($d = 0,25-0,35 \text{ мкм}$), полученные дискретным термическим напылением порошков на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов АТ-среза. Твёрдые растворы $\text{Cd}_{0,7470}\text{Hg}_{0,0147}\text{Te}_{0,2382}$, $\text{Cd}_{0,7521}\text{Hg}_{0,0107}\text{Te}_{0,2371}$, $\text{Cd}_{0,7419}\text{Hg}_{0,0181}\text{Te}_{0,2399}$ синтезировали погружением в жидкометаллическую ртуть монокристаллов CdTe с последующей термической гомогенизацией в парах ртути. Синтез осуществляли следующими способами: 1) погружением монокристаллов CdTe в жидкую ртуть на 18 суток при комнатной температуре (образец №1); 2) отжиг образцов п.1 в парах ртути при 358 К в течение 5 суток (образец №2); 3) отжиг образцов п.1 в парах ртути при 423 К в течение 3 суток (образец №3).

Исследование примесного и фазового состава поверхности CdHgTe проводили после экспонирования последней на воздухе, термического разогрева и ионной бомбардировки. Для исследования структуры и состава поверхности монокристаллов были использованы методы окрашивающего травления (состав травителя: 12 мл HF + 2 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 15 мл HNO_3), микроскопический, рентгеноструктурный, рентгенофлуоресцентный, КР-спектроскопический, ИК-фурье спектроскопический, рентгенофотоэлектронноспектроскопический (РФЭС), термодесорбционный, масс-спектрометрический. Кислотно-основные свойства поверхности крупнодисперсных порошков CdTe и CdHgTe изучали методами определения водородного показателя точки нулевого заряда $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, неводного кондуктометрического титрования, механохимии, УФ-спектроскопии.

Газы-адсорбаты (O_2 , H_2 , NH_3 , CO_2) получали и очищали по стандартным методикам. Кислород получали термическим разложением перекристаллизованного KMnO_4 при 240 °С в вакууме. Водород получали с помощью генератора водорода. Очистку водорода и кислорода от паров воды осуществляли многократным вымораживанием жидким азотом. Аммиак получали нагреванием NH_4Cl и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с последующей очисткой. Углекислый газ получали термическим разложением бикарбоната натрия (х.ч.) с последующей очисткой. Моноксид углерода получали прибавлением муравьиной кислоты к нагретой серной кислоте с последующей очисткой. Чистоту газов контролировали методом ИК-

спектроскопии. Адсорбционные свойства поверхности по отношению к индивидуальным газовым компонентам и их смесям изучали методами: волюмометрическим, гравиметрическим, термодесорбционным с масс-спектрометрической регистрацией десорбируемой фазы, РФЭС, ИК-, КР-спектроскопическим, электрофизическим. Прямые количественные измерения адсорбции газов осуществляли в вакуумной установке, снабжённой манометром Мак-Леода ($\alpha = 1,65 \cdot 10^{-5}$). В гравиметрическом методе использовали "пьезорезонансные кварцевые весы" с массовой чувствительностью $m = 1,23 \cdot 10^{-11}$ г/см²·Гц. Относительная ошибка адсорбционных измерений не превышала 5%. Выполнены расчёты экспериментальных и теоретических значений энтропии адсорбции с использованием известных термодинамических и статистических формул.

Электрофизические измерения осуществляли в специальной ячейке из молибденового стекла, имеющей стеклованные тоководы, и соединённой с объёмной вакуумной установкой. Обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект в кристаллах полупроводников регистрировали осциллографом С1-70 (сопротивление входа 1 МОм), настроенным на ждущий режим приёма сигналов. Контакты к образцам изготавливали методом термокомпрессионной сварки на основе серебряно-оловянного припоя или In.

Каталитические свойства исследовали проточным и проточно-циркуляционным методами. Состав продуктов реакции контролировали методами химического анализа и хроматографически.

Воспроизводимость и точность результатов проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки данных количественного анализа. Статистическую обработку экспериментальных данных, расчёт погрешностей измерения, построение и обработку графического материала проводили с использованием компьютерных программ.

Вторая глава посвящена получению и идентификации твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$. В третьей главе приводятся результаты исследования оптических и кислотно-основных свойств $CdTe$ и $CdHgTe$. Рассматривается изменение примесного и фазового состава поверхности после различных видов обработки. В четвёртой главе представлены результаты исследования адсорбции индивидуальных газов (O_2 , H_2 , NH_3 , CO_2). В шестой главе обсуждаются результаты исследования адсорбции смесей газов ($H_2 + O_2$, $CO + O_2$, $CO + H_2O$, $NH_3 + O_2$, $CO + H_2$, $CO_2 + H_2$). Пятая глава посвящена вопросу влияния ОАПЭ на реконструкцию и релаксацию поверхности полупроводников в условиях адсорбции индивидуальных газов. Представлены экспериментальные доказательства обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. Показана его научная и практическая значимость. Седьмая глава содержит результаты исследования каталитических свойств $CdTe$ и $CdHgTe$ в реакциях окисления (CO , NH_3), восстановления (NO , NO_2), гидрирования (CO , CO_2), разложения муравьиной кислоты, изопропанола-2. В восьмой главе представлены практические результаты выполненных исследований (разработанные сенсоры-датчики, каталитические преобразователи и др.).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

(по защищаемым положениям)

1. Изменение химического состояния поверхности $Cd_xHg_{1-x}Te$ при адсорбции индивидуальных газов (O_2 , H_2 , NH_3 , CO_2) и смесей ($CO + O_2$, $NH_3 + O_2$, $CO + H_2$, $CO_2 + H_2$)

Исследования адсорбционных свойств поверхности $CdHgTe$ и $CdTe$ методами ИК-, масс-, РФЭ-спектроскопии, электрофизическим, волюмометрическим и гравиметрическим показали, что химическая адсорбция водорода и кислорода носит диссоциативный характер с образованием поверхностных связей типа $Me-H$, $Te-O$ при участии в роли активных центров вакансионных структурных дефектов и координационно-ненасыщенных атомов. Образующиеся при адсорбции частицы O_2^- , O^- и H_2^+ , H^+ , обуславливают зарядение поверхности. Отрицательное зарядение поверхности в кислороде вызывает появление в приповерхностной области положительного пространственного заряда, способствующего перемещению междоузельных ионов Te^{2-} к поверхности. Состав поверхности $CdHgTe$ при этом изменяется от $Cd_{0,39}Hg_{0,59}Te$ до $Cd_{0,40}Hg_{0,54}Te$. Положительное зарядение поверхности вызывает появление в приповерхностной области отрицательного пространственного заряда, способствующего перемещению к поверхности ионов Cd^{+2} и Hg^{+2} . Состав поверхности в водороде соответствует $Cd_{0,44}Hg_{0,66}Te$.

Значительное изменение химического состава поверхности неизбежно связано с изменением её атомной конфигурации (реконструкцией) и поверхностной сегрегацией примеси. Так, методами масс-спектрометрии, РФЭС и микроскопическим на поверхности образцов ЭСКРТ и КРТ-ИР обнаружены кластеры металлической ртути, имеющей нулевую степень окисления. Согласно [11], зарождение и аннигиляция междоузельных ионов и вакансий в кристаллах происходит на ступеньках дислокаций. Каналами для их перемещения служат дислокации, плоскости скольжения, границы зёрен и др. [12]. Локализуясь на дислокациях, междоузельные ионы образуют в решётке области растяжения. Повышенная концентрация вакансий на дислокациях, наоборот, создаёт области сжатия. Упругие взаимодействия, хаотически возникающие в кристаллах алмазоподобных полупроводников между дислокациями и подвижными точечными дефектами, наиболее ярко проявились в явлении обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта.

При выяснении общих закономерностей адсорбции кислорода и водорода на $CdTe$ и $CdHgTe$ были отмечены частные зависимости – аномальные кривые изменения величины адсорбции от давления (рис. 1) и температурные кривые электропроводности $CdHgTe$ (рис. 2), экстремальное изменение теплот адсорбции кислорода (q) от степени заполнения поверхности (θ) (рис. 3). Для интерпретации полученных опытных зависимостей $a = f(P)$, $q = f(\theta)$ были выполнены расчёты энтропии адсорбции. Расчёты показали, что при степени заполнения поверхности теллурида кадмия $\theta \leq 0,02$ в зависимости от температуры кислород может находиться, по крайней мере, в двух формах: подвижной, отвечающей модели двумерного поверхностного газа (область температур 77 –

173К), и локализованной (более 173 К). В области необратимой химической адсорбции (173 – 273 К) кислород находится, скорее всего, в диссоциативной форме, а в области обратимой химической адсорбции 273 – 423 К – в молекулярной и диссоциативной формах. При степени покрытия $\theta > 0,02$ увеличивается подвижность кислорода в адсорбционном слое.

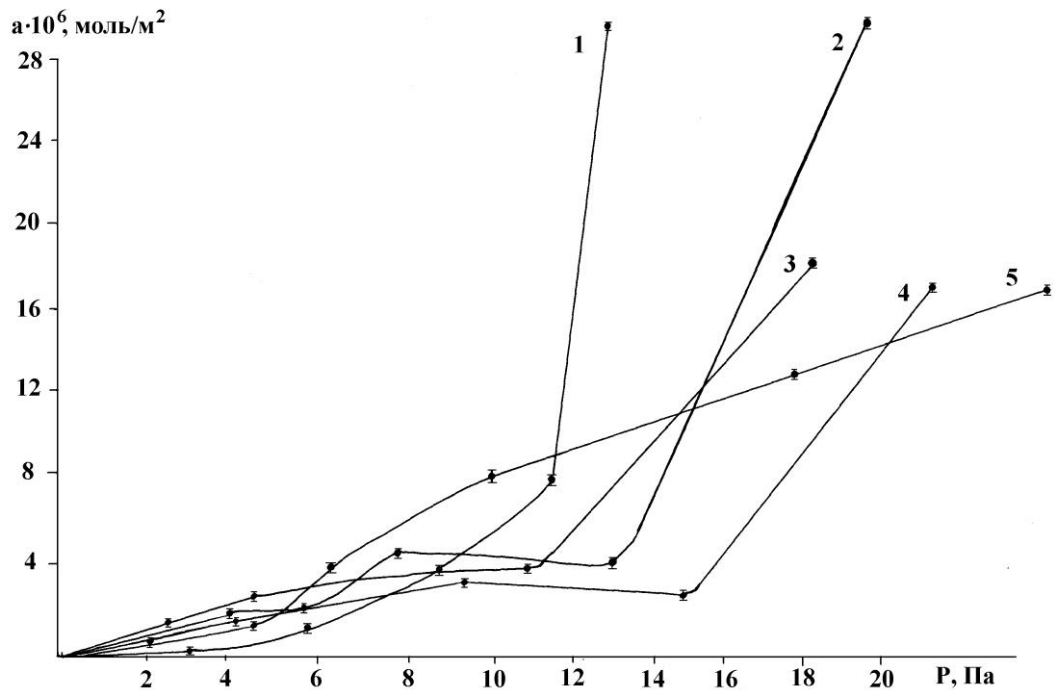


Рис. 1. Кривые изменения величины адсорбции кислорода от давления на монокристаллах КРТ-ИР ($S_{\text{удел. геом}} = 39,2 \text{ м}^2/\text{кг}$):
1 - 323 К, 2 - 275 К, 3 - 373 К, 4 – 253, 5 – 294 К

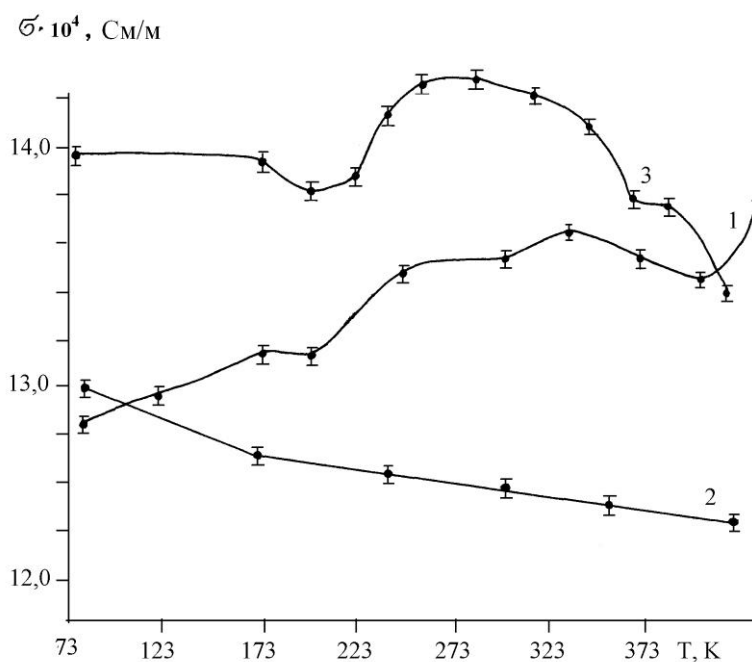


Рис. 2. Температурные кривые электропроводности n-КРТ-ИР в вакууме - 1, кислороде - 2 ($P_{\text{нач}} = 12 \text{ Па}$), водороде - 3 ($P_{\text{нач}} = 12 \text{ Па}$).

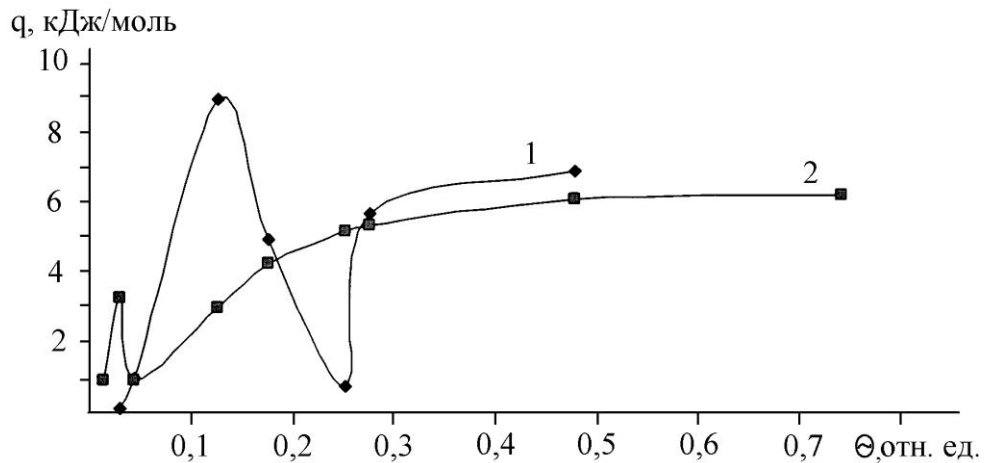


Рис. 3. Зависимость теплоты адсорбции кислорода на КРТ-ИР - 1 и CdTe - 2 от заполнения поверхности при 271 К

На образцах теллурида кадмия и ртути при степенях заполнения поверхности $\theta \leq 0,12$ в области необратимой химической адсорбции (173 – 273 К) кислород адсорбируется локализовано и находится в диссоциативной форме. В области покрытий $\theta = 0,17 - 0,20$ происходит, по всей вероятности, перестройка поверхности CdHgTe, приводящая к локализации молекул кислорода на одиночных центрах поверхности. Неустойчивому состоянию перестраивающейся поверхности CdHgTe отвечает максимум на кривой $a = f(p)$ (рис. 1). По мере покрытия поверхности кислородом, его подвижность в адсорбционном слое увеличивается, а при достижении $\theta \geq 0,27$ молекулярный кислород снова локализуется на активных участках поверхности.

Водород на поверхности CdTe и CdHgTe находится в подвижной форме. Его подвижность на CdHgTe возрастает, начиная с 273 К.

Анализ изобар адсорбции (рис. 4) и кривых температурной зависимости электропроводности р-ЭСКРТ и n-КРТ-ИР в вакууме, кислороде и водороде (рис. 2) показал совпадение температур начала области химической адсорбции газов (172 К) и перехода примесной проводимости в собственную. Согласно данным РФЭС, в области собственной проводимости изменение заряда в поверхностных состояниях обуславливает значительную подвижность поверхности твёрдых растворов CdHgTe. В CdTe область истощения примесной проводимости начинается с 417 К, поэтому экстремальные эффекты на кривых заряжения $\Delta\sigma_s = f(T)$ при адсорбции не наблюдаются.

Высокую подвижность поверхности КРТ-ИР в условиях термодесорбции кислорода и отсутствие таковой в CdTe можно продемонстрировать на термодесорбционных кривых. Так, в области температур 450-530 К термодесорбционные кривые выделения кислорода с поверхности КРТ-ИР содержат экстремумы (рис. 5). В соответствии с термодесорбционными кривыми выделения ртути и теллура, эти экстремумы обусловлены структурными изменениями поверхности КРТ-ИР за счёт удаления кластерной ртути.

Исследования химического состояния и структурных изменений поверхности твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$, выдержанных в аммиаке и углекислом газе, показали, что также как и на других алмазоподобных полупроводниках, аммиак

при малых заполнениях поверхности адсорбируется в первую очередь на координационно-ненасыщенных поверхностных атомах (А) с образованием комплексов Me-NH_3 и Me-NH_2 . В ИК-спектре им отвечают полосы поглощения 1587 и $1400\text{-}1500\text{ см}^{-1}$. При больших степенях заполнения поверхности аммиаком возможно образование двух типов водородной связи с участием поверхностных атомов В и OH^- - групп: $\text{NH}_3^{+\delta} - \text{V}^{-\delta}$, $\text{OH} - \text{NH}_3$ [11].

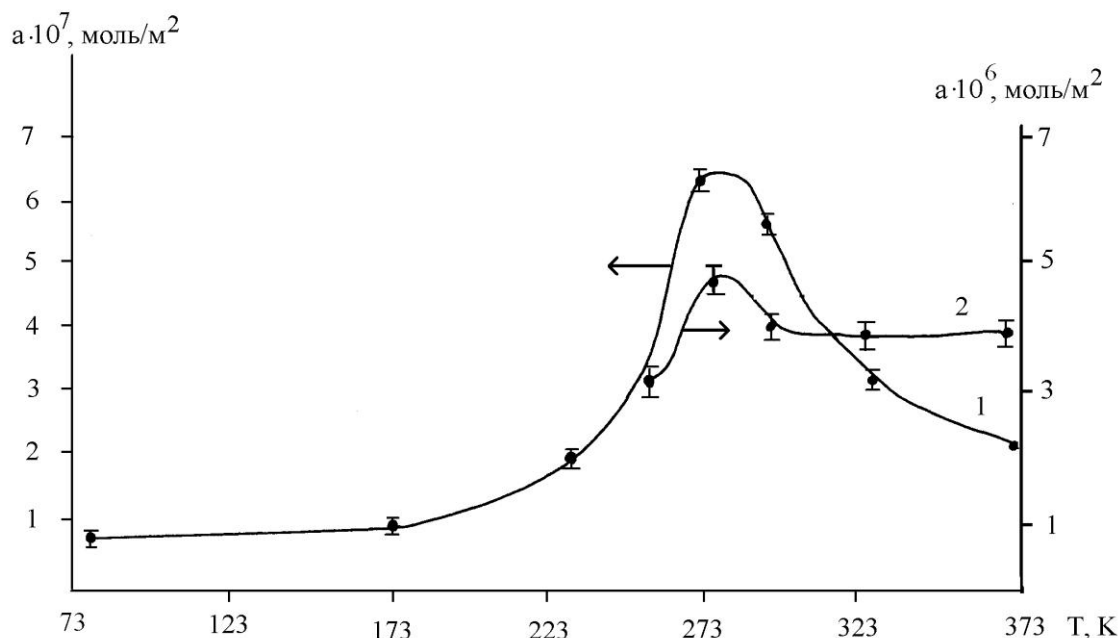


Рис. 4. Изобары адсорбции кислорода на КРТ-ИР при $P_{\text{нач}} = 10$ Па: 1- порошке, 2- монокристаллах ($S_{\text{удел. геом.}} = 39,2\text{ м}^2/\text{кг}$)

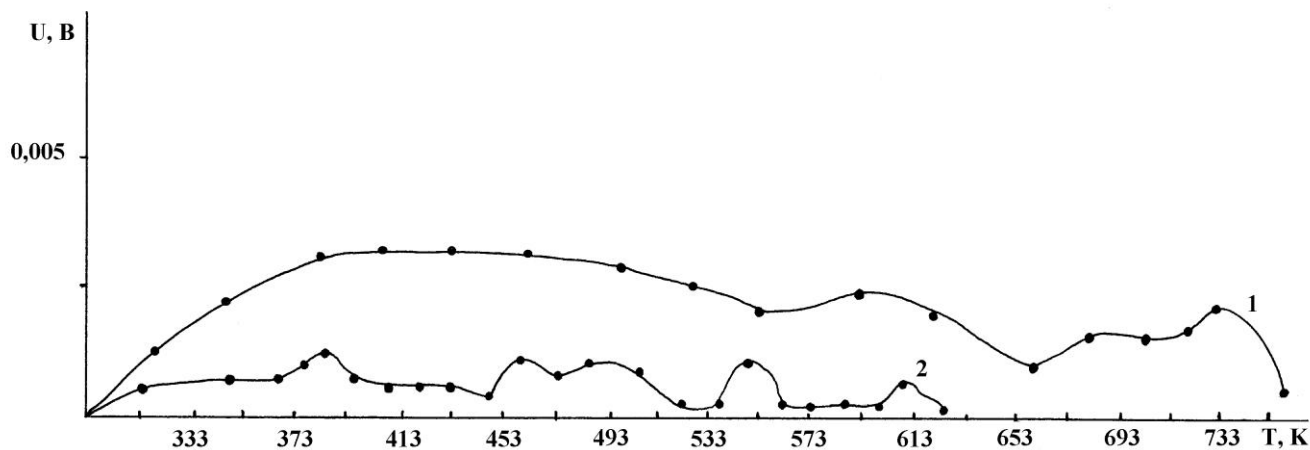


Рис. 5. Термодесорбционные кривые выделения кислорода (32 масса) с поверхности CdTe – 1 и КРТ-ИР - 2 при $P_{\text{нач}} = 10$ Па , $t_{\text{адс}} = 60$ мин

Углекислый газ на поверхности образует две структуры – линейную и карбоксилатную. При ориентации к поверхности атомом кислорода молекула CO_2 образует донорно-акцепторные комплексы типа $\text{O} = \text{C} = \text{O}^{+\delta} \rightarrow \text{A}^{-\delta}$ за счёт смещения электронной пары атома кислорода на свободные орбитали поверхностных атомов металла (Cd, Hg) или на анионные вакансии. В случае ориентации к поверхности атомом углерода молекула CO_2 проявляет электронно-

акцепторные свойства, вступая во взаимодействие с основными центрами поверхности. Этими центрами могут быть атомы В (поверхностные атомы теллура), обладающие избыточной электронной плотностью, и F-центры. Наряду с общими чертами механизма адсорбции CO_2 и NH_3 на алмазоподобных полупроводниках отмечены и специфические особенности данного взаимодействия на КРТ-ИР и CdTe – это диссоциативный характер адсорбции данных адсорбатов и деформация кристаллических решёток.

Анализ спектров комбинационного рассеяния (КР) света образцов, хранившихся на воздухе и выдержанных в газах, показал изменения структуры их решёток. В КР-спектре исходного CdTe наблюдаются моды продольных и поперечных акустических и оптических фононов ($w_{\text{LO}} = 167,3049 \text{ см}^{-1}$, $w_{\text{TO}} = 141,7515 \text{ см}^{-1}$, $2\text{LO } w = 328,8218 \text{ см}^{-1}$, $w_{\text{TA}} = 71,8411 \text{ см}^{-1}$, $w_{\text{LA}} = 84,8589 \text{ см}^{-1}$, $2\text{LA } w_{\text{LA}} = 111,8588 \text{ см}^{-1}$). В КР-спектре исходного КРТ-ИР активны только продольные акустические фононы ($w_{\text{LA}} = 84,8589 \text{ см}^{-1}$). Отсутствие мод оптических колебаний фононов в КРТ-ИР компенсируется интенсивным эффектом комбинационного рассеяния, обусловленным появлением сигнала фотолюминесценции с максимумом полосы излучения, равным 0,3608 эВ. Такой же энергетический пик, но в 9,6 раз меньшей интенсивности наблюдается и в спектре CdTe.

Адсорбция аммиака вызывает появление в КР-спектре КРТ-ИР полос, отвечающих колебаниям поперечных оптических ТО ($w_{\text{TO}} = 139,3408 \text{ см}^{-1}$) и продольных акустических 2LA ($w_{\text{LA}} = 119,0909 \text{ см}^{-1}$) фононов. Максимум полосы фотолюминесценции сдвигается в сторону больших частот на $\Delta w = 296 \text{ см}^{-1}$. Появление моды w_{TO} в CdHgTe, согласно [13, 14], обусловлено возникновением упорядоченной фазы $\text{Cd}_{0,5}\text{Hg}_{0,5}\text{Te}$, возникающей при реконструкции поверхности. Взаимодействие углекислого газа с КРТ-ИР приводит к уменьшению роста фонового излучения, связанного с фотолюминесценцией из объёма образца. При этом наблюдается смещение максимума пика фотолюминесценции на $\Delta w = 291 \text{ см}^{-1}$ в сторону больших частот, уменьшается в 2,4 раза его интенсивность и изменяется форма. В области малых частот, также как и в случае адсорбции аммиака, наблюдаются вторичные акустические 2LA ($w = 121,9837 \text{ см}^{-1}$) и оптические ТО ($w = 139,8229 \text{ см}^{-1}$) моды колебаний фононов решётки. При подобии параметров решёточных мод 2LA и ТО в аммиаке и углекислом газе положение их в спектре решёточных колебаний КРТ-ИР отличается, что указывает на изменение состава поверхности, обусловленное её реконструкцией.

В КР-спектре CdTe при адсорбции CO_2 и NH_3 дополнительные полосы вторичного рассеяния света не возникают. Наблюдается лишь небольшое смещение имеющихся полос в акустическом и оптическом диапазонах в низкочастотную область и изменение их интенсивности. В углекислом газе интенсивность полос понижается на 7-12 %, а в аммиаке интенсивность полос возрастает на 37-38 %. Таким образом, изменение формы сигнала рекомбинационной фотолюминесценции, его частотный сдвиг, появление скрытых мод акустических и оптических фононов свидетельствуют о деформациях кристаллической решётки КРТ-ИР, обусловленных изменением химического состава поверхности в условиях адсорбции газов.

Таблица 1

Вероятные схемы механизмов совместной адсорбции газов на $Cd_xHg_{1-x}Te$

CO + O ₂	
<p>На CdHgTe</p> $O_2 (г) + e \rightarrow O_2^{\cdot\cdot} (ад)$ $O_2^{\cdot\cdot} (ад) + e \rightarrow 2O^{\cdot\cdot} (ад)$ $2O^{\cdot\cdot} (ад) + CO (г) \rightarrow CO_3^{2-} (ад)$ $CO_3^{2-} (ад) \rightarrow CO_2^{\cdot\cdot} (ад) + O^{\cdot\cdot} (ад).$	<p>На CdTe</p> $CO (г) + M \rightarrow CO^{+\delta}M^{-\delta} (ад)$ $CO^{+\delta}M^{-\delta} (ад) + e \rightarrow CO^{\cdot\cdot} (ад) + M$ $CO^{\cdot\cdot} (ад) + O_2 (г) + e \rightarrow CO_3^{2-} (ад)$ $CO_3^{2-} (ад) \rightarrow CO_2^{\cdot\cdot} (ад) + O^{\cdot\cdot} (ад)$
NH ₃ + O ₂	
<p>Ударный механизм</p> $O_2 (г) + e \rightarrow O_2^{\cdot\cdot} (ад)$ $O_2^{\cdot\cdot} (ад) + e \rightarrow 2O^{\cdot\cdot} (ад)$ $NH_3 (г) + O^{\cdot\cdot} (ад) \rightarrow (NH) + H_2O$ $(NH) + O^{\cdot\cdot} (ад) \leftrightarrow (HNO)$ $(NH) + (HNO) \rightarrow N_2 + H_2O$	<p>Механизм Лэнгмюра – Хиншельвуда</p> $O_2 (г) + e \rightarrow O_2^{\cdot\cdot} (ад)$ $O_2^{\cdot\cdot} (ад) + e \rightarrow 2O^{\cdot\cdot} (ад)$ $NH_3 (г) \rightarrow NH_3^+ (ад)$ $NH_3^+ (ад) + O^{\cdot\cdot} (ад) \rightarrow (NH) + H_2O$ $(NH) + O^{\cdot\cdot} (ад) \leftrightarrow (HNO)$ $(NH) + (HNO) \rightarrow N_2 + H_2O$
CO + H ₂	
<p>1) $H_2 (г) + V \rightarrow H_2^+ (ад) + F$, где V – вакансия аниона, F – F-центр; $H_2^+ (ад) + V \rightarrow 2H^+ (ад) + F$; $H_2 \leftrightarrow H + H$; 2) $H + M \rightarrow H - M$;</p> <p>3) $H - M + CO (газ) \leftrightarrow OC - \overset{\overset{H}{ }}{M}$;</p> <p>4) $OC - \overset{\overset{H}{ }}{M} \leftrightarrow \underset{\underset{O}{ }}{HC} - M$;</p> <p>5) $\underset{\underset{O}{ }}{HC} - M + H - M \rightarrow \underset{\underset{O}{ }}{M} - \underset{\underset{H}{ }}{C} \begin{matrix} / \text{OH} \\ \backslash M \end{matrix}$</p>	
CO ₂ + H ₂	
<p>Ударный механизм</p> $CO_2 (г) + e \rightarrow CO_2^{\cdot\cdot} (ад);$ $CO_2^{\cdot\cdot} (ад) + H_2 (г) \rightarrow HCOOH (ад) + e$	<p>Механизм Лэнгмюра – Хиншельвуда</p> $H_2 (г) + V \rightarrow H_2^+ (ад) + F ;$ $H_2^+ (ад) + V \rightarrow 2H^+ (ад) + F,$ $CO_2 (г) + e \rightarrow CO_2^{\cdot\cdot} (ад) ;$ $2H^+(ад) + CO_2^{\cdot\cdot} (ад) \rightarrow [HCOOH] (ад) - e.$
<p>$[HCOOH] (ад) \leftrightarrow CO_2 (ад) + H_2 (ад) ; [HCOOH] (ад) \leftrightarrow CO (ад) + H_2O (ад);$ $H_2 \leftrightarrow H + H; H + M \rightarrow H - M.$ Последующие стадии аналогичны механизму адсорбции CO + H₂.</p>	

Обобщая результаты исследования адсорбции смесей газов CO + O₂, NH₃ + O₂, CO + H₂, CO₂ + H₂, можно заключить, что адсорбция протекает преимущественно по ударному механизму. Наиболее активным компонентом в смеси CO

+ O₂ на CdTe выступает монооксид углерода, на CdHgTe - кислород; в смеси NH₃ + O₂ на CdTe более активен аммиак, а на CdHgTe - кислород; в смесях CO + H₂ и CO₂ + H₂ на обоих образцах наиболее активны водород и диоксид углерода соответственно. Вероятные схемы механизмов совместной адсорбции газов представлены в табл. 1.

2. Экспериментальные доказательства обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта

Комплексные исследования структуры, химического состава, адсорбционных, электрофизических и оптических свойств поверхности твёрдых растворов системы Cd_xHg_{1-x}Te позволили установить в полупроводниковых материалах A^xB^{8-x} неизвестное ранее явление обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. Сущность этого явления заключается в том, что при взаимодействии молекул адсорбата с активными центрами поверхности полупроводника возникающее адсорбционное заряджение вызывает релаксацию зарядов, локализованных на медленных поверхностных состояниях, проявляющуюся в виде импульсов напряжения порядка 2,3 - 10,4 мВ, и обуславливающую структурные перестройки и релаксацию поверхности.

На рис. 6, 7 представлены осциллограммы импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР в водороде и кислороде. Импульсы напряжения имеют синусоидальную форму и в большинстве случаев образуют стоячие волны с частотой ~100 Гц. При начальном заполнении поверхности КРТ-ИР кислородом и в условиях его десорбции стоячие волны не образуются. Соответственно электрические импульсы имеют частоту ~50 Гц и амплитуду A ~ 10,4 мВ. Все импульсы напряжения, генерируемые CdTe, имеют одинаковую амплитуду ~5,3 мВ (рис. 8). На КРТ-ИР амплитуда первого импульса напряжения больше амплитуды последующих импульсов в 1,9 – 2,7 раз. Длительность импульсов в кислороде и водороде на КРТ-ИР одинакова и составляет 2·10⁻² с. На CdTe длительность импульсов в водороде составляет 2,1·10⁻² с, а в кислороде - 2,2·10⁻² с. Промежутки времени между импульсами – 1-4 минуты.

Поскольку CdTe и CdHgTe, как и другие алмазоподобные полупроводники, являются пьезоэлектриками [15], то следствием механической деформации их решёток будет генерация электрического сигнала:

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{F \cdot d_{ik}}{C} ; \quad C = \frac{S \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{a} ,$$

где U - величина сигнала, В; Q - заряд, возникающий на обкладках пьезоэлемента, Кл; C - ёмкость пьезоэлемента, Ф; F - деформационная сила, Н; d_{ik} - пьезомодуль, Кл/Н; S - площадь обкладок конденсатора, м²; ε - относительная диэлектрическая проницаемость пьезоэлемента; ε₀ - электрическая постоянная, Кл/В·м; a - расстояние между обкладками, м.

Если принять S = 3·10⁻⁴ м², a = 0,002 м, ε₀ = 8,85·10⁻¹² Кл/В·м, ε (CdTe) = 10,5, ε (CdHgTe) = 19,5, d_{ik} (CdTe) = 5,2·10⁻¹² Кл/Н, d_{ik} (CdHgTe) = 0,86·10⁻¹² Кл/Н, то величина деформационной силы для CdTe в кислороде и водороде составит F = 0,035 Н; для CdHgTe в водороде F = 0,069 ÷ 0,150 Н, в кислороде F = 0,108 ÷ 0,313 Н.

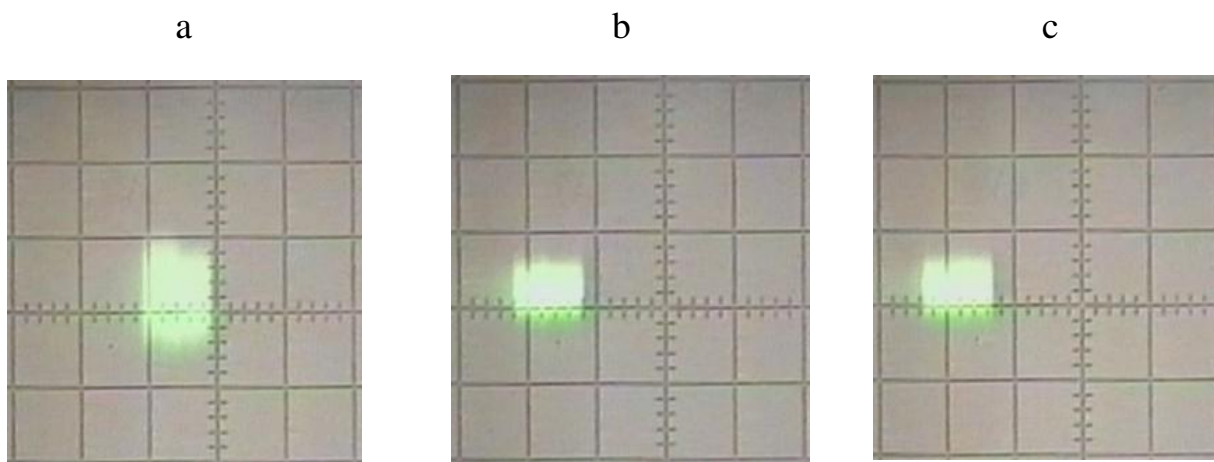


Рис. 6. Осциллограммы импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР (111) в водороде. Коэффициент усиления 3; шкалы: 0,01 В/дел; 20 мс/дел: а, б – адсорбция (а – первый импульс напряжения, б – второй), с – десорбция.

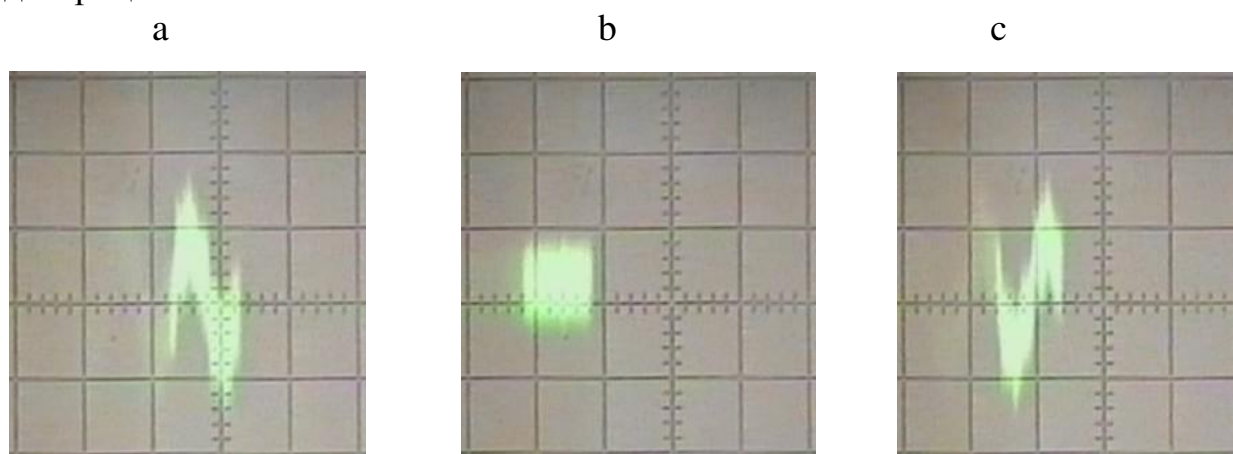


Рис. 7. Осциллограммы импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР (111) в кислороде. Коэффициент усиления 3; шкалы: 0,01 В/дел; 20 мс/дел: а, б – адсорбция (а – первый импульс напряжения, б – второй), с – десорбция.

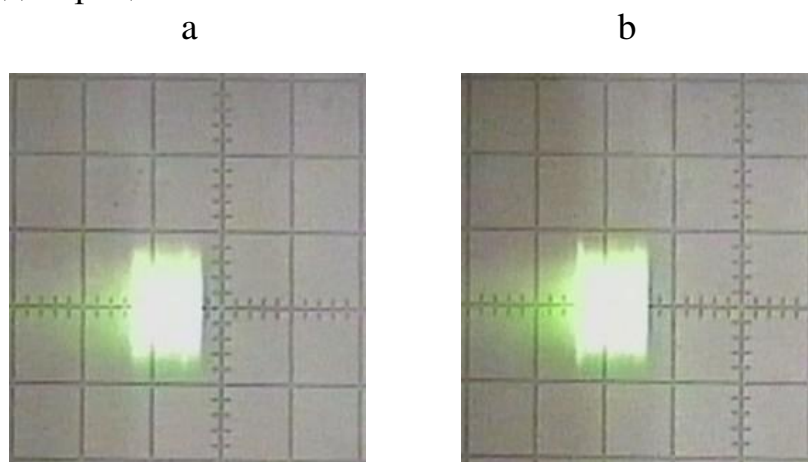


Рис. 8. Осциллограммы импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом CdTe в водороде. Коэффициент усиления 3; шкалы: 0,01 В/дел; 20 мс/дел: а – адсорбция; б – десорбция.

Дублирование опытов показало, что импульсы напряжения в монокристаллах полупроводников возникают хаотично, а вероятность их появления зависит от давления газа. Так, в кислороде интенсивная релаксация CdTe отмечена при давлении 1-4 Па, а на КРТ-ИР при 8-9 Па. При сопоставлении изотерм адсорбции кислорода и водорода с количеством импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР при различных давлениях, отмечен антибатный ход этих кривых (рис. 9, 10). Согласно термодинамическому расчёту, моменту реконструкции поверхности КРТ-ИР в кислороде отвечает максимум изотермы, а значит, минимум кривой изменения количества импульсов напряжения. Кажущиеся отрицательные величины адсорбции водорода (рис. 9) обусловлены десорбцией поверхностной ртути, стимулируемой возмущающим действием водорода на поверхностные слои. Принимая во внимание результаты адсорбционных, электрофизических, РФЭС и масс-спектрометрических исследований, расчёты дифференциальных энтропий адсорбции кислорода и водорода на CdTe и КРТ-ИР, можно заключить, что относительно высокая амплитуда первых импульсов напряжения в монокристаллах КРТ-ИР обусловлена реконструкцией его поверхности, а все последующие импульсы – её релаксацией.

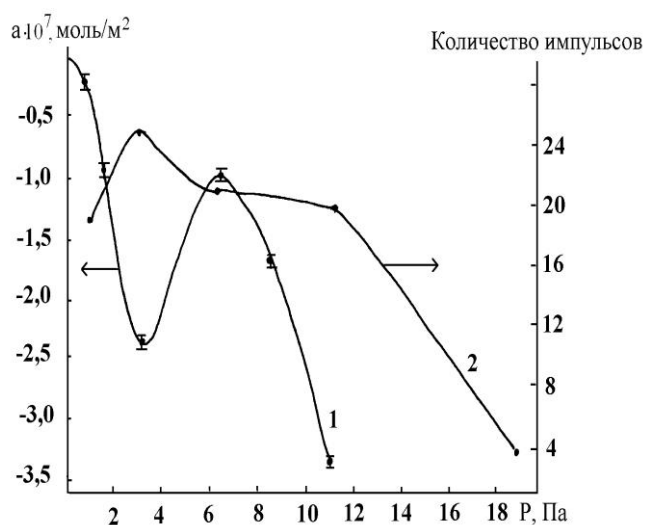


Рис. 9. Изотерма адсорбции водорода на порошке КРТ-ИР (1) и кривая изменения количества импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР при различных давлениях и 294 К (2)

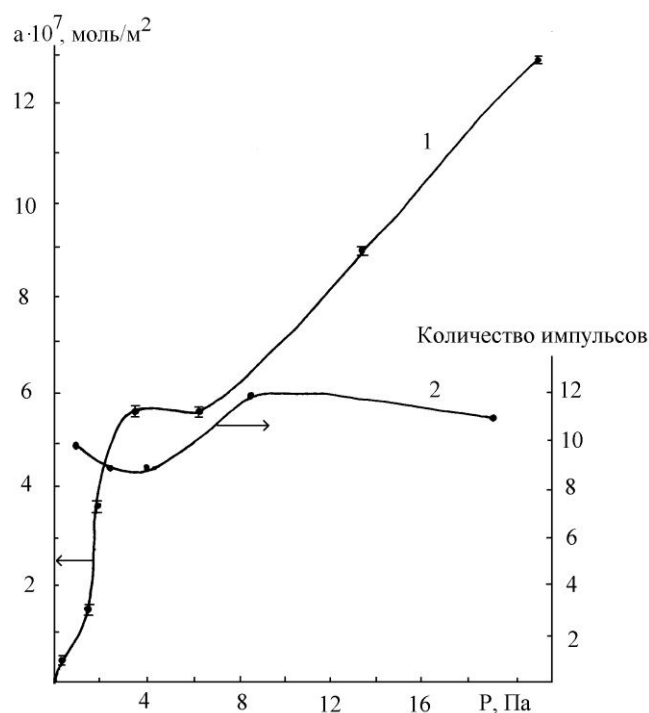


Рис. 10. Изотерма адсорбции кислорода на порошке КРТ-ИР (1) и кривая изменения количества импульсов напряжения, генерируемых монокристаллом КРТ-ИР, при различных давлениях и 294 К (2)

Совпадение длительности импульсов напряжения с характеристическими временами релаксации медленных состояний (10^{-2} с) [10] указывает на участие медленных поверхностных электронных состояний в структурных перестрой-

ках и релаксации поверхности. Медленные состояния оказывают существенное влияние также на кинетику заряжения поверхности [10]. При большой концентрации исходных состояний ход кривых $\sigma = f(t)$ определяется соотношением скоростей заряжения за счёт адсорбции и разрядки в медленных исходных состояниях (рис. 11).

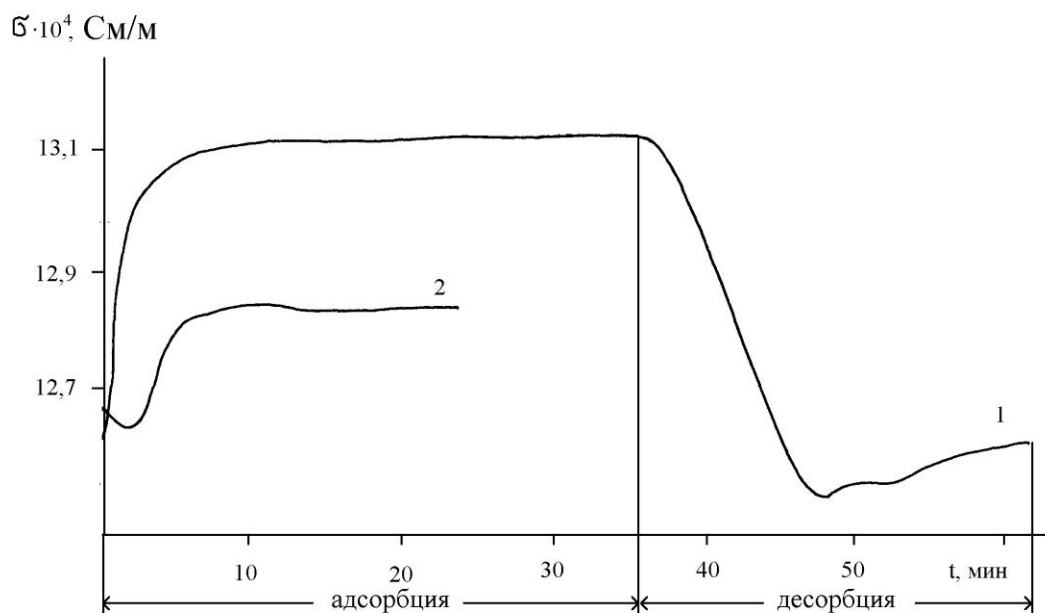


Рис. 11. Кинетические кривые электропроводности КРТ-ИР в условиях адсорбции и десорбции кислорода при 77 К и различных давлениях: 1 – 43 Па, 2 – 6 Па.

Релаксация зарядов, локализованных на медленных исходных состояниях, вызывает появление в объёме полупроводника электрических волн (обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект). Энергия, переносимая этими волнами, передаётся в адсорбционный слой и увеличивает подвижность атомов адсорбата. В зависимости от диффузионной подвижности атомов адсорбата и степени заполнения могут происходить реконструкция поверхности с образованием сверхструктуры, релаксация, образование островков. Согласно [16], для возникновения островков необходимо перемещение атомов адсорбата на большие расстояния и локализация их около особых активных центров (изломов, ступеней и др.). По-видимому, релаксация облегчает транспорт адсорбированных частиц к активным центрам поверхности. В случае преобладания сил отталкивания между адсорбированными атомами вследствие упорядочения могут образовываться различные сверхструктуры самих атомов адсорбатов [16].

Таким образом, на основе выполненных исследований можно заключить, что адсорбционное заряжение поверхности вызывает появление в кристаллах алмазоподобных полупроводников синусоидальных электрических волн (обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект), обусловленных рождением, движением и аннигиляцией точечных дефектов на дислокациях. В области примесной проводимости обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект сопровождается релаксацией поверхности полупроводника, а в области

собственной проводимости – реконструкцией, релаксацией и поверхностной сегрегацией примесей. Эффект реконструкции поверхности проявляется в виде экстремумов на изотермах адсорбции, температурных кривых изменения электропроводности, термодесорбционных кривых, КР-спектрах. В КР-спектрах изменяется сигнал рекомбинационной фотолюминесценции, появляются скрытые моды колебаний акустических и оптических фононов. Скачкообразное изменение теплот или энтропий адсорбции от заполнения поверхности, небольшой частотный сдвиг в КР-спектрах свидетельствуют об изменении состояния адсорбированного вещества, вызванного релаксацией поверхности.

3. Метод определения теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта

Открытие обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в алмазоподобных полупроводников позволило не только объяснить аномально низкие величины теплот химической адсорбции газов расходом теплоты адсорбции на образование электронных и фононных возбуждений в кристаллической решётке, но и значительно восполнить имеющиеся представления о механизме адсорбции, включающем помимо процессов диссоциации, испарения и электронных переходов, обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект, поверхностную сегрегацию примесей, реконструкцию и релаксацию поверхности.

На основе анализа большого экспериментального материала о поведении алмазоподобных полупроводников в средах различных газов предложен метод определения теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. Согласно этому методу, теплоту поверхностных химических реакций необходимо представить в виде уравнения теплового баланса:

$$q_{x.p.} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 \quad (1),$$

где q_1 - теплота диссоциации молекул адсорбата при взаимодействии их с вакансионными дефектами: $q_1(O_2) = - 494$ кДж/моль; $q_1(H_2) = - 435$ кДж/моль;

q_2 - теплота адсорбции газов на координационно-ненасыщенных атомах поверхности;

q_3 - теплота перехода электрона или дырки решётки в системе “адсорбат - полупроводник”;

q_4 - теплота обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта;

q_5 - теплота сублимации поверхностных атомов решетки при взаимодействии их с адсорбатом.

Значения q_1 , q_2 , q_5 для стандартных условий табулированы и имеются в справочниках. q_3 определяют из температурной зависимости электропроводности полупроводника в условиях адсорбции газов. Тепловой эффект поверхностной реакции или теплоту адсорбции ($q_{x.p.}$) определяют калориметрически или расчётным путём.

При известных значениях q_1 , q_2 , q_3 , q_5 и $q_{x.p.}$ из уравнения (1) можно вычислить q_4 - теплоту обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. Результаты расчёта теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эф-

фекта, возникающего в алмазоподобных полупроводников при адсорбции кислорода и водорода, представлены в табл. 2. Полученные значения по порядку величин совпадают с теплотами образования и гибели точечных дефектов в твёрдых телах, определяемой дилатометрическим и калориметрическим методами.

Таблица 2

Энергетические параметры уравнения (1) для соединений $A^x B^{8-x}$

Соединение, адсорбат		Теплота адсорбции на поверхностных атомах q_2 , кДж/моль	Теплота электронного перехода q_3 , кДж/моль	Теплота ОАПЭ q_4 , кДж/моль	Теплота сублимации поверхностных атомов q_5 , кДж/моль	Теплота поверхностных химических реакций $q_{x,p}$, кДж/моль
CdHgTe	O ₂	TeO ₂ :51,9±9,6	0,022±0,001	446,0±8,9	-	3,9±0,1
	H ₂	CdH: 65,4±0,5 HgH: 35,9±0,3	0,067±0,003	400,1±8,0	Hg ⁰ : -63,6±0,5	2,9±0,1
CdSe	O ₂	SeO ₂ :126,8±4,6 Se ⁰ : -77,2±1,4	15,2±0,3	439,3±8,8	-	10,0±0,2
	H ₂	CdH : 65,4±0,5	21,5±0,4	356,1±7,1	-	8,0±0,2
ZnSe	O ₂	SeO ₂ :126,8±4,6 Se ⁰ : -77,2±1,4	32,3±0,6	422,6±8,4	-	10,5±0,2
	H ₂	ZnH : 83,7±2,1	22,6±0,4	337,1±6,7	-	8,4±0,2
CdTe	O ₂	TeO ₂ : 51,9±9,6	6,3±0,1	442,7±8,8	-	6,9±0,1
	H ₂	CdH : 65,4±0,5	11,2±0,2	363,2±7,2	-	4,8±0,1
CuBr	O ₂	CuO:313,8±41,8	33,5±0,7	154,2±3,1	-	13,4±0,3
	H ₂	HBr:362,5±2,1	29,3±0,6	52,8±1,1	-	9,6±0,2
GaAs	O ₂	GaO:376,5±16,7	41,0±0,8	103,6±2,1	-	10,5±0,2
	H ₂	As ₂ :380,7±12,5	35,5±0,7	39,1±0,8	AsH ₃ :-16,7±0,3	12,1±0,2
Ge	O ₂	GeO ⁺ :443,5±41,8	29,3±0,6	49,5±1,0	-	3,2±0,1
	H ₂	GeH ⁺ : 376,5±8,3	13,8±0,3	47,7±0,9	-	3,1±0,1
ZnTe	O ₂	TeO ₂ : 51,9±9,6	14,0±0,3	435,6±8,7	-	7,5±0,1
	H ₂	ZnH : 83,7±2,1	16,0±0,3	342,0±6,8	-	6,7±0,1

4. Закономерность изменения кристаллохимических, электрофизических и поверхностных свойств алмазоподобных полупроводников в зависимости от теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта

Поиск корреляции между объёмными физико-химическими свойствами алмазоподобных полупроводников и их адсорбционными характеристиками целесообразно вести с позиции фундаментального энергетического подхода, согласно которому физические свойства кристаллического вещества определяются энергией кристаллической решётки. Так, при исследовании физико-химических свойств минералов и неорганических кристаллов авторы работы [17] установили, что с увеличением удельной энергии кристаллической решетки U_V увеличиваются твердость, температура плавления и теплопроводность, а мольная теплоемкость и коэффициент теплового расширения уменьшаются.

Для ковалентных кристаллов в качестве энергетической характеристики используют энергию атомизации, определяемую по уравнению Ормонта:

$$\Omega_{p,t} = Q_{p,t} + \Omega_m + \Omega_x \quad (2)$$

где $Q_{p,t}$ - тепловой эффект образования соединения АВ из простых веществ, Ω_m - энергия атомизации металла, Ω_x - энергия атомизации неметалла.

Для расчёта энергии решёток неионных кристаллов многие авторы используют модифицированные уравнения Борна и Капустинского, в которые включены структурные характеристики и термодинамические константы веществ. Для тел с атомной решёткой методы расчёта энергии по ионной решётке не годятся. Поэтому выбор расчёта энергетической прочности координационной решётки ведут в зависимости от типов химической связи. Поскольку характер связи не бывает чисто ионным или ковалентным, то пользуются приближениями, учитывающими в основном ионный или в основном ковалентный характер связи. Расчёты энергии решёток с ионно-ковалентным типом связи, выполненные для алмазоподобных полупроводников по уравнениям Ормонта (2) и Капустинского (3), показали, что энергия ионной решётки в несколько раз превышает энергию атомизации. Для соединений A^2B^6 энергии атомизации ($\Omega_{p,t}$) обнаруживают определённую сходимость с теплотами обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта, сопровождающего реконструкцию или релаксацию поверхности.

$$U_p = 256 \cdot \frac{\sum n \cdot \eta_k \cdot \eta_a}{r_k + r_a} \quad (3),$$

где $\sum n$ - число ионов в химической формуле кристалла; η_k и η_a - заряды катиона и аниона; r_k и r_a - ионные радиусы по Гольдшмидту.

В табл. 3 представлены результаты расчёта энергетической прочности решёток алмазоподобных полупроводников в сравнении с их физико-химическими свойствами. В соответствии с отмеченной в [17] закономерностью, температура плавления и микротвёрдость кристаллов алмазоподобных полупроводников лучше коррелируют с энергетической плотностью, чем с энергией атомизации. Особо следует подчеркнуть, что закономерное изменение свойств наблюдается только для отдельно взятых гомологических рядов, например, A^2B^6 , A^3B^5 , A^1B^7 . Причём, для энергетической плотности, рассчитанной по теплоте обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в кислороде (U), соблюдается линейная зависимость не только для физико-химических параметров кристаллического вещества, но и электрофизических свойств. Как видно из табл. 3, с уменьшением энергетической плотности соединений (U) во всех трех гомологических рядах закономерно уменьшаются ширина запрещенной зоны (E_g), температура плавления ($T_{\text{плав}}$) и микротвёрдость (H). Для соединений A^2B^6 найденные закономерности могут быть описаны следующими формулами:

$$\langle U \rangle = 0,7746 \cdot \langle E_g \rangle + 1,651;$$

$$\langle U \rangle = 0,0148 \cdot \langle H \rangle + 1,7943;$$

$$\langle U \rangle = 0,0025 \cdot \langle T_{\text{плав}} \rangle + 0,0746;$$

$$3\langle U \rangle = 0,7746 \cdot \langle E_g \rangle + 0,0148 \cdot \langle H \rangle + 0,0025 \cdot \langle T_{\text{плав}} \rangle + 3,5199.$$

Таблица 3

Физико-химические свойства полупроводниковых соединений $A^x B^{8-x}$

Вещество	Энергетическая плотность в кислороде U , кДж/см ³	Энергетическая плотность U_V (по Ормонту), кДж/см ³	Ширина запрещённой зоны E_g , эВ	Температура плавления $T_{\text{плав}}$, °С	Микротвёрдость H , кг/мм ²
ZnS	(18,79)**	25,73	3,67	1830	178
ZnSe	15,48	17,53	2,60	1520	135
CdS	(15,10)**	18,37	2,53	1475	98
ZnTe	14,31	14,39	2,23	1295	100
CdSe	13,35	13,68	1,88	1258	90
HgS	(12,68)**	11,21	1,78	1480	(83,5)*
CdTe	10,79	10,46	1,50	1041	60
HgSe	(7,57)**	11,04	0,20	790	(0,8)*
Cd _{0,12} Hg _{0,88} Te	7,70	8,66	0,156	730	(3,42)*
HgTe	(7,15)**	9,83	0,08	670	35
CuBr	5,06	75,68	2,94	504	21,2
CuI	-	83,72	2,80	605	192
GeGe	3,64	54,68	0,66	937	780-845
GaP	-	17,15	2,25	1467	945
GaAs	3,81	22,34	1,35	1238	750
InP	-	21,09	1,28	1055	712
GaSb	-	16,65	0,79	710	448
InAs	-	16,27	0,46	943	330
InSb	-	12,00	0,18	536	220

Примечание. Величины, указанные в скобках, получены исходя из линейной зависимости энергоплотности вещества U от микротвёрдости H^* и ширины запрещённой зоны E_g^{**} .

Очевидно, что для соединений A^3B^5 эти формулы будут иметь другой вид, поскольку свойства полупроводников чувствительны не только к структуре, но и к характеру связи.

Таким образом, с использованием фундаментального энергетического подхода на примере гомологических рядов соединений A^2B^6 , A^3B^5 впервые удалось установить корреляции между физико-химическими свойствами веществ и их энергетической плотностью, которая, в свою очередь, зависит от поверхностных (адсорбционных) характеристик вещества. Такие факты как значительная миграция междоузельных ионов и вакансий в кристаллах при адсорбции газов, закономерное изменение физико-химических свойств веществ от их энергетической плотности, близость значений теплот обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта с энергиями атомизации позволяют заключить, что энергия кристаллических решёток с ионно-ковалентным типом связи определя-

ется теплотой образования и гибели точечных дефектов или теплотой обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта.

О связи теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта с каталитической активностью полупроводников

Исследования активности полупроводниковых катализаторов в реакциях окисления (CO, NH₃), восстановления (NO, NO₂) и гидрирования (CO, CO₂) показали большую каталитическую активность полуметаллического Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te (E_g = 0,156 эВ по КР-спектрам) по сравнению с CdTe (E_g = 1,50 эВ). Это подтверждает установленную Рогинским С.Г., Крыловым О.В., Фокиной Е.А. закономерность усиления каталитической активности полупроводника с уменьшением ширины запрещённой зоны. Поскольку ширина запрещённой зоны, температура плавления и микротвёрдость зависят от энергетической плотности вещества в кислороде, которая, в свою очередь, зависит от поверхностных свойств, то универсальным критерием предвидения каталитической активности вещества может служить энергетическая плотность. Таким образом, выявленная закономерность изменения кристаллохимических, электрофизических и поверхностных свойств в зависимости от энергетической плотности учитывает локальные (активные центры), коллективные (электронные), кристаллохимические (кристаллическую структуру, межатомное расстояние, плотность, стехиометрический состав, структурные дефекты, примеси, ионизационные потенциалы атомов, их сродство к электрону, разность электроотрицательностей) и физические свойства твёрдого тела (ширина запрещённой зоны, температура плавления, микротвёрдость). Все перечисленные параметры вещества зависят от положения элементов в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Выводы

1. В полупроводниковых материалах A^XB^{8-X} установлено неизвестное ранее явление обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта. Явление характеризуется возбуждением фононов и появлением синусоидальных электрических волн в объёме полупроводника, возникающих вследствие адсорбционного заряжения поверхности и упругих взаимодействий подвижных точечных дефектов с дислокациями.
2. В области примесной проводимости обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект сопровождается релаксацией поверхности полупроводника, а в области собственной проводимости – реконструкцией, релаксацией и поверхностной сегрегацией примесей. Эффект реконструкции поверхности проявляется в виде экстремумов на изотермах адсорбции, температурных кривых изменения электропроводности, термодесорбционных кривых, КР-спектрах. В КР-спектрах изменяется сигнал рекомбинационной фотолюминесценции, появляются скрытые моды колебаний акустических и оптических фононов. Экстремальное изменение теплот или энтропий адсорбции от заполнения поверхности, небольшой частотный сдвиг в КР-спектрах свидетельствуют об изменении состояния адсорбированного вещества, вызванного релаксацией поверхности.

3. Через теплоту обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта установлена связь между объёмными (кристаллохимическими, электрофизическими) и поверхностными характеристиками соединений $A^X B^{8-X}$.

4. Дано объяснение аномально малым величинам теплот химической адсорбции газов на алмазоподобных полупроводниках. Теплота, выделяющаяся при адсорбции, расходуется на образование электронных и фононных возбуждений в кристаллической решётке.

5. Значительно восполнены имеющиеся представления о механизме адсорбции газов, включающем помимо процессов диссоциации, испарения и электронных переходов, обратный адсорбционный пьезоэлектрический эффект, поверхностную сегрегацию примесей, реконструкцию и релаксацию поверхности полупроводника.

6. Предложен метод определения теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта, сопровождающего структурные перестройки в кристаллах алмазоподобных полупроводников. Полученные значения по порядку величин совпадают с теплотами образования и гибели точечных дефектов в твёрдых телах, определяемой дилатометрическим и калориметрическим методами.

7. Впервые установлена закономерность изменения кристаллохимических, электрофизических и поверхностных свойств алмазоподобных полупроводников в зависимости от теплоты обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта.

Для соединений $A^2 B^6$ получены формулы изменения ширины запрещённой зоны, температуры плавления и микротвёрдости от энергетической плотности в кислороде. Из формул найдены значения микротвёрдости полупроводниковых материалов (HgS, HgSe), отсутствующие в справочной литературе.

8. Выявленная закономерность позволяет предвидеть каталитическую активность полупроводника, исходя из энергетической плотности в кислороде.

9. Сочетанием методов погружения в жидкометаллическую ртуть монокристаллов CdTe и термической гомогенизации в парах ртути синтезированы твёрдые растворы $Cd_x Hg_{1-x} Te$. В исходных монокристаллах CdTe и синтезированных твёрдых растворах присутствуют нестехиометрические включения кадмия. Отожженные в парах ртути образцы имеют меньшие объёмы элементарных ячеек, чем неотожженные.

10. Изучены химический состав, кислотно-основные и оптические свойства реальной поверхности твёрдых растворов CdHgTe.

Примесный и фазовый состав экспонированной на воздухе поверхности твёрдых растворов системы CdHgTe представлен CO_2 , OH⁻, H₂O, TeO₂, Hg⁰ (в виде кластеров), Hg²⁺, Te²⁻, Cd²⁺, углеводородными соединениями.

Реальная поверхность образцов обладает слабощелочными свойствами. Щелочной характер поверхности обусловлен диссоциативной адсорбцией атмосферной воды, протекающей на координационно-ненасыщенных поверхностных атомах кадмия с участием вакансионных дефектов. Образование оксида теллура TeO₂ и теллуристой кислоты H₂TeO₃ на CdTe и CdHgTe в процессе

диспергирования происходит при участии молекулярной и диссоциированной воды.

11. Установлено изменение свойств поверхности CdTe под действием зондирующего лазерного излучения: формируется поверхностная плёнка теллура, ионизируется кадмий. В КР-спектре CdTe активны продольные и поперечные оптические и акустические моды. В КР-спектре твёрдого раствора CdHgTe активны только акустические моды.

12. Установлен диссоциативный характер адсорбции O₂, H₂, CO₂, NH₃ на CdTe и CdHgTe с образованием поверхностных соединений M-H, TeO₂, CO₂^{+δ} – M^{-δ}, CO^{+δ} – M^{-δ}, M-NH₃ и M-NH₂ соответственно. Как и в случае других алмазоподобных полупроводников, в роли первичных активных центров для молекул O₂ и H₂ выступают вакансионные дефекты, а для молекул CO, CO₂, NH₃ – координационно-ненасыщенные атомы металла. Предложены схемы вероятных механизмов совместной адсорбции газов (CO + O₂, NH₃ + O₂, CO + H₂, CO₂ + H₂).

13. Изучена каталитическая активность CdHgTe и CdTe в реакциях окисления (CO, NH₃), восстановления (NO, NO₂), гидрирования (CO, CO₂), разложения муравьиной кислоты, изопропанола-2. Заметное протекание реакций отмечено при температурах, соответствующих точкам пересечения изобар индивидуальной адсорбции с изобарами смеси газов. Определены кинетические характеристики реакций.

14. Созданы сенсоры-датчики на микропримеси в различных технологических и окружающей средах. Найдены: температурный режим вакуумной обработки образцов CdHgTe без нарушения стехиометрического состава поверхности; способ очистки поверхности CdHgTe воздействием водорода; катализаторы обезвреживания отходящих газов; способ определения монооксида углерода в воздухе.

Цитируемая литература

1. Завьялов С.А., Мясников И.А. Роль поверхностных структурно-химических превращений твёрдых тел в гетерогенных процессах// Журнал физической химии. 1988. Т. 32. №10. С. 2786.
2. Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радикалорекombинационная люминесценция полупроводников. - М.: Наука, 1976. -278 с.
3. Харламов В.Ф., Васильев Н.Ф., Иващук О.А., Крутовский Е.П., Мосин Ю.В., Злоткин Е.А. Начальный пик на зависимости от времени скорости гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности кристаллофосфоров // Письма в журнал технической физики. 1998. Т. 24. №3. С.54.
4. Харламов В.Ф. Рекомбинация атомов на поверхности твёрдых тел и сопутствующие эффекты. - Томск: Изд-во ТГУ, 1994. - 207 с.
5. Харламов В.Ф. Механизм электронного возбуждения германия атомарным водородом// Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. №1. С. 28.
6. Харламов В.Ф., Фроленкова Л.Ю., Рогожина Т.С. Рекомбинация преадсорбированных радикалов на поверхности твёрдых тел в среде диссоциированного углекислого газа// Журнал технической физики. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 90.

7. Харламов В.Ф., Криволапов Н.Н., Лисецкий В.Н. Переход порядок-беспорядок на поверхности сульфида цинка в среде атомарного водорода// Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. №3. С. 142.
8. Горбачёв А.Ф., Ерофеева Г.В., Стыров В.В., Толмачёв В.М., Тюрин Ю.И. Люминесценция монокристаллов ZnS-Mn, CdS при сколе в атомарном водороде// Журнал физической химии. 1988. Т. 62. №5. С.1340.
9. Кировская И.А. Полупроводниковые катализаторы: Монография. - Омск: Изд-во ОмГТУ. 2004. - 272 с.
10. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. - Иркутск: ИГУ, 1984. - 148 с.
11. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела. - М.: Высш. шк., 1985. - 384 с.
12. Питер Ю. Основы физики полупроводников/ Пер. с англ. под ред. Захаргени Б.П. - М.: Физматлит, 2002. - 560 с.
13. Козырев С.П., Кучеренко И.В., Cestelli Gnidi M., Triboulet R. Низкочастотные оптические спектры решёточных колебаний сплава $Hg_{1-x}Zn_xTe$ //Физика твёрдого тела. Т.49. Вып. 12. 2007. С. 2199.
14. Козырев С.П., Пырков В.Н., Водопьянов Л.К. К вопросу о природе решёточной моды 137 см^{-1} //Физика твёрдого тела. Т.37. 1995. С. 1293.
15. Wan C.F., Luttmmer J.D., List R.S., Strogn R.L. Piezoelectric effects in CdHgTe devices//Journal of Electronic Materials. 1995. V. 24. №9. P. 1293.
16. Крылов И.В. Химическая электроника. - М.: Изд-во МГУ, 1993. - 168 с.
17. Зуев В.В., Аксенова Г.Я., Молов Н.А., Николайчук В.Ф. и др. Использование величин удельных энергий кристаллических решёток минералов и неорганических кристаллов для оценки их свойств // Обогащение руд. 1999. № 1-2. С. 48.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Федяева О.А. Физико-химические свойства поверхности полупроводниковой системы $Cd_xHg_{1-x}Te$: Монография. - Омск: Изд-во ОмГТУ. 2013. - 172 с.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

2. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Рентгенофотоэлектронные спектры твёрдых растворов системы $CdHgTe$ // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 12. С. 1-3.
3. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Исследование поверхности твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии //Неорганические материалы. 1994. Т. 30. №1. С. 134-135.
4. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Воздействие ИК-облучения на границу полупроводник – среда // Изв. РАН Неорганические материалы. 1997. Т. 33. №3. С. 310-313.
Effekt of IR irradiation on the surface properties of $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions/I.A. Kirovskaya, O.A. Startseva // Inorg. Mater. 1997. Vol. 33. №3. P. 254-257.
5. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Влияние γ -облучения на некоторые свойства образцов $CdTe$ // Изв. РАН Неорганические материалы. 1997. Т. 33. №3. С. 314-316.

Effect of gamma-irradiation on the surface properties of cadmium telluride/ I.A. Kirvovskaya, O.A. Startseva // *Inorg Mater.* 1997. Vol. 33. №3. P. 258-260.

6. Федяева О.А. Примесный и фазовый состав поверхности твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Журнал физ. химии.* 2011. Т.85. №7. С.1317-1321.

Fedyayeva O.A. Impurity and Phase Compositions of the Surface of $Cd_xHg_{1-x}Te$ Solid Solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2011. Vol. 85. №7. p.p. 1211-1215.

7. Федяева О.А. Исследование оптических свойств и химического состояний поверхности $CdTe$, $CdHgTe$ методом комбинационного рассеяния света // *Журнал физ. химии.* 2011. Т.85. №5. С. 993-995.

Fedyayeva O.A. A Raman Spectroscopy Study of the $CdTe$ and $CdHgTe$ // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2011. Vol. 85. №5. p.p. 901-903.

8. Федяева О.А. Каталитическое разложение муравьиной кислоты на полупроводниковых катализаторах $CdTe$, $CdHgTe$ // *Вестник Иркутского государственного технического университета.* 2011. Т. 52. №5. С. 134-139.

9. Федяева О.А. Кислотно-основные свойства поверхности твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Журнал физ. химии.* 2011. Т.85. №12. С. 2390-2393.

Fedyayeva O.A. Acid-Base of the Surfaces of $Cd_xHg_{1-x}Te$ Solid Solution // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2011. Vol. 85. №12. p.p. 2233-2236.

10. Федяева О.А. Разложение изопропанола-2 на полупроводниковых катализаторах $CdTe$, $CdHgTe$ // *Вестник Иркутского государственного технического университета.* 2011. Т. 54. № 7. С. 101-105.

11. Федяева О.А. Восстановление нитрит-ионов муравьиной кислотой на катализаторах Cd , $CdTe$ // *Вестник Иркутского государственного технического университета.* 2011. Т. 56. № 9. С. 153-156.

12. Федяева О.А. Явление обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта в полупроводниковых материалах $CdTe$, $CdHgTe$ // *Физика и техника полупроводников.* 2012. Т. 46. №2. С. 164-167.

Fedyayeva O.A. Phenomenon of the Inverse Adsorption Piezoelectric Effect in $CdTe$ and $CdHgTe$ Semiconductors // *Semiconductors.* 2012. Vol. 46. №2. p.p. 155-158.

13. Федяева О.А. Синтез и рентгеновский анализ твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Неорганическая химия.* 2012. Т. 57. №1. С. 43-45.

Fedyayeva O.A. Synthesis and X-ray Diffraction of $Cd_xHg_{1-x}Te$ Solid Solutions // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2012. Vol. 57. №1. p.p. 39-40.

14. Федяева О.А. Совместная адсорбция аммиака и кислорода на поверхности твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Журнал физической химии.* 2012. Т. 86. №3. С. 508-512.

Fedyayeva O.A. Combined Adsorption of Ammonia and Oxygen on the Surfaces of Solid Solutions of $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2012. Vol. 86. №3. p.p. 447-451.

15. Федяева О.А. Гидрирование оксидов углерода на твёрдых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. №2. С. 77-80.

16. Федяева О.А. Совместная адсорбция диоксида углерода и водорода на поверхности твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. № 4. С. 43-45.

17. Федяева О.А. Совместная адсорбция монооксида углерода и водорода на поверхности твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. №5. С. 85-88.
18. Федяева О.А. Изучение кинетики реакций гидрирования оксидов углерода на катализаторах $CdTe$ и $CdHgTe$ // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. №7. С. 51-53.
19. Федяева О.А. Закономерность изменения кристаллохимических, электрофизических и поверхностных физико-химических свойств материалов $A^x B^{8-x}$ от энергии обратного адсорбционного пьезоэлектрического эффекта // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. №9. С. 1121-1125.
- Fedyayeva O.A. Systematic Features of the Variation in the Crystal-Chemical, Electrical, and Surface Physicochemical Properties of $A^x B^{8-x}$ Materials on the Energy of the Inverse Adsorption Piezoelectric Effect // Semiconductors. 2012. Vol. 46. №9. p.p. 1097-1101.
20. Федяева О.А., Васина М.В., Пошелюжная Е.Г. Исследование системы $ZnTe-CdSe$ методом электронной микроскопии // Омский научный вестник. 2013. №3 (123). С. 52-55.
21. Федяева О.А., Васина М.В., Пошелюжная Е.Г. Рентгеновские и электронно-микроскопические исследования системы $ZnTe-CdSe$ // Журнал неорганической химии. 2014. Т.59. №2. С. 172-175.
- Fedyayeva O.A., Vasina M.B., and E.G. Poshelyuzhnaya. X-Ray Powder Diffraction and Electron Microscopic Studies of the $ZnTe-CdSe$ System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 59. №2. p.p. 46-49.

*Статьи в прочих журналах, материалах международных,
российских и региональных конференций*

22. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Адсорбционные и каталитические свойства теллурида кадмия в реакции окисления монооксида углерода // Омский научный вестник. 2004. № 4 (25). С. 82-86.
23. Кировская И.А., Федяева О.А. Термодинамический анализ адсорбции водорода и кислорода на теллуриде кадмия и твёрдых растворах $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Омский научный вестник. 2004. № 3 (28). С. 61-63.
24. Кировская И.А., Федяева О.А., Нидерквель Е.В. Каталитическое разложение муравьиной кислоты на теллуриде кадмия и ртути // Журнал «Современные наукоёмкие технологии». РАЕ. Москва. 2006. №1. С. 98-99.
25. Федяева О.А., Кировская И.А. Динамика поверхностных слоёв кремния // Журнал «Современные проблемы науки и образования» РАЕ. Москва. 2006. №2. С. 58-60.
26. Кировская И.А., Федяева О.А., Тимошенко О.Т. Каталитические свойства теллуридов и сульфидов кадмия по отношению к реакции окисления CO (II) // Журнал «Современные наукоёмкие технологии». РАЕ. Москва. 2006. №2. С. 106-108.
27. Кировская И.А. Трунов С.Н., Старцева (Федяева) О.А. Адсорбционные и электрофизические свойства $ZnTe$. Физико-химические основы технологии производства систем опто-, микро-, радиоэлектронных устройств и летатель-

- ных аппаратов.: Сб. науч. тр. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1992. № 9. С. 26-33.
28. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Получение и исследование структуры плёнок теллурида цинка. Физико-химические основы технологии производства систем опто-, микро-, радиоэлектронных устройств и летательных аппаратов.: Сб. науч. тр.- Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1992. № 9. С. 20-22.
29. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А., Коган Н.Г. Структура и химический состав поверхности твёрдых растворов системы CdHgTe. ОмГТУ. Деп. В ВИНТИ, № 119-хп 93 – Омск, 1993. 7 с.
30. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А., Коган Н.Г. Электрофизические и адсорбционные свойства твёрдых растворов системы CdHgTe. Деп. в ВИНТИ, № 120-хп 93ОмГТУ. Омск, 1993. 8 с.
31. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Поверхностные характеристики системы CdHgTe. Труды международного (4-го национального) симпозиума по адсорбции и хроматографии макромолекул. М.: ПАИМС, 1994. С. 91-95.
32. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Химическое состояние и адсорбционная активность поверхности системы CdHgTe. ОмГТУ. Омск, 1994. 7с. Деп. в ВИНТИ 30.06.94, № 1630-В94.
33. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А., Мацкевич О.С. Пошелюжная Е.Г. Коган Н.Г. Испытание различных факторов воздействия и способов обработки поверхности CdTe. Материалы науч. конф. «Ресурсосберегающие технологии. Проблемы высшего образования». Омск, 1994. С. 4-5.
34. Кировская И.А. Скутин Е.Д., Старцева (Федяева) О.А., Пошелюжная Е.Г., Юрьева А.В. Сенсоры-датчики на основе алмазоподобных полупроводников. Материалы науч. конф. «Ресурсосберегающие технологии. Проблемы высшего образования». Омск, 1994. С. 5-6.
35. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Темновая и фотоадсорбционная активность системы CdHgTe. Материалы науч. конф. «Ресурсосберегающие технологии. Проблемы высшего образования». Омск, 1994. С. 7-8.
36. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Влияние γ -облучения на свойства системы твёрдый раствор CdHgTe – среда. Материалы VI Междунар. конф. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово: Кузбассвузиздат., 1995. Ч. 1. С. 178.
37. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Процессы на границе раздела полупроводник – среда при воздействии ИК-облучения. Материалы VI Междунар. конф. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово: Кузбассвузиздат, 1995. Ч. 1. С. 179.
38. Поверхностные характеристики системы $Cd_xHg_{1-x}Te$ /Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А.//Труды международного симпозиума по адсорбции и жидкостной хроматографии макромолекул. М. 1995. С. 91-95.
39. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А., Юрьева А.В. Электрический детектор для колоночной хроматографии. Докл. 5 конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск, 1996. С. 238 – 239.

40. Кировская И.А., Старцева (Федяева) О.А. Адсорбционные сенсоры-датчики. Межвуз. сб. науч. тр. «Вопросы полиграфического производства». Омск: ОмГТУ, 1996. С. 47-50.
41. Федяева О.А., Пошелюжная Е.Г. Шлёкова Е. Ю. Каталитическое обезвреживание оксида углерода (II). Материалы науч. молод. конф. к 70-летию со дня рождения академика В.А. Коптюга. Омск: ОмГТУ, 2001. С. 189-190.
42. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Изучение природы активных центров полупроводникового катализатора. Материалы IV Междунар. науч. конф. «Динамика систем, механизмов, машин». Омск, 2002. С. 262-264.
43. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Каталитические и адсорбционные свойства теллурида кадмия. Материалы IV Междунар. науч.-техн. конф «Динамика систем, механизмов, машин». Омск, 2002. С. 259-261.
44. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Полупроводниковый катализатор селективного восстановления оксида азота (IV). Материалы всесоюз. заочной конф. «Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях». Тверь, 2002. С. 45-47.
45. Кировская И.А., Федяева О.А., Тимошенко О.Т. Каталитическое окисление угарного газа на теллуридах и сульфиде кадмия. Материалы V Междунар. науч.-техн. конф. «Динамика систем, механизмов, машин». Омск, 2004. С. 43-46.
46. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Пьезорезонансные анализаторы диоксида азота. Тез. докл. VII Конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»: Матер. VII конф. Новосибирск: Институт катализа СО РАН. 2004. Т. 1. С. 45-46.
47. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Каталитическое обезвреживание от CO и NO₂. Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Региональные аспекты обеспечения социальной безопасности населения юга Западной Сибири – проблемы снижения рисков и смягчения последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера» Барнаул, 2004. С. 150-151.
48. Каталитическое разложение муравьиной кислоты на теллуриде кадмия и ртути /Кировская И.А., Федяева О.А., Нидерквель Е.В.//Технология катализаторов: Материалы Всерос. научн. конф. М., 2005. С. 43-44.
49. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В., Быкова Е.И. Пьезорезонансные анализаторы. Материалы 5-й Международной конференции «Не разрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности» - Москва: Машиностроение – 1. 2006. С. 143.
50. Кировская И.А., Федяева О.А., Храмович О.В., Попик А.Д., Заболотный Р.С. Каталитическая денитрификация стоков. Материалы VI Междунар. науч.-техн. конф. «Динамика систем, механизмов, машин». Омск, 2007. С. 211-214.
51. Кировская И.А., Федяева О.А., Северина Е.В. Реакции гидрирования оксидов углерода на CdTe, CdHgTe. Материалы VI Междунар. науч.-техн. конф. «Динамика систем, механизмов, машин». Омск, 2007. С. 214-217.
52. Кировская И.А., Миронова Е.В., Букашкина Т.Л., Федяева О.А. Каталитическое обезвреживание угарного газа на CdTe и его твёрдых растворах. Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность». Омск, 2008. С. 234-241.

53. Кировская И.А., Миронова Е.В., Букашкина Т.Л. Моногарова С.С., Федяева О.А. Обезвреживание угарного газа на новых низкотемпературных катализаторах. Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность» Омск, 2008. С. 148-157.
54. Федяева О.А. Взаимодействие аммиака и углекислого газа с поверхностью твёрдых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$. Материалы V Междунар. конф. «Современное состояние естественных и технических наук». Москва, 2012 г. С. 42-48.
55. Федяева О.А., Васина М.В. Электронно-микроскопические исследования системы $ZnTe-CdSe$. Материалы V Всерос. науч.-техн. конф. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность». Омск, 2013. С. 184-186.
56. Федяева О.А., Макашов К.К., Ахезин В.М. Синтез и практическое применение квантовых точек на основе теллурида кадмия. Материалы 2 региональной науч.-практ. конф. «Наука и молодёжь». Омск, 2013. С. 13-16.
57. Федяева О.А. Адсорбция смесей водорода и кислорода на теллуриде кадмия. Материалы XI Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки». Москва, 2013 г. С. 27-31.

Патенты на изобретения

58. Кировская И.А., Федяева О.А., Юрьева А.В. Электрический детектор для колоночной хроматографии. А.с. 4829 РФ, МПК 6 G 01 N 30/64. – 95114236/20; Заявлено 08.08.95; Оpubл. 16.08.97, Бюл. № 8. – 2с.: ил.
59. Кировская И.А., Федяева О.А. Полупроводниковый анализатор. А.с. 5652 РФ, МПК 6 G 01 N 30/00. – 96101942/20; Заявлено 01.02.96; Оpubл. 16.12.97, Бюл. № 12. – 2с.: ил.
60. Кировская И.А., Федяева О.А. Датчик влажности газов. Пат. 2125260 РФ, МПК 6 G 01 N 27/12. – 97104680/25; Заявлено 25.03.97; Оpubл. 20.01.99, Бюл. № 2, Приоритет 25.03.97. – 2с.: ил.
61. Кировская И.А., Федяева О.А. Пьезорезонансный датчик влажности газов. Пат. 2141639 РФ, МПК 6 G 01 N 5/02. – 98110339/28; Заявлено 28.05.98; Оpubл. 20.11.99, Бюл. № 32, Приоритет 28.05.98. – 2с.: ил.
62. Кировская И.А., Федяева О.А. Способ очистки поверхности теллурида кадмия и ртути. Пат. 2152109 РФ, МПК 7 H 01 L 21/465. – 98113040/28; Заявлено 29.06.98; Оpubл. 27.06.00, Бюл. № 2, Приоритет 29.06.98. – 2с.: ил.
63. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Датчик диоксида азота. Пат. 2274853 РФ, МПК G 01 N 27/12 (2006/01); Заявка № 2004121265 12.07.2004; Оpubл. 20.04.2006, Бюл. № 11, Приоритет 12.07.2004. – 2с.
64. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Пьезорезонансный газовый датчик. Пат. 2274854 РФ, МПК G 01 N 27/12 (2006/01); Заявка № 2004123814/28 03.08.2004; Оpubл. 20.04.2006, Бюл. № 11, Приоритет 03.08.2004. – 2с.
65. Кировская И.А., Федяева О.А., Миронова Е.В. Катализатор окисления оксида углерода. Пат. 2308321 РФ, МПК C1 B01J 27/02 (2006.01); B01J 23/06 (2006.01); B01D 53/62 (2006.01); B01D 53/94; Заявка № 2006107088/04 06.03.2006; Оpubл. 20.10.2007, Бюл. № 29, Приоритет 06.03.2006. – 2с.