

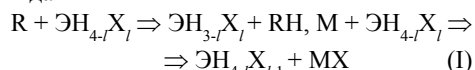
Фундаментальные исследования

Химические науки

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ¹Виноградова М.Г., ²Папулова Д.Р.¹Тверской институт экологии и права²Тверской государственный университет

Тверь, Россия

Обсуждаются реакции радикального замещения вида



(Э = C, Si, Ge, ... ; X = D, T, F, Cl, ... ; R = D, Cl, CH₃, ... , M = Na, ...) в атом-атомном представлении [1]. При учете попарных взаимодействий атомов тепловые эффекты реакций (q_l), энергии активаций (ε_l), а также (при близости предэкспоненциальных множителей Z) и логарифмы констант скоростей реакций ($\lg k_l$) появляются как квадратичные функции степени замещения l

$$F_l = a_s + b_s l + c_s l^2. \quad (1)$$

Здесь a_s , b_s , c_s , ... – параметры, свои для каждого из $F = q_l$, ε_l , $\lg k_l$ в определенной серии

однотипных реакций. Если выполняется условие: взаимодействие разнородных частиц равно сумме взаимодействий однородных частиц (допущение о среднем арифметическом для невалентных взаимодействий), то $c_s = 0$, и характеристики F_l (1) становятся линейными функциями l , что подтверждается в ряде случаев (таблица 1) [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-96403-рЦентр-а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. - Тверь: ТвГУ, 2002. - 232 с.

2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Феноменологические методы исследования взаимосвязи «структура – свойство» в атом-атомном представлении: Обзор //Вестн. Твер. гос. ун-та. 2005. Сер. Химия. Вып. 2. С. 5-40.

Таблица 1. Тепловые эффекты, энергии активации и логарифмы констант скоростей реакций¹ $\text{Na} + (\text{CH}_3)_l\text{Cl}_{m-l}\text{C}-\text{Cl} \Rightarrow \text{NaCl} + (\text{CH}_3)_l\text{Cl}_{m-l}\text{C}$ ($T = 548 \text{ K}$)

Реакция	q_l , кДж/моль		ε_l , кДж/моль		$\lg k_l$ ($k, \text{c}^{-1}\text{cm}^3/\text{моль}$)	
	Опыт	Расч.	Опыт	Расч.	Опыт	Расч.
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{Cl} \Rightarrow$	60,7	(60,7)	41,8	(41,8)	10,7	(10,7)
$\text{Na} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \Rightarrow$	81,6	(81,6)	31,0	(31,0)	11,75	(11,75)
$\text{Na} + \text{CHCl}_3 \Rightarrow$	102,5	102,5	20,9	20,2	12,7	12,8
$\text{Na} + \text{CCl}_4 \Rightarrow$	123,8	123,4	14,4	9,4	13,3	13,8
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \Rightarrow$	71,1	(71,1)	39,3	(39,3)	10,85	(10,85)
$\text{Na} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCl} \Rightarrow$		81,5	36,0	36,8	11,18	11,0
$\text{Na} + (\text{CH}_3)_3\text{CCl} \Rightarrow$	94,1	91,4	32,6	34,3	11,52	11,15
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{CHCl}_2 \Rightarrow$		92,0		28,5	11,89	11,90
$\text{Na} + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \Rightarrow$		112,9		17,7		12,95
$\text{Na} + (\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2 \Rightarrow$		102,4		26,0	12,45	12,05

¹В скобки заключены значения, использованные для определения параметров.

НОВАЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ
СИСТЕМА InSb-CdS

Кировская И.А., Филатова Т.Н.

Омский государственный технический

университет

Омск, Россия

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению совершенно новой, ранее не полученной полупроводниковой системы InSb-CdS. Особенностью входящих в нее бинарных соединений является абсолютная противоположность свойств, обусловленная, прежде всего, характе-

ром их связей: InSb имеет самую слабую ковалентную связь, CdS – одну из самых сильных ковалентно-ионных. Это позволяет ожидать оригинальность в поведении твердых растворов на их основе.

Твердые растворы в порошкообразном и пленочном состояниях получали соответственно методами изотермической диффузии бинарных компонентов (InSb, CdS) в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах ($T = 1273 \text{ K}$) [1] и дискретным термическим напылением с последующим отжигом на различные подложки (электродные площадки пьезокварцевых резонаторов,

ситалл, монокристаллы KBr, стекло) с последующим гомогенизирующим отжигом [2].

Для идентификации и изучения свойств впервые полученных твердых растворов проводили рентгенографические, термографические, электрофизические, микроструктурные и кислотно-основные исследования.

Исследования проводили: рентгенографические – на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ – изучении с добавлением к исследуемому эталонного вещества (α – кварца с точно известными параметрами элементарной ячейки и углом скольжения θ , близким к θ исследуемого вещества); термографические (дифференциальный термический и термогравиметрический анализы) – на дифференциальном термическом анализаторе DTG-60, Shimadzu в интервале температур 303–1273 К; электрофизические – статическим и динамическим зондовыми методами по компенсационной схеме; микроструктурные – с использованием атомно-силового микроскопа Solver PRO (NT-MTD); кислотно-основные – методами гидrolитической адсорбции (определение pH-изостояния), механохимии и неводного кондуктометрического титрования.

Поскольку к началу настоящей работы отсутствовала информация о протяженности области образования твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{CdS})_{1-x}$, синтез осуществляли в широком диапазоне составов ($x = 0,01 - 0,80$).

Рентгенографический анализ показал, что при составах с $x = 0,05 - 0,80$ рентгенограммы содержат линии, соответствующие α -CdS гексагональной модификации, и с увеличением содержания CdS интенсивность этих линий растет.

Такой факт свидетельствует об ограниченной взаимной растворимости компонентов системы InSb-CdS. Сделано заключение: интервал растворимости CdS в InSb составляет 0 – (3–4) мол %. В этом интервале рассчитанные значения параметра решетки с составом изменяются экстремально (минимум приходится на $(\text{InSb})_{0,99}(\text{CdS})_{0,01}$), а рентгенографическая плотность – практически линейно (рис. 1). Причем, параметры решеток для твердых растворов $(\text{InSb})_{0,97}(\text{CdS})_{0,03}$ и $(\text{InSb})_{0,96}(\text{CdS})_{0,04}$ одинаковы, что дополнительно подтверждает установленный интервал растворимости CdS в InSb.

Его малую протяженность логично связать с энергетическим и геометрическим факторами: вследствие различий типов химической связи в исходных бинарных соединениях (InSb, CdS) и размеров замещающих и замещаемых атомов (In, Cd, Sb, S) в твердых растворах системы InSb-CdS изменение энергии связей в них с увеличением содержания CdS сопровождается нарушением целостности кристаллической решетки и выделением второй фазы. На основе анализа свойств и взаимодействий элементарных составляющих системы несовпадение характеров зависимостей от состава рассчитанных значений параметра решетки (наличие положительного и отрицательного отклонений от правила Вегарда) и рентгеновской плотности можно объяснить неравномерным распределением катион-анионных компонентов [3]. Здесь уместно также отметить, что по результатам микроструктурных исследований, пленки компонентов системы InSb-CdS имеют поликристаллическую структуру с неоднородным характером распределения кристаллов.

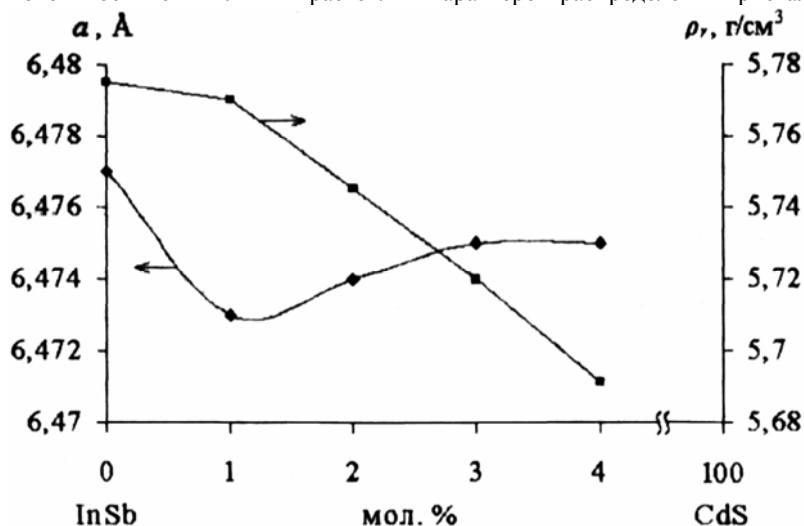


Рис. 1. Зависимости параметра решетки (a) и рентгеновской плотности (ρ_r) от состава системы $(\text{InSb})_x(\text{CdS})_{1-x}$

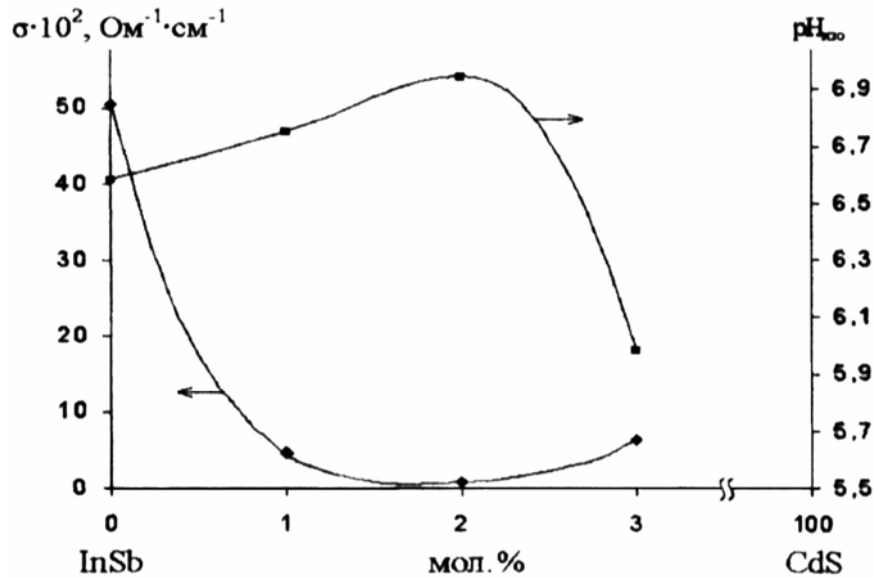


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности и pH-изоэлектрического состояния поверхности от состава системы InSb-CdS

Вышеописанные результаты исследований подтверждают и дополняют результаты термографических, электрофизических и кислотно-основных исследований.

На термограммах InSb и твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 1, 2, 3$ мол %) обнаружены эндо- и экзоэффекты, сопровождающиеся ростом массы образцов в исследованном интервале температур и отличающиеся по интенсивности. Последняя с увеличением содержания CdS сначала падает (до 2 мол %), а затем растет. Эндотермические эффекты отвечают температурам плавления образцов; причиной экзотермических эффектов является, скорее всего, образование продуктов окисления, поскольку при этих температурах происходит значительный прирост массы.

Зависимости $\sigma = f(x_{\text{CdS}})$ и $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdS}})$ носят экстремальный характер (σ минимальна, $\text{pH}_{\text{изо}}$ максимальна для твердого раствора $(\text{InSb})_{0,98}(\text{CdS})_{0,02}$). Подщелачивание поверхности в ряду $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_{0,98}(\text{CdS})_{0,02}$ свидетельствует об уменьшении силы и концентрации кислотных центров, ответственными за которые преимущественно выступают координационно-ненасыщенные атомы (In, Cd), способные изменять свои функциональные способности с изменением координационного окружения в многокомпонентных системах [1,4]. Таким образом, отмеченное изменение кислотных характеристик поверхности есть результат изменения координационного окружения атомов кадмия и индия и, как следствие, роста концентрации ионных пар с образованием нейтральных комплексов типа $(\text{CdS})^0$ (при более основных свойствах соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$). С процессом образования нейтральных ионных пар, сопровождающимся уменьшением общего числа заряженных рассеивающих центров, связано и резкое уменьшение

электропроводности в указанном ряду. Дальнейшее увеличение содержания сульфида кадмия сопровождается уменьшением ионных пар, некоторым ростом избыточных атомов серы, соответственно ростом ионности связи и концентрации заряженных рассеивающих центров. Это должным образом сказывается на силе кислотных центров и электропроводности (рис. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. –160 с.
2. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. -312 с.
3. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1. М.: Мир, 1988. – 558 с.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. – 220 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{InSb}-\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Кировская И.А., Шубенкова Е.Г., Миронова Е.В., Рудько Т.А., Быкова Е.И.

Омский государственный технический университет
Омск, Россия

В работе анализируются результаты синтеза и исследования физико-химических свойств твердых растворов систем InSb-ZnTe, InSb-CdTe, использованных и для их аттестации.

Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварце-