

На правах рукописи

Мурашко Юрий Александрович

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ZnTe-CdTe**

02.00.04- Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Омск-2006

Работа выполнена на кафедре физической химии
Омского государственного технического университета

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки и техники РФ
доктор химических наук, профессор
И.А. Кировская

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Е.Г. Атавин

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Г.И. Раздьяконова

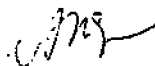
Ведущая организация - Омский научно-исследовательский
институт приборостроения

Защита диссертации состоится 28 декабря 2006 в 9.00 на
заседании Совета по защите диссертаций К 212.178.04 при Омском
государственном техническом университете по адресу: 644050, г.Омск,
пр. Мира, 11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Омского
государственного технического университета.

Автореферат разослан « 27 » ноября 2006 г.

Учёный секретарь Совета К 212.178.04
кандидат химических наук, доцент



А.В. Юрьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современных автоматизированных систем управления технологическими процессами, экологический мониторинг, необходимость перехода на эффективные системы жизнеобеспечения с низким энергопотреблением ставят перед наукой задачу поиска новых материалов для микроэлектроники и разработки методов целенаправленного воздействия на их физические свойства. Творческий коллектив, возглавляемый профессором Кировской И.А., много лет целенаправленно решает задачи по разработке технологий синтеза и исследованию физико-химических свойств многокомпонентных полупроводниковых систем. Проводимые исследования имеют цель выработать строго научный подход к описанию и прогнозированию свойств новых материалов [1-3].

Научный и практический интерес к полупроводниковым твердым растворам халькогенидов цинка и кадмия обусловлен уникальными особенностями исходных бинарных соединений: высокой чувствительностью к различным излучениям в сочетании с радиационной устойчивостью, люминесцентными, пьезоэлектрическими и другими свойствами, а также возможностью их плавного изменения при варьировании соотношения компонентов. Полупроводниковые твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}Te$ представляют собой перспективный материал для создания разнообразных оптоэлектронных и телевизионных приборов [4]. Они широко используются в качестве материала подложки при выращивании эпитаксиальных гетероструктур $Cd_xHg_{1-x}Te/ZnCdTe$, на основе которых уже созданы матричные инфракрасные фотоприёмники, работающие в спектральном диапазоне 3-5 и 8-14 мкм [5]. Твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}Te$ зарекомендовали себя в качестве рабочих элементов многих приборов опто- и микроэлектроники. Они используются для создания лазерных излучающих элементов, люминесцентных и электролюминесцентных экранов, являются перспективными материалами для фото- и пьезопреобразователей, высокоэффективных детекторов большой площади для регистрации гамма-излучения. Для всех перечисленных областей применения твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ наиболее важной является информация как об изменении объёмных так и поверхностных свойств материалов. На сегодняшний день объёмные свойства достаточно хорошо изучены.

В то же время поверхностные свойства твердых растворов системы $ZnTe-CdTe$, знание которых открывает широкий спектр возможностей их практического применения нуждаются в исследовании. Какие-либо данные о них в литературе отсутствуют. Хотя принципиальная возможность создания на основе твердых растворов многокомпонентных алмазоподобных полупроводников сенсоров для газового анализа и активных катализаторов достаточно обоснована [6-8], реализация их невозможна без получения исчерпывающей информации о поверхностных свойствах системы

ZnTe-CdTe, теоретически обоснованных выводов. Поэтому необходимо всестороннее изучение структуры поверхности, её химического состава, степени и характера взаимодействия с различными средами.

Отсутствие информации о физико-химических свойствах поверхности не позволяет в настоящее время ответить на ряд важнейших вопросов полупроводниковой техники и химической технологии. Практическая ценность названных объектов и необходимость знания их поверхностных свойств обуславливают необходимость выполненных в работе исследований и делают их актуальными.

Цель работы. Получить твёрдые растворы системы ZnTe-CdTe в новом технологическом режиме; изучить, в сравнении с бинарными полупроводниками, физико-химическое состояние их поверхности: химический состав, адсорбционные и электрофизические свойства; оценить чувствительность поверхности к адсорбатам, отличающимся по электронной природе и являющимися типичными компонентами окружающей и технологических сред, определить возможности прогнозирования поверхностных свойств систем типа $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$ для создания материалов для газового анализа.

В соответствии с сформулированной целью были поставлены следующие задачи:

- ♦ модернизировать технологию синтеза и получить непрерывный ряд твёрдых растворов замещения системы ZnTe-CdTe в форме порошков и плёнок;

- ♦ изучить объёмные свойства компонентов системы (структурные, термографические, электрофизические) и аттестовать полученные твёрдые растворы;

- ♦ исследовать химическое, кислотно-основное и электронное состояние поверхности, её адсорбционные, оптические (ИК-спектроскопические) и электронно-спектроскопические (РФЭ-спектроскопические) свойства;

- ♦ на основе результатов выполненных исследований и литературных данных о реальной поверхности алмазоподобных полупроводников сделать заключение о механизмах взаимодействия поверхности компонентов системы ZnTe-CdTe с выбранными адсорбатами (CO_2 , H_2O , NH_3);

- ♦ установить закономерности изменения с составом системы изученных объёмных и поверхностных свойств, взаимосвязь между ними;

- ♦ сделать заключение о возможности прогнозирования поверхностных свойств многокомпонентных полупроводников типа $(A^{II}B^{VI})_x(A^{II}B^{VI})_{1-x}$ и создания высокочувствительных адсорбентов – первичных преобразователей сенсоров-датчиков;

♦ разработать практические рекомендации по использованию полученных адсорбентов в полупроводниковом газовом анализе.

Научная новизна.

1. Модернизирована технология синтеза твёрдых растворов системы ZnTe-CdTe;

2. С использованием адсорбционной установки "Sorpty-1750" ("Fisons", Италия) изучена структура поверхности, определена удельная поверхность полученных твёрдых растворов и бинарных соединений.

3. Впервые изучены термографические свойства одновременно бинарных (ZnTe, CdTe) и тройных ($Zn_xCd_{1-x}Te$) компонентов данной системы. Показано: форма кривых термограмм окисления твёрдых растворов на воздухе и положение экстремумов на них постепенно изменяются с увеличением содержания CdTe от характерных для ZnTe к характерным для CdTe, что дополнительно свидетельствует об образовании твёрдых растворов замещения.

4. Впервые исследованы физико-химические свойства поверхности компонентов системы:

- химический состав и кислотно-основные;

- электронно-спектроскопические (РФЭ-спектроскопические) и оптические

(ИК-спектроскопические) при различных обработках поверхности (при выполнении

ИК-спектроскопических исследований была усовершенствована методика снятия

ИК-спектров МНПВО);

- адсорбционные и электрофизические по отношению к CO_2 , H_2O и NH_3 .

5. Подтверждён механизм и выявлены закономерности адсорбционного взаимодействия в зависимости от условий, природы адсорбата и состава системы.

6. Получены диаграммы состояния "поверхностная характеристика (кислотно-основная, адсорбционная, электрофизическая) - состав".

7. Установлена взаимосвязь между закономерностями изменения с составом кислотно-основных, адсорбционных, электрофизических свойств поверхности.

8. Показаны возможности:

- моделирования зависимостей "свойство-состав" для систем типа $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$;

- прогнозирования адсорбционных свойств трёхкомпонентных твёрдых растворов $(A^{IV}B^{VI})_x(A^{IV}B^{VI})_{1-x}$ на основе зависимостей "свойство-

состав” и объёмных, поверхностных свойств исходных бинарных соединений;

– использования твёрдого раствора состава $(\text{ZnTe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ в качестве материала для сенсора-датчика на CO_2 .

Защищаемые положения:

1. Результаты получения и аттестации твёрдых растворов замещения системы ZnTe-CdTe .

2. Основные выводы о химическом составе и электронно-спектроскопических свойствах поверхности твёрдых растворов и бинарных компонентов данной системы. Установленные специфические особенности в поведении поверхности твердых растворов.

3. Заключение о механизмах и закономерностях взаимодействия поверхности изученных адсорбентов с диоксидом углерода, водой и аммиаком.

4. Взаимосвязь основных опытных зависимостей кислотно-основных, адсорбционных и электронных свойств как результат единой природы активных центров и поверхностных состояний.

5. Диаграммы состояния “свойство-состав” и способ прогнозирования адсорбционных свойств и поверхностной чувствительности компонентов системы типа $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$ к различным по природе газам и возможности создания эффективных материалов для их анализа.

6. Рекомендации по созданию на основе полученных новых материалов активных и селективных сенсоров-датчиков.

7. Результаты испытания созданных сенсоров-датчиков на микропримеси CO_2 и NH_3 .

Практическая значимость работы

1. Модернизирована технология получения твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в форме порошков и плёнок. Найдены оптимальные условия и режимы синтеза, обеспечивающие минимальный разброс параметров решетки. Установлен температурный режим вакуумной обработки образцов твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ без нарушения стехиометрии их поверхности.

2. На основе анализа диаграмм “физическое или физико-химическое свойство-состав” предложен способ прогнозирования поверхностной чувствительности компонентов системы ZnTe-CdTe и ей подобных.

3. Создан новый материал - твёрдый раствор состава $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ с повышенной адсорбционной активностью по отношению к диоксиду углерода.

4. С использованием данного материала в качестве первичного преобразователя предложен и испытан сенсор-датчик на микропримеси CO_2

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: III Международной научно-технической конференции "Динамика систем, механизмов и машин", -Омск, 1999; IV Международной научно-технической конференции "Динамика систем, механизмов и машин", -Омск, 2001; XL и XLI Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс", Химия, -Новосибирск: НГУ, 2002 и 2003 г; V Международной научно-технической конференции "Динамика систем, механизмов и машин", -Омск, 2004; VII Конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока", -Новосибирск, 2004; V Международной конференции "Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности", -М.: Машиностроение-1, 2006.

Результаты проведенных исследований опубликованы в 11 работах.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приводится обзор и анализ литературных данных по кристаллохимическим, термодинамическим, химическим, электрофизическим и оптическим свойствам теллуридов цинка и кадмия и их твердых растворов. Систематизированы результаты исследований поверхностных адсорбционных свойств. Дано обоснование необходимости их комплексного изучения. Представлен краткий обзор способов получения твердых растворов $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$, а также методов исследования свойств поверхности твердых адсорбентов.

Во второй главе описаны способы синтеза и аттестации полученных твердых растворов, а также методы исследования химического состава поверхности и её свойств: кислотно-основных, адсорбционных, электронно-спектроскопических (РФЭ-спектроскопических), оптических (ИК-спектроскопических) при различных обработках и электрофизических при адсорбции газов CO_2 , H_2O , NH_3 .

В качестве объектов исследования использовали поликристаллические порошки, синтезированные в лаборатории кафедры физической химии ОмГТУ методом термической диффузии исходных бинарных компонентов при температуре 1273 К в течении 100 часов, и тонкие пленки, полученные методами лазерного и дискретного термического распыления в вакууме. Идентификацию твердых растворов проводили рентгенографическим, термографическим и электрофизическим методами.

Фазовый анализ компонентов системы проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения CuK_α длина волны $\lambda=1,54056\text{Å}$. Ускоряющее напряжение составляло 35 кВ, ток рентгеновской трубки – 15 мА.

Состав реальной поверхности компонентов системы ZnTe-CdTe исследовали методами энерго-масс-спектрометрии на установке ЭМАЛ-2 и термодесорбционной масс-спектрометрии с помощью масс-спектрометра МИ-1201, а также методом РФЭС.

Для выяснения закономерностей, механизма взаимодействия молекул газов с поверхностью привлекались методы термодесорбционной спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения и ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Адсорбционно-десорбционные исследования свойств поверхности по отношению к воде, аммиаку и диоксиду углерода проводили в режиме программированного нагрева в интервале температур 295-650 К с привлечением масс-спектрометрической регистрации продуктов десорбции. При проведении кинетического анализа спектров термодесорбции использовали модель дискретно-неоднородной поверхности. Параметры десорбционных комплексов оптимизировали симплекс-методом.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра ИКС-29 в режиме пропускания и по методике МНПВО в области волновых чисел от 800 до 4000 см^{-1} . Перед измерениями образцы подвергали термовакуумной обработке при давлении $<10^{-4}$ Па. Температурный режим устанавливали исходя из физико-химических свойств образцов. Усовершенствованная конструкция приставки МНПВО позволяла перед напуском адсорбата и снятием спектра проводить вакуумирование и термообработку образца. Рабочая призма МНПВО-приставки была изготовлена из монокристаллического германия (поверхность не ориентировалась) размером $50 \times 24 \times 2$ мм с острым углом 45° , удельное сопротивление 1,5 $\text{КОМ}\cdot\text{см}$. Геометрия призмы при угле падения $\alpha \sim 80^\circ$ обеспечивала 4 полных отражения, на выходе фиксировалось около 40% интенсивности входного потока ИК-излучения. Компоненты системы ZnTe-CdTe наносили на поверхность рабочего тела в виде тонких пленок.

Химическое состояние поверхности компонентов системы ZnTe-CdTe изучали методом РФЭС на электронном спектрометре ESCA LAB 5 HP (производства фирмы Vacuum Generators, Великобритания) с использованием излучения MgK_α ($\lambda=9,889\text{Å}$). Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Образец закреплялся на держателе с помощью специального термостабильного серебряного клея.

Ионное травление проводилось в камере подготовки образцов. При проведении аргоновой бомбардировки фоновое давление аргона в камере составляло $5 \cdot 10^{-4}$ Па, энергия ионов Ar^+ составляла 3 кэВ, а средний ток на образце 25 мкА. Угол между пучком ионов и нормалью к поверхности образца составлял 45 градусов. Запись спектров осуществлялась после переноса образца в камеру анализатора без контакта с атмосферой. Перед проведением экспериментов спектрометр калибровался по линиям золота и меди: $\text{Au } 4f_{7/2} = 84,0$ эВ и $\text{Cu } 2p_{3/2} = 932,7$ эВ.

Исследования электрофизических свойств в условиях адсорбции газов проводили при помощи прямых вольтамперметрических измерений по двух и четырёх электродным схемам. Контактные площадки создавались методом магнетронного распыления платины, при этом контакты изготавливались в одном технологическом цикле с нанесением пленки исследуемого полупроводника, без промежуточного контакта с атмосферой.

В третьей главе представлены экспериментальные данные. Полученные материалы идентифицированы как твердые растворы замещения. Описаны результаты исследований химического состава, кислотно-основных, адсорбционных, оптических, электронно-спектроскопических и электрофизических свойств их поверхности.

В четвертой главе дана интерпретация полученных результатов, проанализирован характер, закономерности изменения поверхностных свойств системы ZnTe-CdTe в зависимости от состава и других факторов.

Исследуемые объекты, их получение и идентификация

В ходе работы исследования проводили с использованием мелкодисперсных порошков чистых ZnTe , CdTe и твердых растворов приготовленных на их основе, а также пленок различной толщины. Исходные бинарные полупроводники были синтезированы по стандартным методикам в специализированных лабораториях. Получение твердых растворов системы ZnTe-CdTe проводилось в лаборатории кафедры физической химии ОмГТУ на основе чистых бинарных соединений двумя способами: изотермической диффузией исходных бинарных компонентов при высокой температуре и осаждением из газовой фазы после лазерного распыления мишеней из ZnTe и CdTe .

В первом случае- синтез твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ проводили в вакуированных и запаянных кварцевых ампулах при температуре ниже температуры плавления бинарных компонентов. Исходным материалом служили порошки ZnTe и CdTe . Смеси разного процентного состава

теллуридов цинка и кадмия после тщательного перемешивания и растирания в агатовой ступке помещали в кварцевые ампулы, где подвергали термовакуумированию для удаления адсорбированных газов и паров воды при 373К в течение 30 минут с после чего отпаивали. На первом этапе синтеза плавно увеличивали температуру от комнатной до максимального значения 1273К, после чего в течение длительного времени (10-12 часов) выдерживали при этой температуре, затем охлаждали до первоначальной. Эту процедуру повторяли 10 раз, суммарное время высокотемпературного синтеза составляло 100 часов. Для синтеза использовали камерную лабораторную электropечь сопротивления СНОЛ 1,6,2,5.1/11-ИЗ с автоматическим регулированием температуры, охлаждение происходило - в режиме выключенного нагрева. Получен ряд твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ в мольных соотношениях от $x=0,1$ до $x=0,9$ с шагом в 0,1.

Во втором случае, мишени из CdTe и ZnTe вначале помещали в камеру установки, вакуумировали и проводили предварительную термическую обработку, затем распыляли под действие лазерного излучения. После распыления вещества осаждались на подогретые подложки из ситалла или слюды. Варьирование состава системы при этом достигалось программированным сканированием лазера по поверхностям мишеней. Таким способом были получены пленки твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ того же количественного состава что и в первом случае, толщиной от 0,2 до 1,5 мкм.

Образцы, полученные тем и другим способом, были исследованы на установке рентгеновского фазового анализа (РФА) ДРОН-3. Для анализа образцов, полученных лазерным распылением, выбирались пленки толщиной 1-1,2 мкм на ситалле. При обработке спектров РФА установлено, что в обоих случаях синтезированы твердые растворы замещения системы ZnTe-CdTe с кристаллической структурой сфалерита. Постоянная решетки и межплоскостное расстояние во всем диапазоне составов изменяется линейно в соответствии с законом Вегарда (табл. 1 и рис. 1-2).

О том же свидетельствует и отсутствие дополнительных линий, соответствующих непрореагировавшим бинарным компонентам в РФА спектрах. Близкими получились значения рентгенографической плотности, рассчитанные по экспериментальным данным и взятые из литературных источников. Их изменения с составом также имеют сходный характер (табл.1).

Таблица 1

Значения параметра решетки (a), межплоскостного расстояния (d), объема (V) и массы (M) элементарной ячейки, рентгеновской плотности (ρ_r), рассчитанной по экспериментальным данным, и (ρ_0), взятого из справочника[9], в ряду компонентов системы ZnTe-CdTe

| № | Состав системы | a , нм | d (111), нм | V , нм ³ | M , г/моль | $\rho_r \cdot 10^3$, кг/м ³ | $\rho_0 \cdot 10^3$, кг/м ³ |
|----|------------------------|----------|---------------------|-----------------------|-----------------|--|--|
| 1 | ZnTe | 0,6108 | 0,3548 | 0,2279 | 771,88 | 3386 | 3395 |
| 2 | 90% ZnTe - 10% CdTe | 0,6123 | 0,3556 | 0,2296 | 790,69 | 3423 | 3437 |
| 3 | 80% ZnTe - 20% CdTe | 0,6172 | 0,3581 | 0,2351 | 809,50 | 3443 | - |
| 4 | 70% ZnTe - 30% CdTe | 0,6206 | 0,3599 | 0,2390 | 828,32 | 3465 | 3476 |
| 5 | 60% ZnTe - 40% CdTe | 0,6223 | 0,3608 | 0,2410 | 847,13 | 3515 | - |
| 6 | 50% ZnTe - 50% CdTe | 0,6260 | 0,3627 | 0,2453 | 865,96 | 3530 | 3522 |
| 7 | 40% ZnTe - 60% CdTe | 0,6306 | 0,3651 | 0,2508 | 884,75 | 3527 | - |
| 8 | 30% ZnTe - 70% CdTe | 0,6326 | 0,3661 | 0,2532 | 903,56 | 3568 | 3528 |
| 9 | 20% ZnTe - 80% CdTe | 0,6372 | 0,3684 | 0,2587 | 922,38 | 3565 | - |
| 10 | 10% ZnTe - 90% CdTe | 0,6405 | 0,3702 | 0,2628 | 941,19 | 3581 | 3529 |
| 11 | CdTe | 0,6482 | 0,3741 | 0,2723 | 960 | 3525 | 3531 |

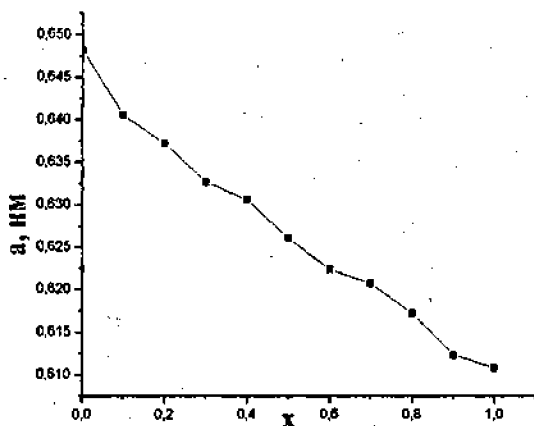


Рис.1. Зависимость величины параметра решётки a от состава системы ZnTe-CdTe (x -мольная доля CdTe)

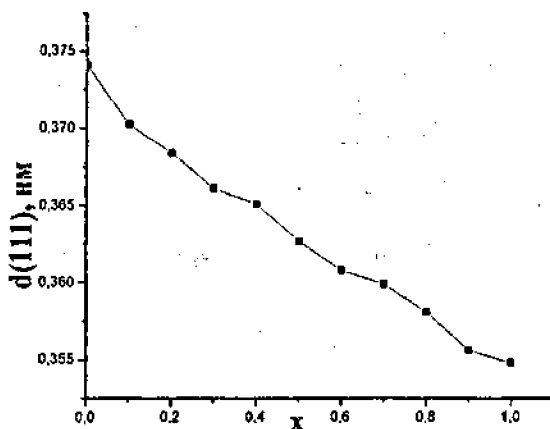


Рис.2. Зависимость межплоскостного расстояния $d(111)$ от состава системы ZnTe-CdTe (x -мольная доля CdTe)

Результаты термографических исследований показали отсутствие экстремумов на термограммах твердых растворов данной системы, полученных в вакууме вплоть до температур их фазовых превращений. Закономерно изменяются формы и положения экстремумов с составом

на термограммах их окисления на воздухе от характерных для теллурида цинка к характерным для теллурида кадмия, а также зависимости термоустойчивости образцов от состава. Снятые с поверхности порошков и тонких плёнок РФЭ-спектры также показывают пропорциональное содержание основных компонентов системы. При изменении состава системы от теллурида кадмия к теллуриду цинка соответствующие металлическим компонентам, линии спектра пропорционально изменяются относительно друг друга и, в тоже время суммарное содержание металлов на поверхности соответствует количеству теллура. Аналогичную картину подтверждают и энерго-масс-спектрометрические исследования.

Химический состав реальной поверхности $ZnTe$, $CdTe$ и $Zn_xCd_{1-x}Te$

По данным энерго-масс-спектрометрии в поверхностном слое поликристаллов исходных теллуридов цинка и кадмия и их твердых растворов после травления и экспозиции в атмосферных условиях содержатся только основные элементы системы, и ее состав близок к стехиометрическому. РФЭС исследования показали что, помимо основных элементов и примесей, обусловленных биографией образцов, на поверхности системы $ZnTe$ - $CdTe$ присутствуют углерод и кислород (линии $C1s$ и $O1s$).

Присутствие достаточно прочно связанных посторонних веществ на поверхности $ZnTe$ - $CdTe$ подтверждают и её оптические исследования. Так при анализе ИК-спектров МНПВО полученных с поверхности тонких плёнок системы $ZnTe$ - $CdTe$ после контакта с атмосферой обнаружены, даже после выдерживания в вакууме при 350 К, небольшое количество поверхностных гидроксильных групп и воды 3000 - 3100 cm^{-1} , остатки кислородсодержащей органики (деформационные колебания связи $C-H$) 2850 - 2900 и 1100 - 1050 cm^{-1} , а также адсорбированного диоксида углерода 2350 - 2370 cm^{-1} .

Наличие указанных веществ на поверхности подтверждают и данные термодесорбционных масс-спектрометрических исследований. С помощью метода масс-спектрометрической термодесорбции установлено, что главными газовыми компонентами, десорбирующимися с поверхности системы $ZnTe$ - $CdTe$ после контакта с атмосферой, являются вода ($m/e=17$, 18), оксиды углерода ($m/e=28$, 44) и небольшое количество органических соединений ($m/e=14$) (рис. 4а.). При варьировании времени экспозиции образцов в атмосферных условиях меняется общее количество десорбированной фазы. Так, при сокращении времени контакта с атмосферой падает относительный вклад низкотемпературных форм десорбции, характеризующий количество слабосвязанных с поверхностью частиц, находящихся на более пассивных участках поверхности.

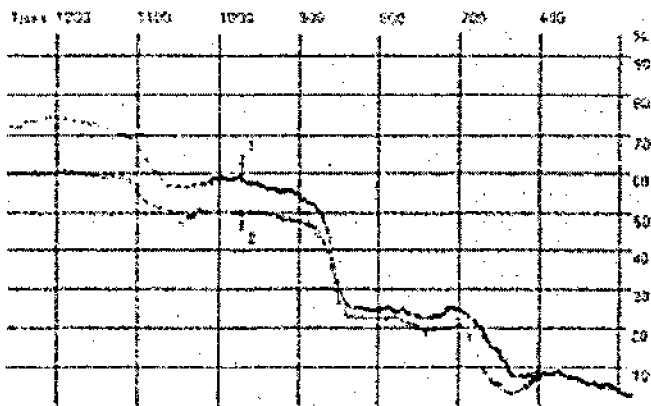
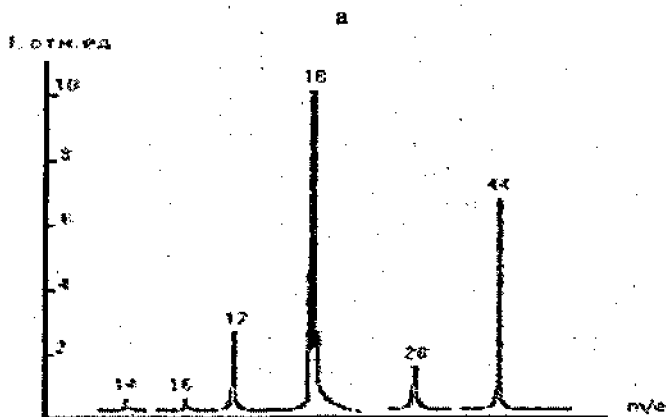
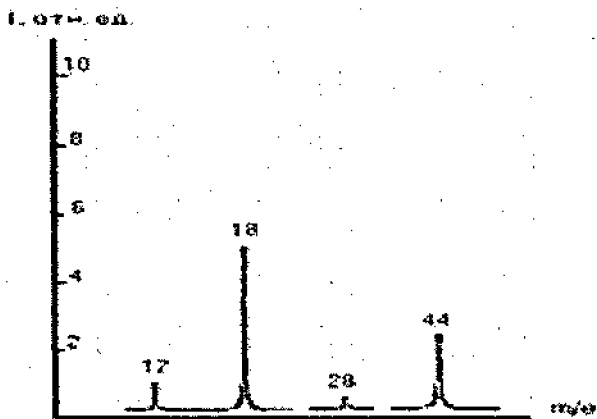


Рис.3. Спектры ИК МНПВО поверхности пленки CdTe (1) и $Zn_{0.3}Cd_{0.7}Te$ (2) после контакта с атмосферой при $T=298$ К.

Сопоставление кинетических параметров термодесорбции для разных по составу твёрдых растворов позволяет говорить о родственности находящихся на поверхности активных центров, но не одинаковой их концентрации. Длительная термовакуумная обработка способствует значительной очистке поверхности и снижает количество адсорбированных веществ до пренебрежимо малого (рис.4.). По суммарному содержанию адсорбированных газов поверхности теллурида цинка и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ являются более чистыми, чем теллурида кадмия, с поверхности которого выделяется большее количество десорбированной фазы.



6



в

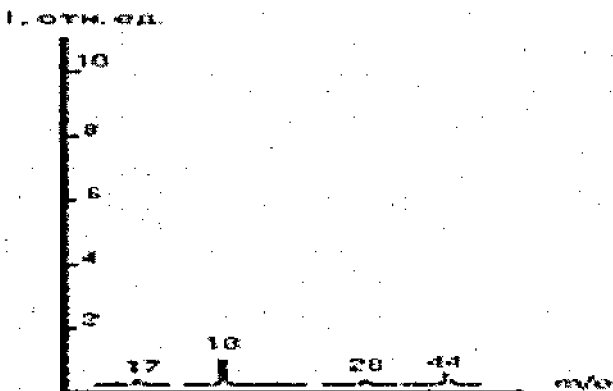
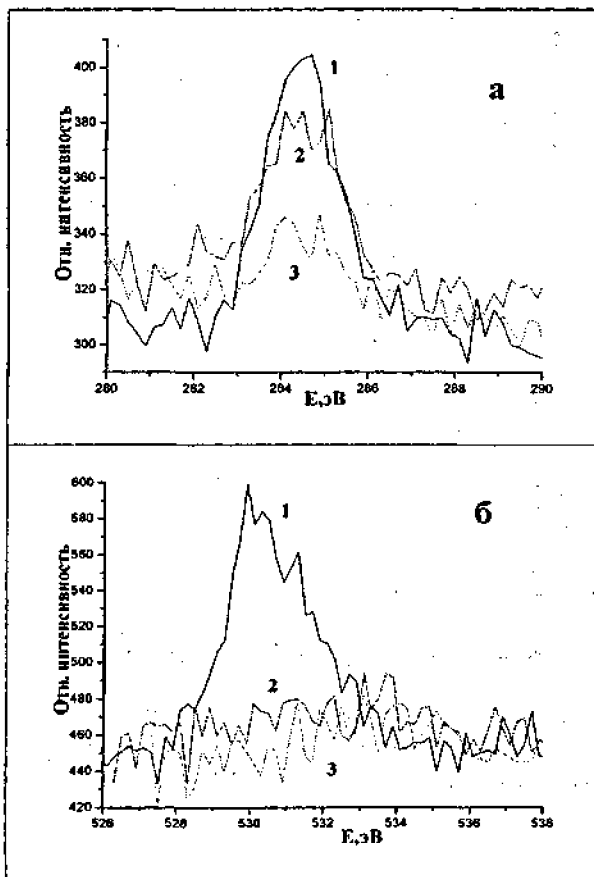


Рис.4. Термодесорбционные масс-спектры с поверхности порошков компонентов системы ZnTe-CdTe при $T=298\text{K}$ после вакуумирования в течение: одного часа (а); 6 часов (б); после прогрева до 400K в условиях вакуума (10^{-6}Па) (в).

Но даже после длительной термовакуумной обработки в РФЭ-спектрах сохраняются линии кислорода и углерода, которые удаляются только после аргонной обработки поверхности. Этот факт говорит о том, что поверхность наряду с чистыми остовными элементами содержит и их оксидную фазу. Присутствие оксидной фазы подтверждает возникновение дополнительных пиков и химического сдвига в РФЭ-спектрах (рис.5.).



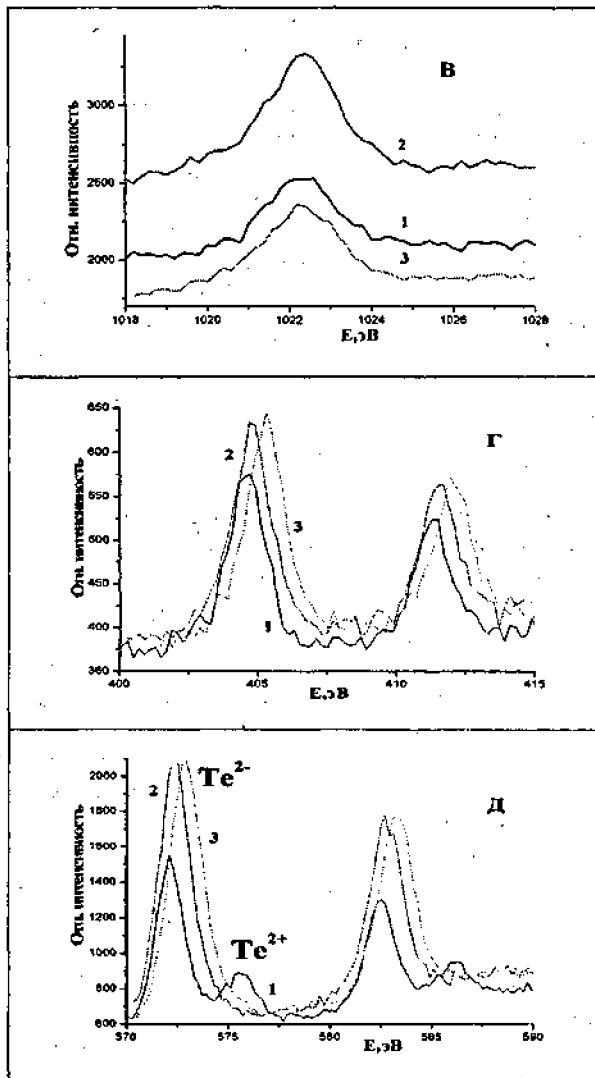


Рис.5. Линии РФЭ-спектра поверхности твёрдого раствора $Zn_{0,8}Cd_{0,2}Te$, прошедшего различную предварительную обработку: 1 - экспонирование в атмосфере; 2 - термическая обработки в вакууме; 3 - бомбардировка ионами аргона. (а-Cl1s, б-O1s, в-Zn2p, г-Cd3d, д-Te3d)

Адсорбция газов

Применение экспериментальных методов позволило изучить основные закономерности адсорбции, установить структуру поверхностных комплексов и природу активных центров поверхности.

Адсорбция диоксида углерода. О том что адсорбционное взаимодействие молекулы диоксида углерода с поверхностью твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ имеет химическую природу можно было предположить уже по предварительным данным полученным при измерении удельной поверхности порошков системы. В ходе которых было установлено, что при низких температурах (77K и 273K) степень заполнения поверхности молекулами азота не велика, образцы имеют достаточно гладкую поверхность, а при тех же температурных условиях адсорбция молекул CO_2 идёт значительно активнее. Количественным подтверждением химического механизма адсорбции служат высокие значения теплот адсорбции.

Проведённые термодесорбционные исследования с последующим моделированием механизма десорбции также свидетельствуют в пользу химической адсорбции CO_2 . Они позволяют выделить парциальные составляющие этого процесса, которые в свою очередь дают информацию об энергетической неоднородности поверхности и относительном количестве центров разной активности. Значения энергии активации процесса десорбции разных адсорбционных форм E_d пропорциональные теплоте адсорбции принимают значения от 73 до 105 кДж/моль. Первая форма химической адсорбции реализуется при температурах 350-370K, вторая – при 400-450K, третья—450-500K. Уменьшение энергии активации десорбции с увеличением степени заполнения поверхности говорит о её энергетической неоднородности и первостепенной адсорбции молекул газа на наиболее активных центрах (табл.3).

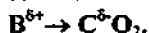
Диоксид углерода десорбируется с поверхности $ZnTe$ и $CdTe$ в виде двух фаз, энергии активации десорбции которых принимают значения 60-73 и 77-85 кДж/моль соответственно. С поверхности твердых растворов десорбция происходит уже в виде трех форм и энергия десорбции их повышается 83, 100 и 105 кДж/моль. Необходимо отметить что, десорбция всех фаз протекает по первому порядку, то есть адсорбция молекул CO_2 является недиссоциативной.

Таблица 3

| Состав системы | Адсорбат | Степени заполнения поверхности адсорбционными формами, $\Theta \cdot 10^3, \%$ | | | 1E_d , кДж/моль | 2E_d , кДж/моль | 3E_d , кДж/моль |
|--|------------------|--|-----|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | | |
| ZnTe | CO ₂ | 6 | 0,1 | - | 60 | 73 | - |
| Zn _{0,5} Cd _{0,5} Te | CO ₂ | 50 | 37 | 6 | 83 | 100 | 105 |
| CdTe | CO ₂ | 44 | 0,1 | - | 77 | 85 | - |
| ZnTe | NH ₃ | 90 | 9 | 4 | 90 | 96 | 125 |
| Zn _{0,5} Cd _{0,5} Te | NH ₃ | 50 | 5 | 3 | 87 | 95 | 115 |
| CdTe | NH ₃ | 200 | 41 | 2 | 84 | 102 | 141 |
| ZnTe | H ₂ O | 51 | 28 | - | 75 | 83 | - |
| Zn _{0,5} Cd _{0,5} Te | H ₂ O | 200 | 7 | 6 | 85 | 98 | 105 |
| CdTe | H ₂ O | 800 | 22 | 8 | 85 | 101 | 106 |

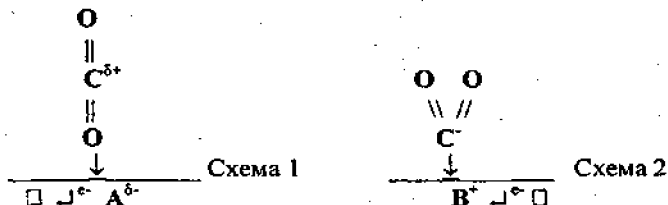
iE_d – Энергия активации десорбции i -ой адсорбционной формы

Подтверждением этому служат и ИК-спектроскопические данные. В ИК-спектрах системы Zn_xCd_{1-x}Te обнаружены две серии полос поглощения, соответствующие двум различным типам адсорбционных комплексов. Первая, с максимумами при 2370 и 1265 см⁻¹, относится к линейной молекулярной структуре $A^{\delta-} \leftarrow O = C^{\delta+} = O$, где молекула CO₂ ведет себя как донор, вторая, при 1632 и 1385 см⁻¹, принадлежит карбоксилатной структуре. В последнем случае проявляются кислотные (электронакцепторные) свойства молекулы CO₂, которая вступает во взаимодействие с основными центрами поверхности (В), обладающими избыточной электронной плотностью:



В роли основных центров могут выступать поверхностные атомы теллура, а также структурные дефекты. Прочность связи адсорбатов с активными центрами различна: линейная структура легче удаляется с поверхности при термовакуумировании, чем карбоксилатная. Этот факт объясняется различной степенью локализации свободных носителей полупроводника вблизи адсорбционного комплекса при образовании прочной связи. Так, при образовании линейной адсорбционной структуры, где молекула CO₂ выступает как донор, нейтральная вакансия теллура V_{Te}

может превратиться в центр захвата электрона, обладающий парамагнитными свойствами (схема 1):



В случае образования карбоксилатной структуры, в которой молекула CO_2 является акцептором, может происходить перенос электрона, локализованного на ближайшей вакансии, на адсорбированную молекулу с превращением последней в анион-радикал (схема 2).

Присутствие в спектрах термодесорбции CO_2 с поверхности твердого раствора третьей адсорбционной формы с $T_{\text{max}}=470\text{K}$ и соответствующей энергией активации десорбции ~ 100 кДж/моль, частотным фактором порядка 10^{13} c^{-1} и низкой степенью заполнения можно объяснить исходя из того, что термодесорбция с поверхности алмазоподобных полупроводников во всех случаях характеризуется очень малыми значениями частотных факторов (на 4-6 порядков ниже) и является сложным многостадийным процессом, можно предположить, что в данном случае термодесорбция происходит с участием оксидной фазы, присутствие которой на поверхности выявлено методами РФЭС. Например, адсорбция на поверхностном оксиде сопровождается образованием карбонатных структур, а при термодесорбции происходит их разложение. Этот вывод основан на литературных данных по адсорбции CO_2 на оксидах [6] и термодинамических расчетах. Тепловой эффект реакции разложения CdCO_3 составляет 101,1 кДж/моль и согласуется с энергией активации десорбции фазы.

Помимо специфических особенностей, обусловленных химическим состоянием поверхности теллурида кадмия, все основные закономерности адсорбционного взаимодействия изученных газов сохраняются при переходе от бинарных соединений к их твердым растворам. Это объясняется близостью химической природы кадмия и цинка, замещающих друг друга в кристаллической решетке.

Адсорбция аммиака. Взаимодействие молекул аммиака, также как и оксида углерода, с поверхностью образцов системы $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ имеет химическую природу. На это указывают, в первую очередь, наличие "адсорбционного гистерезиса" [6] и значительные величины энергии активации десорбции, меняющиеся в широких пределах. При малых степенях заполнения поверхности адсорбатом, когда адсорбция происходит на наиболее активных её участках, энергия активации

десорбции максимальна (3E_d), а при высоких степенях заполнения, когда работают более слабые механизмы адсорбционного взаимодействия её значение уменьшается (1E_d) (табл. 3).

Кинетические параметры десорбции аммиака с поверхности порошков системы ZnTe-CdTe

Оптические исследования показали, что в последнем случае адсорбция аммиака происходит на поверхностных OH-группах (бренстедовские кислотные центры) с образованием водородной связи. Из анализа термодесорбционных данных следует наличие на поверхности всех твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ трёх недиссоциативных форм прочносвязанного NH_3 с энергиями активации десорбции 1E_d , принимающими значения от 84 до 141 кДж/моль соответственно (табл. 3).

ИК-спектроскопические исследования подтвердили молекулярный характер адсорбции аммиака, но не выявили структурных различий поверхностных комплексов, образуемых адсорбционными формами.

Помимо полос поглощения связанного водородной связью аммиака, в ИК-спектрах отмечены линии поглощения с частотами 3365, 3280, 1578 cm^{-1} , характерные для координационно-связанных молекул NH_3 с льюисовскими (электроноакцепторными) кислотными центрами. Образование связи происходит за счет смещения неподеленной пары электронов атома азота на свободные орбитали акцепторов А, в роли которых, как и на других алмазоподобных полупроводниках, выступают поверхностные металлические атомы. В результате образуется поверхностный диполь типа: $A^{\delta-} \leftarrow NH_3^{\delta+}$.

Прочность связи адсорбата с активными центрами определяется величиной эффективного заряда δ , который в свою очередь зависит от координационной насыщенности поверхностных атомов и их ближайшего окружения (поверхностные OH-группы, оксидная фаза, соседние дефекты). Возникновение поверхностного диполя увеличивает вероятность захвата свободного электрона из объема кристалла близлежащим дефектом с превращением последнего в парамагнитный центр по схеме 3:

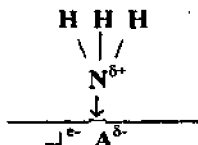
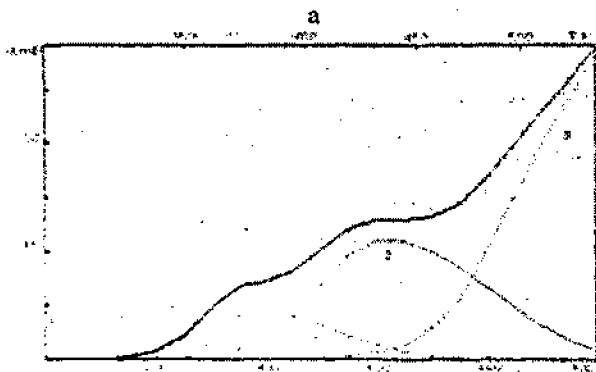


Схема 3

Адсорбция воды. Как показали проведённые термодесорбционные исследования и последующая обработка их результатов, адсорбированная на поверхности ZnTe-CdTe вода может также как и аммиак находиться в нескольких адсорбционных формах: от слабосвязанных водородной связью и физически адсорбированных молекул, до прочно связанных донорно-акцепторной связью молекул и ионно-радикальных форм адсорбции. После предварительного вакуумирования образцов в десорбционных масс-спектрах отмечается преобладание прочно связанных форм адсорбированной воды. Это обусловлено более низкой скоростью их удаления в процессе низкотемпературного предварительного вакуумирования. Десорбция даже наименее прочной из них имеет энергию активации 75 кДж/моль, что значительно больше энергии водородной связи молекул воды (20 кДж/моль). Потому в условиях ТД экспериментов вода на поверхности ZnTe-CdTe присутствует в виде координационно связанных молекул, ОН-групп и структурной воды поверхностных оксидных фаз. Суммарное заполнение поверхности молекулами воды значительно больше чем та же характеристика для диоксида углерода и аммиака. Это можно объяснить значительной амфотерностью молекул воды, в силу чего она может адсорбироваться на центрах как кислотной так и основной природы. Энергии активации десорбции наиболее слабых адсорбционных форм воды 1E_d и 2E_d имеют близкие значения с подобными формами для NH_3 и CO_2 , а высокотемпературных форм для H_2O и CO_2 имеют близкие значения 3E_d , но они меньше чем для аммиака на 10-35 кДж/моль (табл. 3, рис. 6). Из чего можно заключить что адсорбционные центры кислотной природы имеют значительно большие связи с адсорбатом.



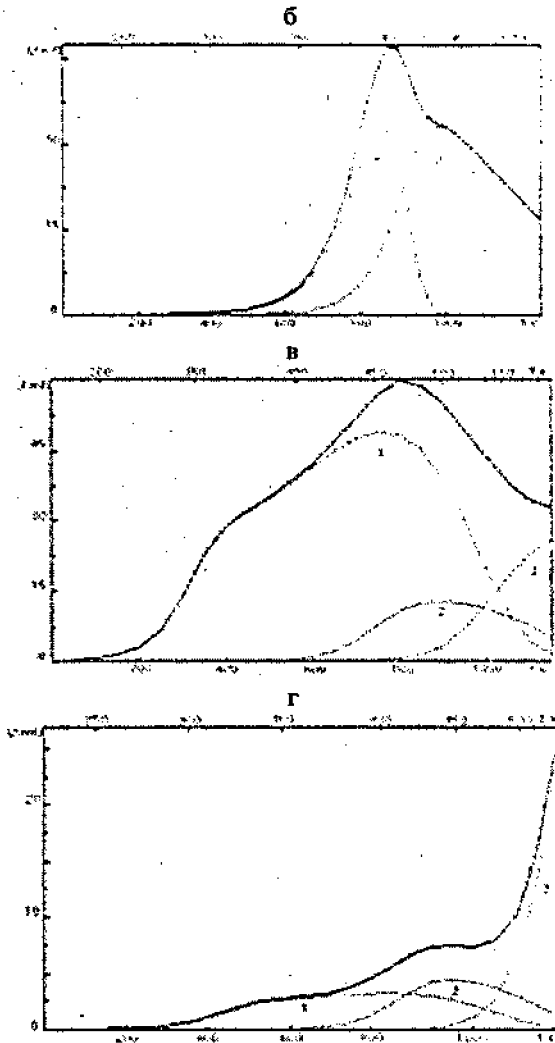


Рис.6. Масс-спектры термодесорбции H₂O с поверхности поликристаллов системы ZnTe-CdTe и их парциальные составляющие, рассчитанные методом оптимизации:

а - CdTe; б - ZnTe; в - Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te; г - Zn_{0,5}Cd_{0,5}Te

Электрофизические свойства поверхности компонентов системы ZnTe-CdTe

В результате взаимодействия поверхности компонентов системы ZnTe-CdTe с частицами газовой фазы изменяются её электрофизические свойства.

Достаточно высокая адсорбционная способность системы ZnTe-CdTe, подтверждённая проведёнными оптическими, термодесорбционными масс-спектрометрическими и РФЭС исследованиями, объясняется наличием на её поверхности достаточно высокой концентрации активных центров разной природы. Состав поверхности и наличие на ней биографических дефектов определяют её электрофизические свойства. Химическая адсорбция газов изменяет энергетический спектр поверхности. В частности, появление газовой частицы, хемосорбированной на активном центре, приводит к исчезновению его локального уровня и возникновению нового. Следствием этого является изменение электропроводности системы. При этом изменение величины электропроводности происходит в достаточно узком диапазоне, обусловленном степенью заполнения поверхности частицами адсорбата. Процесс хемосорбции протекает до установления динамического равновесия, при котором количество хемосорбированных поверхностью частиц равно количеству десорбированных с неё в единицу времени. После установления химического равновесия электрофизические параметры также принимают постоянные значения.

Характерные зависимости электропроводности в зависимости от парциального давления адсорбата при постоянной температуре приведены на рис. 7-8.

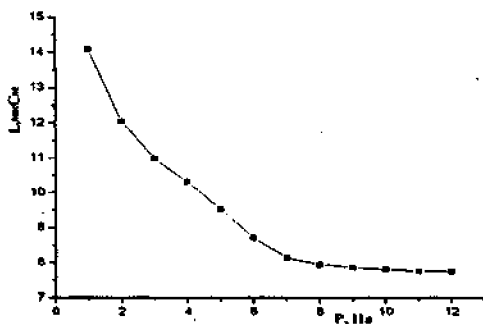


Рис. 7. Зависимость электропроводности тонкой пленки $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Te$ от давления CO_2 при $T=298K$

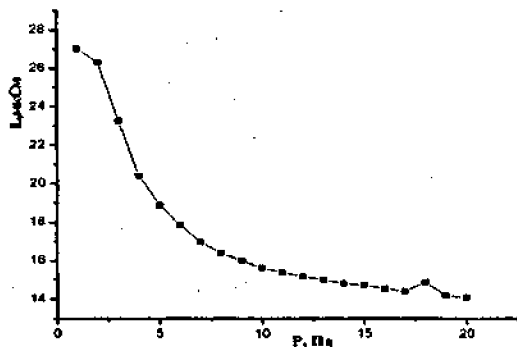


Рис. 8. Зависимость электропроводности тонкой пленки $Zn_{0,4}Cd_{0,6}Te$ от давления CO_2 при $T=353K$

В области малых давлений адсорбата для разных составов твёрдых растворов системы тангенс угла наклона касательной к кривой электропроводности, характеризующий её чувствительность к данному адсорбату, имеет разные значения. Зависит он от состава твёрдых растворов системы, температуры, при которой проводятся измерения, и природы адсорбата (Рис. 9.).

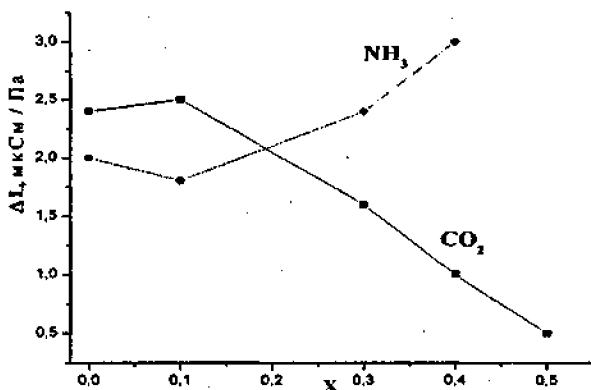


Рис. 9. Изменение электропроводности с ростом давления при адсорбции CO_2 и NH_3 на тонкой плёнке $Zn_xCd_{1-x}Te$ в зависимости от состава твёрдого раствора. x

Установленная закономерность позволяет предположить возможность использования твёрдых растворов системы ZnTe-CdTe в качестве чувствительных материалов при исследовании газовых сред имеющих в своём составе данные компоненты. Анализ зависимости чувствительности от состава твёрдых растворов позволил установить наиболее удобный из них для определения в газовой фазе примесей аммиака и диоксида углерода.

Кислотно-основные свойства поверхности компонентов системы ZnTe-CdTe

Электрофизические и термодесорбционные измерения показывают, что поверхность теллурида цинка содержит больше кислотных центров, чем поверхность теллурида кадмия и твёрдых растворов. По количеству основных центров наблюдается обратная зависимость. Оценка количества соответствующих центров сделана по величинам изменения электропроводности тонких плёнок системы ZnTe-CdTe при адсорбции на них NH_3 и CO_2 , а также степени заполнения теми же адсорбатами поверхностей порошков (спектры ТДС). Аналогичные различия наблюдаются и по силе кислотных и основных центров, о чём свидетельствуют значения кинетических параметров, полученных на основе термодесорбционных измерений (E_a).

Большая кислотность поверхности теллурида цинка по сравнению с теллуридом кадмия и твёрдыми растворами следует из химической природы металлических атомов, т.е. из характеристики их электронодонорных и электроноакцепторных свойств. Величины первых потенциалов ионизации I_1 атомов цинка больше, чем кадмия (9,39 и 8,99 эВ), молярные энергии ионизации соответственно (906,4 и 867,8 кДж/моль) в таком же соотношении находятся и их электростатические потенциалы.

При образовании твердых растворов происходит упорядочение и упрочнение структуры, изменение дефектности кристаллов и координационного окружения поверхностных атомов, что в свою очередь сказывается на количестве активных центров поверхности и прочности их связи с адсорбатами.

Важную роль играет установление частных корреляций между адсорбционными и электрофизическими свойствами, позволяющими не только прогнозировать свойства новых материалов, но и целенаправленно их изменять.

Следует особо отметить корреляцию между зависимостями: «энергия активации десорбции-состав» и «электропроводность-состав». Выявлен-

ные активные в адсорбционном отношении составы твердых растворов могут найти практическое применение, во-первых, как наиболее чувствительные сенсоры-датчики на диоксид углерода и аммиак; во-вторых, как возможные катализаторы реакций, протекающих по донорно-акцепторному механизму.

ВЫВОДЫ

1. Модернизирована технология и синтезированы твёрдые растворы системы $Zn_xCd_{1-x}Te$ из исходных бинарных полупроводников $ZnTe$ и $CdTe$. На основе рентгенографического, термографического анализов и данных РФЭС проведена их идентификация как твёрдых растворов замещения.

2. Методами ИКС, ИКС МНПВО, энерго-масс-спектрометрии и масс-спектрометрической термодесорбции исследован химический состав реальной поверхности образцов данной системы:

- после экспозиции в атмосфере на поверхности присутствуют адсорбированные молекулы воды, оксидов углерода и углеводородов;
- термическая обработка в вакууме снижает содержание поверхностных примесей до пренебрежимо малого;
- результаты анализа РФЭ-спектров доказывают присутствие на исходной поверхности всех твёрдых растворов окисленной формы теллура, которая удаляется после аргоновой обработки.

3. С привлечением методов термодесорбции, ИК-спектроскопии и ИК-спектрометрии МНПВО изучена кинетика десорбции молекул CO_2 , H_2O и NH_3 с поверхности компонентов системы $ZnTe-CdTe$. Усовершенствована методика снятия ИК-спектров МНПВО, позволяющая исследовать адсорбционные свойства компонентов.

4. Новые данные, полученные с помощью современного метода исследования поверхности (РФЭС), подтвердили схемы механизмов адсорбционного взаимодействия NH_3 и CO_2 :

- показано, что при малых заполнениях аммиак адсорбируется по донорно-акцепторному механизму на льюисовских кислотных центрах, образуя комплексы типа $A^{\delta-} \leftarrow NH_3^{\delta+}$, а при больших заполнениях – на бренстедовских кислотных центрах с образованием водородной связи.
- подтверждён двойственный характер адсорбции молекул CO_2 , образующих на поверхности адсорбентов структуры $A^{\delta-} \leftarrow O=C^{\delta+}=\ddot{O}$ и $B^{\delta+} \rightarrow CO_2^{\delta-}$, что однозначно подтверждается поведением линии $C1s$ в РФЭ-спектрах.

– выявлено участие поверхностных дефектов в образовании прочных форм связи и повышение их роли при переходе от бинарных компонентов к твёрдым растворам.

5. Анализ диаграмм «изменение электропроводности–состав» позволил предложить твёрдый раствор $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ как наиболее чувствительный адсорбент-первичный преобразователь сенсора датчика на микропримеси CO_2 .

6. Созданный сенсор-датчик прошёл лабораторные испытания.

Цитируемая литература:

1. Кировская И.А. Возможные пути регулирования свойств поверхности алмазоподобных полупроводников и некоторые аспекты их практической реализации // Изв. РАН. Неорганические материалы. – 1994. – Т.30, – №2. – С. 147-152.

2. Кировская И.А. Химическое состояние реальных соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т.25, – №9. – С. 1472-1476.

3. Кировская И.А. Прогнозы поведения поверхности твёрдых растворов алмазоподобных полупроводников // ЖФХ – 1985. – Т.59, – №1. – С. 194-196.

4. E.A. Paten, M.H. Kalisher, G.R. Chapman, J.M. Fulton, C.Y. Huang, P.R. Norton, V. Rey, S.Sen. J. Vac. Sci. Technol., B9, 1746 (1991)

5. S.M. Johnson, M.H. Kalisher, W.L. Ahlgren, J.B. James, C.A. Cockrum. Appl. Phys. Lett., 56, 946 (1990)

6. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твёрдые растворы. – Томск: ТГУ, 1984. – 116 с.

7. Кировская И.А., Буданова Е.М. Кислотно-основные и каталитические свойства поверхности твёрдых растворов ZnSe–CdSe // ЖФХ – 2002. – Т.76, №4 – С. 667-671.

8. Кировская И.А., Азарова О.П. Электрофизические и адсорбционные свойства образцов системы InSb–ZnSe // ЖФХ – 2003. – Т.39, №12 – С. 1443-1447.

9. Полупроводниковые твёрдые растворы и их применение / Н.Н. Берченко, В.С. Кревс, В.Г. Средин; Под ред. В.Г. Средина. – М.: Воениздат, 1982. – 208 с., ил.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Кировская, И.А. Кинетика термодесорбции воды с поверхности системы ZnTe–CdTe / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко // Омский научный вестник. – Омск, 2004. – №1 (26). – С. 62-65.

2. Кировская, И.А. ИК-спектроскопические исследования поверхности компонентов системы ZnTe-CdTe / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко // Омский научный вестник. – Омск, 2004. – №1 (26). – С. 66-68.

3. Кировская, И.А. Получение и химический состав поверхности твёрдых растворов системы ZnTe-CdTe / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко // Омский научный вестник. – Омск, 2003. – №4 (25). – С.79-81.

4. Мурашко, Ю.А. Синтез и рентгеноструктурные исследования системы CdTe-ZnTe / Ю.А. Мурашко, Д.С. Васильев // Материалы XI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск, 2002. – С.173-174.

5. Кировская, И.А. Термодесорбция аммиака с поверхности ZnTe, CdTe и твёрдых растворов на их основе / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко, Е.Д. Скутин // Материалы IV Международной научно-технической конференции «Динамика систем, механизмов и машин». – Омск, 2002. – Книга II. – С. 253-254.

6. Кировская, И.А. Оптические исследования поверхности твердых растворов системы CdTe-ZnTe / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко // Материалы XII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск, 2003. – С. 106-107.

7. Кировская, И.А. Сравнительный анализ данных термопрограммированной десорбции воды с поверхности полупроводников AsGa и $A^{IV}B^{VI}$ / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко, Е.Д. Скутин, Е.М. Буданова // Материалы IV Международной научно-технической конференции «Динамика систем, механизмов и машин». – Омск, 2002. – Книга II. – С. 257-258.

8. Кировская, И.А. Термодесорбция с поверхности твёрдых растворов полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ - $A^{IV}B^{VI}$ / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко // Межвузовский сборник научных трудов «Естественные науки и экология». – Омск, 2003. – Вып.7. – С.250-252.

9. Кировская, И.А. Масс-спектрометрические исследования системы ZnTe-CdTe / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко // Материалы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – Новосибирск: Изд. Института Катализа СО РАН, 2004. – Т.1. – С.44-45.

10. Кировская, И.А. Исследования поверхности ZnTe, CdTe и твёрдых растворов $(\text{ZnTe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного внутреннего отражения / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко // Материалы V Международной научно-технической конференции «Динамика систем, механизмов и машин». – Омск, 2004. – Книга III. – С. 33-35.

11. Кировская, И.А. Масс-спектрометрические исследования чувствительности новых адсорбентов / И.А. Кировская, Ю.А. Мурашко // Материалы V Международной конференции «Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности». – М.: Машиностроение-1, 2006. – С.98-99.

Отпечатано с оригинала-макета, предоставленного автором

ИД № 06039 от 12.10.2001

Подписано к печати 24.11.2006. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16

Отпечатано на дупликаторе. Усл. печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 2,0.

Тираж 100 экз. Заказ 733.

Издательство ОмГТУ. 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

Типография ОмГТУ

