

ратурных электрохимических устройствах и полупроводниковых сенсорах.

Данная работа выполнялась при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь, Белорусского государственного университета и Министерства образования и науки РБ.

1. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol.141. P.3445.
2. Stevenson J.W., Armsstrong T.R., McCready D.E. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol.144. P.3613.
3. Ranlov J., Mogensen M., Poulsen F.W. // *Proceedings of the 14th Riso International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors* / Eds. Poulsen F.W. et al. Roskilde, 1993. P.389.
4. Feng M., Goodenough J.B. // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1994. Vol.31. P.663.
5. Ishihara T., Hiei Y., Takita Y. // *Solid State Ionics.* 1995. Vol.79. P.371.
6. Huang K., Feng M., Goodenough J.B., Schmerling M. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol.143. P.3631.
7. Arakawa T. // *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides* / Eds. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., New York; Basel; Hong Kong, 1993. P.361.
8. Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M. // *Catalysis Today.* 1992. Vol.12. P.1.
9. Carolan M.F., Dyer P.N., Fine S.M., LaBar J.M., Thorogood R.M. // *U.S. Patent 5.269.822* (1993).
10. Kharton V.V., Nikolaev A.V., Naumovich E.N., Vecher A.A. // *Solid State Ionics.* 1995. Vol.81. P.201.
11. Горелов В.П. // *Электрохимия.* 1988. Т.24. С.1380.
12. *Powder Diffraction Files*, card №9-34.
13. Kim Y.Y., Lee D.H., Kwon T.Y., Park S.H. // *J. Sol. State Chem.* 1994. Vol.112. P.376.
14. Subba Rao G.V., Rao C.N.R., Ferraro J.R. // *Appl. Spectroscop.* 1970. Vol.24. P.445.

Поступила в редакцию 23.07.98.

УДК 621.3.027.3.

С.А.АЛЬФЕР, В.Ф.СКУМС, О.В.ИГНАТЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $Cd_xZn_{1-x}S(Se)$

Technique of synthesis of ternary cadmium and zink chalcogenide compounds of $Zn_xCd_{1-x}S(Se)$ systems by means of solid state reactions was developed. The quantitative spectral analysis for determination of compounds structure was applied. Influence of high pressure (up to 8 GPa) on electroresistance of cadmium and zink chalcogenide compounds was investigated. Dependence of phase transition pressure beginning on compounds structure was established. The assumptions about opportunity of investigated compounds application as materials-calibrants of pressure was made.

Халькогениды кадмия и цинка, обладающие уникальными электрическими и оптическими свойствами, широко используются в различных областях науки и техники: в вычислительных системах, телевидении, ИК спектроскопии, осветительных устройствах и т.д. [1–6].

Большой интерес представляет изучение воздействия высоких давлений на халькогенидные вещества. Это позволяет судить об устойчивости кристаллических структур, о закономерностях и особенностях межмолекулярного взаимодействия в твердом состоянии, об их энергетической структуре. Кроме того, халькогениды кадмия и цинка нашли широкое применение в качестве реперных материалов-калибрантов высоких давлений как в научных исследованиях, так и в промышленном синтезе сверхпрочных и сверхтвердых материалов [7, 8].

Несмотря на продолжавшиеся уже несколько десятилетий исследования поведения халькогенидов под высоким давлением, имеются сильные расхождения как в численных величинах основных электробарических параметров, так и в объяснении их физико-химических свойств и механизма их изменения при фазовых превращениях.

Эти расхождения наблюдаются даже для хорошо изученных бинарных соединений, не говоря уже о более сложных. Поэтому исследование электропроводности тройных халькогенидных соединений в условиях высо-

ких давлений представляет научный и практический интерес. Объектами исследования в данном случае являлись некоторые твердые растворы систем $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$.

Халькогениды кадмия и цинка в нормальных условиях кристаллизуются в кубической структуре сфалерита (B3) или в гексагональной структуре вюрцита (B4) [1–4]. Обе структуры имеют одинаковое число атомов как в первой, так и во второй координационных сферах. Межатомные расстояния в обеих модификациях очень близки. Для этих соединений характерна малая степень отклонения от стехиометричности состава. В системе $Zn_xCd_{1-x}S$ образуются непрерывные твердые растворы, в системе $Zn_xCd_{1-x}Se$ на основе обоих бинарных соединений имеет место предельная растворимость ~50%. Относительно типа кристаллической решетки тройных халькогенидов в литературе содержатся противоречивые сведения: она в значительной степени зависит от способа и условий получения соединений [1].

Под действием высоких давлений обе кристаллические структуры халькогенидов цинка и кадмия испытывают фазовые превращения в кубическую структуру типа NaCl (B1), сопровождающиеся резким и сильным изменением электросопротивления [1–4]. Разброс величин давлений, соответствующих началу фазовых превращений при комнатной температуре в структуру типа NaCl, по данным разных источников, иногда превышает 100% [8,9]. Разброс значений важнейшей характеристики, используемой для калибровки высоких давлений, затрудняет использование халькогенидных материалов для надежного определения давления. Такое положение обусловлено как различной методологией определения точки фазового перехода, так и физико-химическими особенностями халькогенидов: соотношениями в калибрante различных структурных модификаций, наличием примесей и т.д.

При синтезе тройных халькогенидных соединений необходимо принимать во внимание высокую летучесть халькогенов (серы, селена), высокую температуру образования халькогенидов, сильную испаряемость и диссоциацию соединений вблизи температуры плавления, а также влияние кислорода на свойства материалов, на процессы плавления и сплавообразования.

С целью минимизации влияния перечисленных факторов на состав и свойства получаемых соединений нами был применен твердофазный метод непосредственного сплавления исходных бинарных компонентов. При этом использовались исходные вещества высокой степени чистоты (не менее 99,99%). Синтез соединений системы $Zn_xCd_{1-x}S$ проводился в кварцевых лодочках, обработанных перед использованием в растворе $HCl:HNO_3$ (3:1), промытых затем в деионизованной воде и прокаленных в вакууме при $1000^\circ C$. Смесь компонентов тщательно перемешивалась. Для синтеза использовалась горизонтальная печь электросопротивления. Лодочки с шихтой загружались в кварцевый реактор, который непрерывно продувался потоком газообразного азота. Температура в печи поддерживалась $1200 \pm 5^\circ C$ в течение 8 ч, затем температура снижалась до $800^\circ C$ с выдержкой 6 ч, далее охлаждение образцов происходило с отключенной печью.

Синтез соединений системы $Zn_xCd_{1-x}Se$ проводился в вакуумированных до $\sim 10^{-1}$ Па кварцевых ампулах. Внутренняя поверхность кварцевых ампул перед загрузкой реагентов графитизировалась. Ампулы помещались в кварцевой горизонтальной трубе в печь сопротивления. Подъем температуры в реакторе производился со скоростью $4^\circ C/мин$, через каждые $200^\circ C$ осуществлялась выдержка в течение 30 мин. После достижения температуры $0,8 T_{пл}$ низкоплавящегося компонента шихта выдерживалась в течение 12 ч. Охлаждение проводилось в режиме отключенной печи.

Синтезированные вещества идентифицировались с помощью рентгенофазового и количественного спектрального анализа. Средняя арифметическая погрешность определения концентрации не превышала $\pm 5\%$.

Высокое давление создавалось с помощью твердофазового устройства типа "тороид", состоящего из двух матриц. Каждая матрица содержит нако-

вальню из сплава ВК-6 и нескольких последовательно запрессованных колец из твердой стали. Наковальня имеет центральное полусферическое углубление и концентрическую канавку. Фасонный точеный контейнер из литографского камня, содержащий исследуемый образец, помещался между матрицами, заполняя центральное углубление и канавки, и сжимался при поступательном подъеме нижней наковальни. Исследуемое вещество, размельченное до размеров частиц 0,05–0,01 мм, запрессовывалось в отверстие диаметром 0,75 мм картонной прокладки толщиной 0,6 мм и диаметром 7 мм. Картонная прокладка с веществом помещалась в центре контейнера из пирофилита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) с отверстием диаметром 3 мм для токоподводящих электродов. Обжатие образцов проводилось на прессе ДО137А с усилием 500 т. Скорость нагружения составляла 0,20–0,22 ГПа/мин. Градуировка установки по давлению проводилась по фазовым переходам в Bi (2,55; 2,7; 7,7 ГПа), Te (4,2 ГПа), CdTe (3,5 ГПа), Ba (5,5 ГПа), PbSe (4,2 ГПа). Измерение электросопротивления проводилось на установке, состоящей из электронных кило(мега)омметров, системы переключения и регулировки. При обработке результатов использовались не абсолютные значения электросопротивлений, а относительные (R/R_n), где R – переменная величина электросопротивления, изменяющаяся с давлением, R_n – нормировочная величина. В качестве нормировочной величины было выбрано значение электросопротивления при таком давлении P_n , начиная с которого электросопротивление резко уменьшалось. За величину P_n (начало фазового перехода) принималось среднее значение i -го интервала давлений ($P_{i+1}-P_i$), на котором относительная скорость изменения величины $(R_{i+1}-R_i)/((P_{i+1}-P_i) \cdot R_i)$ была в два раза больше, чем на предыдущем $i-1$ интервале давлений P_i , и, начиная с которого, имело место непрерывное резкое уменьшение электросопротивления. Интервалы давлений ($P_{i+1}-P_i$) составляли ~0,08 ГПа. Для каждого исследуемого состава измерения проводились на 8–10 образцах. Приведенные результаты – средние величины значений измерений всех образцов.

Тип, параметры элементарной ячейки в нормальных условиях, а также давления начала фазового превращения P_n приведены в таблице, электробарические зависимости $\lg(R/R_n \cdot 10^4) = f(P)$ – на рис. 1, 2. Все исследованные соединения кристаллизуются в гексагональной структуре вюрцита. Для обеих тройных систем хорошо видны три характерные области функциональной зависимости электросопротивления от прилагаемого давления. В первой области имеет место слабое изменение электросопротивления с давлением, причем степень зависимости $\lg(R/R_n)$ от давления по мере роста давления уменьшается, что находит отражение в уменьшении крутизны кривой. На втором участке зависимость $\lg(R/R_n) = f(P)$ близка к линейной, электросопротивление падает на 3–6 порядков, что связано с фазовым превращением в структуру типа NaCl. В третьей области вновь наблюдается слабое изменение электросопротивления в зависимости от давления. Здесь происходит сжатие образцов фазы высокого давления и, как и в первой области, происходит уменьшение крутизны кривых в связи с уменьшением межатомных расстояний из-за усиления эффектов отталкивания.

При переходе от второй характерной области (фазового превращения) к третьей (фазы высокого давления) зависимость логарифма относительного электросопротивления от давления отклоняется от линейности, наблюдающейся в начале фазового перехода, и приобретает параболический вид. Такой тип барической зависимости, вероятно, в значительной степени обусловлен особенностями твердофазовых аппаратов высокого давления, когда из-за некоторой неравномерности распределения давления по объему исследованного материала одновременно существуют участки образца со структурой фазы высокого давления, электросопротивление которой слабо изменяется в зависимости от давления, и участки образца, где фазовый переход только начинается [10].

Структурные и электробарические характеристики некоторых халькогенидных соединений цинка и кадмия (тип решетки W-вюрцит)

Состав	Параметры решетки, нм		Давление фазового перехода P , ГПа
	a	c	
CdS	41,3	67,5	2,4
Zn _{0,05} Cd _{0,95} S	41,2	67,2	3,5
Zn _{0,23} Cd _{0,77} S	40,6	66,4	5,3
Zn _{0,33} Cd _{0,67} S	40,3	66	6,3
Zn _{0,37} Cd _{0,63} S	40,0	65,7	6,7
CdSe	43,1	70,2	2,5
Zn _{0,07} Cd _{0,93} Se	42,9	69,7	3,3
Zn _{0,13} Cd _{0,87} Se	42,7	69,6	4,1
Zn _{0,2} Cd _{0,8} Se	42,5	69,4	4,6
Zn _{0,3} Cd _{0,7} Se	42,2	69	5,6
Zn _{0,32} Cd _{0,68} Se	42,1	68,9	5,8
Zn _{0,35} Cd _{0,65} Se	42	68,5	6,2

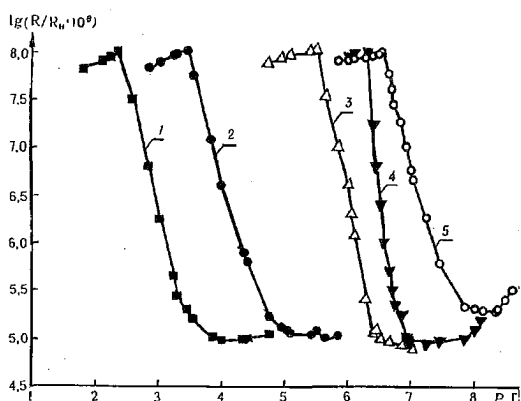


Рис.1 Зависимость электросопротивления твердых растворов системы ZnS-CdS от давления:
1 - CdS; 2 - Zn_{0,05}Cd_{0,95}S; 3 - Zn_{0,23}Cd_{0,77}S; 4 - Zn_{0,33}Cd_{0,67}S;
5 - Zn_{0,37}Cd_{0,63}S

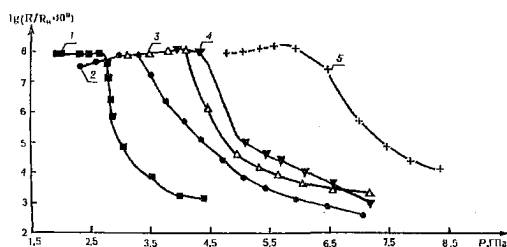


Рис.2 Зависимость электросопротивления твердых растворов системы ZnSe-CdSe от давления:
1 - CdSe; 2 - Zn_{0,07}Cd_{0,93}Se; 3 - Zn_{0,13}Cd_{0,87}Se; 4 - Zn_{0,2}Cd_{0,8}Se;
5 - Zn_{0,32}Cd_{0,68}Se

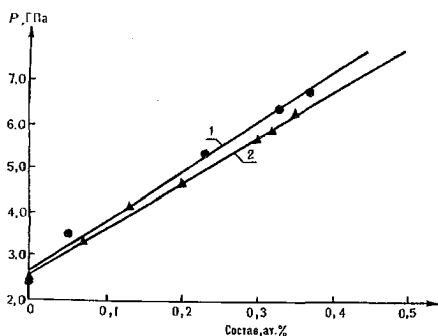


Рис.3 Зависимость давления перехода от состава в системах:
1 - ZnS-CdS; 2 - ZnSe-CdSe

Для исследованных систем давление начала фазового перехода возрастает по мере увеличения содержания цинка, т.е. косвенно подтверждается гипотеза [11], что при замене кадмия цинком связь металл-халькоген становится более жесткой и структура более устойчивой к барическому воздействию. На рис.3 представлены зависимости давлений начала фазовых превращений изученных соединений от их состава. С учетом погрешностей измерения экспериментальные точки относительно неплохо аппроксимируются прямой линией. Наличие определенной функциональной зависимости между давлением начала фазового перехода и составом тройного твердого раствора дает возможность синтезировать реперные материалы на необходимые давления в интервале между давлениями срабатывания исходных бинарных соединений.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработана методика получения тройных халькогенидных соединений кадмия и цинка систем Zn_xCd_{1-x}S(Se) методом твердофазного взаимодействия.

2. Исследовано влияние высоких давлений на электросопротивление соединений Zn_xCd_{1-x}S(Se); установлено, что при достижении давления фазового превращения электросопротивление тройных твердых растворов резко уменьшается на 3-5 порядков.

3. Установлено, что с увеличением содержания цинка в тройных твердых растворах в исследованном интервале его концентраций ($x = 0 - 0,37$ для Zn_xCd_{1-x}S и $x = 0 - 0,35$ для Zn_xCd_{1-x}Se) давление начала фазового превращения возрастает, при этом зависимость давления фазового перехода от состава носит линейный характер.

4. Исследованные тройные твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}S(Se)$ могут быть использованы в качестве калибраторов высокого давления.

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., 1975.
2. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М., 1975.
3. Они же. Селениселениды. М., 1964.
4. Радауцан С.И., Цуркан А.Е. Теллурид цинка. Кишинев, 1972.
5. Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Р. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. М., 1982.
6. Баранский П.И., Клочков В.П., Петкевич А.А. Полупроводниковая электроника. Киев, 1975.
7. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М., 1988. Т.1,2.
8. Скумс В.Ф., Скоропанов А.С., Валевский Б.Л. и др. // Техника и технология высоких давлений. Мн., 1990. С.3.
9. Pistorius C.W.F. // Progress in Sol. St. Chem. 1976. Vol.11. P.1.
10. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. М., 1972.
11. Qadri S.B., Skelton E.F., Webb A.W. // Physica. 1986. Vol. 139–140B. P.341.

Поступила в редакцию 10.12.98.

УДК 543.544 : 543.8

*С.М.БЫЧКОВ, С.В.ГАЦИХА, А.Н.КОВАЛЕНКО, А.Л.МАЗАНИК,
С.В.ЧЕРЕПИЦА, Д.Е.КУЗМЕНКОВ, Я.Л.ЛУЧИНИНА, Н.Н.ГРЕМЯКО*

АВТОМАТИЧЕСКОЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА И ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ*

The automatic gas chromatographic system for the detailed hydrocarbon analysis (DHA) of various petroleum fractions and products has been developed. Application of this method to the automatic determination of research octane number (RON), motor octane number (MON), vapor pressure (VP), density and simulated distillation (SD) is demonstrated. The high reproducibility and the reliability of developed system in the Central Laboratory of the Mozyr oil refinery has been achieved. This method is certified at The State Metrology Committee of Belarus (№ МВИ.МН 998-99).

Обеспечение контроля технологических процессов переработки нефти требует знания детального анализа о качественном и количественном составе углеводородов как в сырой нефти, так и в нефтяных дистиллятах, бензинах и других продуктах переработки нефти. На сегодняшний день многие фирмы, производители аналитического оборудования, разрабатывают и предлагают системы, позволяющие осуществлять детальный углеводородный анализ (detailed hydrocarbon analysis – DHA) [1–6]. На основе данных DHA бензинов путем компьютерных расчетов можно получать такие важные характеристики, как фракционный состав [7–9], давление насыщенных паров (ДНП), плотность и детонационную стойкость бензинов, выраженную октановым числом по исследовательскому методу (research octane number – RON) и по моторному методу (motor octane number – MON). Качественный и количественный состав бензинов дает возможность определить содержание групп нормальных парафинов, изопарафинов, ароматики, нафтен и олефинов (ПИАНО) и содержание оксидантов (спирты и эфиры), которые используются для производства высокооктановых бензинов [6].

Возможность решения подобных задач обусловлена применением капиллярных колонок высокого разрешения, позволяющих добиваться полного разделения всех углеводородных компонентов исследуемых смесей. Любые системы, использующие капиллярные колонки высокого разрешения для разделения и последующей идентификации вплоть до 1000 компонентов, имеют жесткие требования к стандартам систем обработки данных. Особенно это касается алгоритма автоматической идентификации хромато-

* Данная методика аттестована в Госстандарте Республики Беларусь и занесена в Государственный реестр (№МВИ.МН 998-99).