

ставляючі незалежні один від одного для компонентів прекурсора (в даному випадку $-\Delta s$ для In_2O_3 і $-\Delta s$ для NiO). Вся сукупність протікаючих процесів для кожного з оксидів відбувається в два етапи: самоорганізоване утворення елементарних нанокристалів, а потім їх стохастичне позиціонування (розміщення в хаотичному порядку на поверхні підкладки сферичних частинок In_2O_3 і зрощування при довільних взаємних положеннях нанокристалітів NiO).

РЕЗЮМЕ. Методом хімічного осадження з газової фази β -дикетонатів нікелю та індію отримані покриття їх оксидів на кремнієвих підкладках. Аналіз з допомогою скануючої електронної мікроскопії та електронної мікроскопії високої роздільної здатності показує, що в результаті осадження утворюються добре структуровані наноб'єкти.

SUMMARY. The method of chemical vapor deposition β -diketonates of indium and nickel coating obtained

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт неорганической химии
Чешской академии наук, Прага

Поступила 13.11.2009

УДК 546.124

О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій

МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ПОТРІЙНИХ СПОЛУК У СИСТЕМІ $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$

Методами диференційного термічного та рентгенівського фазового аналізу досліджено механізм взаємодії порошкоподібних талій (I) та станум (IV) селенідів у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$. Показано, що утворення потрійних сполук у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ незалежно від мольного співвідношення вихідних компонентів проходить через стадію утворення сполуки Tl_4SnSe_4 .

ВСТУП. Твердофазним реакціям, які лежать в основі процесів отримання, експлуатації та регенерації більшості сучасних матеріалів, у порівнянні з реакціями у газовій чи рідкій фазах, у науковій літературі приділяється мало уваги. Обумовлено це рядом об'єктивних причин, серед яких — труднощі якісної та, особливо, кількісної оцінки елементарного акту взаємодії. Особливостями такого роду хімічних реакцій є локалізація реакційної зони на поверхні розділу фаз, велика (невизначена) кількість “частинок-учасників”, а також багатостадійність процесу. Відсутність даних

their oxides on silicon substrates. Analysis by scanning electron microscopy and electron microscopy, high resolution shows that as a result of the formation of well-structured nanoobjects.

1. Грибов Б.Г., Родионова Н.А. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А. Разуваева. -М.: Наука, 1981.
2. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы / Пер. с англ. с сокращ. -М.: Мир, 1986.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. -Л.: Химия, 1971.
4. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Сб. статей под ред. Г.А. Разуваева. -М.: Мир, 1986.
5. Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Кинь Т.В., Посильский О.А. // Укр. хим. журн. -1985, -51, № 7. -С. 683—685.
6. Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. -New York: Springer, 2003.

щодо характеру таких процесів спонукала авторів до дослідження і встановлення деяких термодинамічних та кінетичних параметрів твердофазної взаємодії порошкоподібних талій (I) і станум (IV) селенідів, перспективних щодо отримання складних фаз з високими термоелектричними показниками, що і складало мету даної роботи.

У системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ утворюються три сполуки: Tl_4SnSe_4 ($T_{\text{пл}}=718\text{ K}$), Tl_2SnSe_3 ($T_{\text{пл}}=735\text{ K}$), а також $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, яка існує у вузькому температурному інтервалі (утворюється при 732 K по перитектичній реакції: $\text{L}+\text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ і роз-

© О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, 2010

кладається нижче 655 К за реакцією: $Tl_2Sn_2Se_5 \leftrightarrow SnSe_2 + Tl_2SnSe_3$ [1]. Тому за основу при поясненні механізму взаємодії у згаданій системі використано факт існування лише перших двох фаз.

Дослідження температурної залежності теплоємності потрійних сполук, що утворюються у системі $Tl_2Se-SnSe_2$, показало, що вони характеризуються від'ємним значенням енергії Гіббса в широкому інтервалі температур (173—673 К) [2]. Але практично недостатньою є інформація про можливість проходження твердофазної реакції як наслідок від'ємного значення енергії Гіббса. Необхідно також знати, як процес дійсно розвивається в часі, від яких факторів залежить його швидкість. Для дослідження черговості та швидкості утворення сполук використано методи диференційного термічного (ДТА) та кількісного рентгівського фазового (КРФА) аналізів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Попередньо синтезовані речовини ретельно подрібнювались в агатовій ступці і просіювались крізь калібровані сита (100 мкм). Після наважування необхідних кількостей вихідних компонентів проводилось їх завантаження у кварцеві пробірки, вакуумування до 0.13 Па і відпаювання. Підготовані таким чином зразки досліджували методом ДТА за стандартною методикою [3, 4]. Термограми записували на двохкоординатному самописці ПДА-01. Нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101 з постійною швидкістю 8—10 К за хвилину (20 мВ/год). Точність реєстрації температури становила ± 5 К.

Отримані термограми містять серію екзо- та ендоефектів, інтерпретація яких здійснена з урахуванням нерівноважності досліджуваних зразків і лише наближено може бути пов'язана із рівноважною діаграмою стану $Tl_2Se-SnSe_2$ [1]. Взаємодія компонентів, незалежно від їх співвідношення, починається при температурі 580 К і супроводжується утворенням усіх проміжних фаз (рис. 1). Діаграма стану системи $Tl_2Se-SnSe_2$ не дає відповіді на запитання, чому саме при цій температурі починається взаємодія. Згідно з емпіричним правилом Таммана [5] процеси обміну місцями атомів (іонів) у твердому тілі проходять з помітною швидкістю тільки після досягнення температури, що становить 2/3 від температури плавлення продукту. З появою рідкої фази, тобто після першого ендоефекту, напрямок реакції уже визначається відносним вмістом вихідних селенідів. Термограми взаємодії (рис. 1, а, в) за кількістю та

розташуванням теплових ефектів є подібними як на кривій нагрівання, так і на кривій охолодження. Пологий ендоефект в інтервалі температур 625—700 К можна пояснити плавленням проміжних евтектик і поступовим розчиненням у них станум (IV) селеніду. Термограма (рис. 1, б) має відмінний від двох попередніх вигляд: більший відносний вміст талій (I) селеніду сприяє утворенню і плавленню найбільш легкоплавкої евтектики системи $Tl_2Se-SnSe_2$, що відповідає ендоефекту при 625 К. Екзоэффект при 673 К, імовірно, відповідає утворенню талій (I) тетраселеностанату за реакцією $4Tl_2SnSe_3 + 4Tl^+ \rightarrow 3Tl_4SnSe_4 + Sn^{4+}$.

Для з'ясування кінетики процесу взаємодії талій (I) селеніду із станум (IV) селенідом проведено серію експериментів. Для цього підготовлено по 9 наважок ($m_H=1$ г) суміші просіяних порошкоподібних селенідів у співвідношенні 1:1, що відповідає сполуці Tl_2SnSe_3 . Дослідження кінетики взаємодії бінарних селенідів проводили в ізотермічних умовах при температурі, значення якої вибирали на основі попередньо знятих термограм

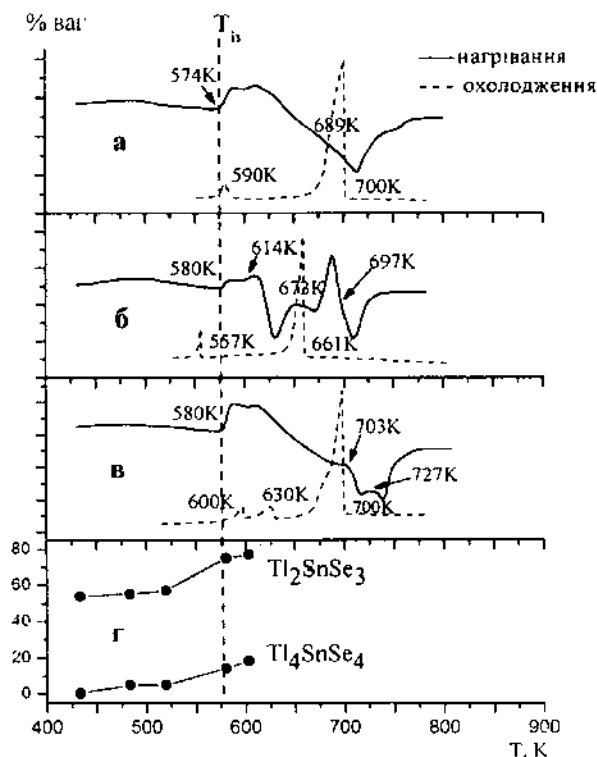


Рис. 1. Термограми взаємодії $Tl_2Se + SnSe_2$ у різних мольних співвідношеннях $Tl_2Se : SnSe_2$: 1:1 (а); 2:1 (б); 1:2 (в); неізотермічна кінетика взаємодії в системі $Tl_2Se : SnSe_2$ — 1:1 (г).

Результати КРФА відпалених зразків $Tl_2Se + SnSe_2$ (1:1)

Час відпалу, год	C, % мол.			
	Tl_2SnSe_3	Tl_4SnSe_4	Tl_2Se	$SnSe_2$
0	—	—	50.0	50.0
0.05	33.4	79.0	15.0	47.0
0.25	71.2	13.9	10.8	4.0
0.50	74.9	13.9	10.2	< 2
0.75	80.2	12.6	5.1	< 2
1.00	82.2	11.9	4.1	< 2
2.00	88.6	5.3	3.9	< 2
3.00	89.7	4.9	3.8	< 2
4.00	91.1	4.8	4.0	< 2
5.00	96.8	< 2	2.0	< 2

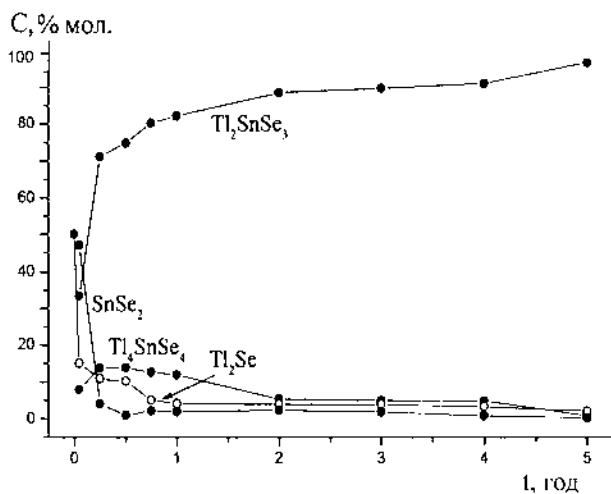


Рис. 2. Кінетика взаємодії у реакційній парі $Tl_2Se-SnSe_2$.

(580 К, температура першого екзоэффекту). Суміш реагентів вносили у нагріту до температури ізотермічної витримки T_{iz} піч і витримували час t . КРФА [6] виявив присутність декількох фаз — як бінарних, так і тернарних (таблиця).

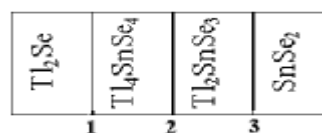
Проміжок часу, який використано в експерименті, не дав можливості зафіксувати різницю часу утворення сполук. Однак певні висновки про черговість їх утворення все ж можна зробити (рис. 2). Вона визначається особливостями будови рівноважної фазової діаграми стану, а також на основі термодинамічних властивостей проміжних сполук.

При великій різниці температур плавлення вихідних компонентів, відповідно до емпірич-

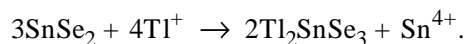
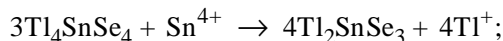
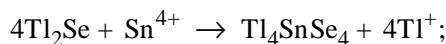
ної кореляції, сформульованої Ф.М. д'Орлем [7], першою утворюється сполука, багата легкоплавким компонентом.

Вплив кристалічної структури на черговість утворення сполук передбачити непросто. Можна лише очікувати, що за нерівноважних умов, характерних для експериментів з реакційної дифузії, першими утворюються сполуки з низькосиметричними та нещільно упакованими ґратками. Tl_4SnSe_4 ізоструктурна класу сполук $Tl_4Si(Sn, Ge, Ti)S_4(Se_4)$ (моноклінна сингонія, просторова група (ПГ) $P 2_1/c$), Tl_2SnSe_3 кристалізується у триклінній сингонії. Аналіз структур досліджених сполук показав, що структурним мотивом фази Tl_4SnSe_4 є ізольовані тетраедри $[SnSe_4]^{4-}$, а Tl_2SnSe_3 — тетраедри, з'єднані ребром в аніони $[Sn_2Se_6]^{4-}$. З кристалохімічної точки зору більш вигідним є утворення структури ізольованих тетраедрів.

Якісна характеристика процесу полягає у поділі його на дві стадії: на першій відбувається дифузія атомів (іонів) до відповідних поверхонь розділу, друга — це власне хімічна взаємодія з утворенням нової речовини. Використана модель для визначення переважаючого дифундуючого йона та відповідних констант дифузії вимагає додаткових досліджень методами інертних міток та мічених атомів [9]. Але, дотримуючись принципу електронейтральності, процес утворення проміжних потрійних сполук у системі $Tl_2Se-SnSe_2$ можна зобразити наступною схемою:



де на поверхнях розділу проходять реакції:



ВИСНОВКИ. Виходячи із сказаного вище, а також на основі експериментально розрахованих значень ΔG , закономірним видається утворення в системі $Tl_2Se-SnSe_2$ у першу чергу сполуки Tl_4SnSe_4 з підвищеним вмістом легкоплавкого компонента Tl_2Se , структурним мотивом якої є ізольовані тетраедри.

На відміну від германійвмісної системи, дослідженої авторами у роботі [8], у випадку станум-

вмісної не вдалося зафіксувати лінійну ділянку кінетичної кривої (рис. 2), що, ймовірно, говорить про більше значення константи швидкості хімічної взаємодії. Вихід продукту $Tl_2Ge(Sn)Se_3$ у залежності від часу витримки також свідчить на користь більшої реакційної здатності суміші, яка містить станум (IV) селенід, що є наслідком сумарного впливу кристалохімічних параметрів і факторів технологічного характеру (ступінь подрібнення і однорідність змішування реагентів).

За умов згаданого вище експерименту взаємодія стехіометричних кількостей порошкоподібних талій (I) та станум (IV) селенідів у системі $Tl_2Se-SnSe_2$ приводить до отримання відповідних потрійних сполук не повною мірою. У першу чергу утворюється низькосиметрична сполука Tl_4SnSe_4 із підвищеним вмістом легкоплавкого компоненту Tl_2Se . Застосування моделі опису кінетики твердофазної взаємодії, яка використовується у випадку плоскопаралельних шарів (плівок) взаємодіючих речовин [9], для суміші порошоків $Tl_2Se + SnSe_2(GeSe_2)$ добре пояснює результати експерименту. Це, ймовірно, обумовлюється шаруватою структурою германій (IV) та станум (IV) селенідів і локалізацією реакційної зони на поверхні частинок реагентів.

РЕЗЮМЕ. Методами диференціального термічного і рентгеновського фазового аналізу досліджено механізм взаємодії порошокобразних талій (I) і станум (IV) селенідів в системі $Tl_2Se-SnSe_2$. Пока-

зано, что образование тройных соединений в системе $Tl_2Se-SnSe_2$ независимо от мольного соотношения исходных компонентов проходит через стадию образования соединения Tl_4SnSe_4 .

SUMMARY. The mechanism of the reaction between thallium (I) selenide and tin (IV) selenide powders in the $Tl_2Se-SnSe_2$ system has been studied by differential thermal analysis and quantitative X-ray diffraction. The results indicate that all of the ternary compounds in the $Tl_2Se-SnSe_2$ system are formed through Tl_4SnSe_4 , independent of the starting mixture composition.

1. *Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Староста В.И.* // Неорган. материалы. -1986. -**22**, № 12. -С. 1967—1971.
2. *Глух О.С., Барчий І.Є., Сабов М.Ю., Цигика В.В.* // Вісн. УжНУ. Сер. Хімія. -2007. -Вип. 17. -С. 24—26.
3. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. -М.: Наука, 1969.
4. *Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И., Цуринов Г.Г.* Практическое руководство по термографии. -Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1967.
5. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности / Пер. с нем. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 1963. -Ч. 1,2.
6. *Altomare A., Burla M.C., Giacovazzo C. et al.* // J. Appl. Cryst. -2001. -**34**. -Р. 392—397.
7. *d'Heurle F.M.* // Mater. Sci. Forum. -1994. -**155-156**. -Р. 1—14.
8. *Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчий І.Є. и др.* // Неорган.материалы. -2009. -**45**, № 10. -С. 1172—1176.
9. *Дибков В.І.* Твердофазна хімічна кінетика і реакційна дифузія. -Київ: Інститут проблем матеріалознавства, 2002.

Науково-дослідний інститут фізики і хімії
твердого тіла, Ужгород
Ужгородський національний університет

Надійшла 27.10.2009

УДК [544.31+544.65]:546.48'24

В.В. Дійчук, А.Г. Волощук, В.В. Нечипорук

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖФАЗНОЇ ГРАНИЦІ CdTe — ЕЛЕКТРОЛІТ

Наведено результати поляризаційних досліджень CdTe-електродів у розчинах систем $HCl-NaCl$ і $NaOH-NaCl$ та співставлено із результатами термодинамічного аналізу системи $CdTe-H_2O$. Встановлено умови перебігу реакцій селективного і стехіометричного розчинення та пасивації напівпровідникового монокристалу.

ВСТУП. Дослідження фізико-хімічних властивостей CdTe є актуальною науковою проблемою

вже більш як п'ять десятиліть. Результати цих досліджень дозволили створити оптимальну техно-

© В.В. Дійчук, А.Г. Волощук, В.В. Нечипорук, 2010