

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

логію синтезу досконалих монокристалів CdTe, обґрунтувати методику легування, розробити методи підготовки поверхні [1, 2]. Значно меншою мірою вивчені електрохімічні властивості кадмій телуриду. Між тим, електрохімічний аспект межі поділу CdTe—електроліт в останні роки викликає інтерес науковців у зв'язку з активним освоєнням нанорозмірних матеріалів і технологій [3, 4].

Відомо, що комплексні дослідження поведінки напівпровідникових монокристалів у водних та неводних електролітах вносять суттєвий вклад у теорію окисно-відновних процесів, які протікають у системі напівпровідник—електроліт і можуть бути використані як базовий матеріал для розробки та оптимізації низки технологічних процесів (хімічне та електрохімічне травлення, анодне окиснення та сульфідкування, осадження металічних та діелектричних плівок). На жаль, очевидним є те, що вибір умов проведення технологічних операцій здійснюється емпірично, без чіткого наукового обґрунтування.

У даній роботі представлені результати комплексного дослідження, яке поєднує термодинамічний аналіз та вольт-амперометричне дослідження границі розділу напівпровідник—електроліт.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В якості робочих електродів були використані монокристали CdTe *p*-типу провідності, вирощені методом Бріджмена. Для одержання омичного контакту на тильну поверхню електрода хімічно наносили плівку золота [5], до якого припаювали мідний провідник. Місце контакту і неробочі поверхні електрода ізолювали хімічно стійким лаком. Перед кожним дослідом електроди хімічно травили у поліруючому травнику [6] і ретельно промивали у декількох порціях дистильованої води. Стан поверхні контролювали за допомогою металомікроскопу МИМ-6.

Поляризаційні вимірювання проводили у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостату ПИ-50-1.1 та програматора ПР-8. Реєстрацію вольт-амперних кривих виконували за допомогою блоку автоматичного виміру, який реалізовано у вигляді окремого функціонального вузла, що комутується до персональної ЕОМ через послідовний СОМ-порт з відповідним програмним забезпеченням. Досліди проводили в атмосфері N₂ при перемішуванні електроліту за температури 20 °С. Швидкість сканування потенціалу 10 мВ/с. Для розрахунку термодинамічних характеристик окисно-відновних та протолітичних реакцій

за участю CdTe використовували комп'ютерну програму Mathcad.

Одним із варіантів термодинамічного аналізу і відповідних прогностичних висновків щодо процесів, які протікають на межі поділу електрод—електроліт, є розрахунок, побудова та аналіз залежностей рівноважного потенціалу від рН (E_p —рН), так званих діаграм Пурбе. Застосування цього методу в електрохімії напівпровідників дало змогу передбачити хімічний склад анодних окисних плівок на поверхні InSb і GaAs-електродів [7, 8], визначити оптимальні умови поліруючого та селективного травлення CdTe та твердих розчинів на його основі [9]. Діаграма Пурбе для системи CdTe—H₂O, доповнена уточненими термодинамічними характеристиками продуктів окисно-відновних реакцій, наведена на рис. 1.

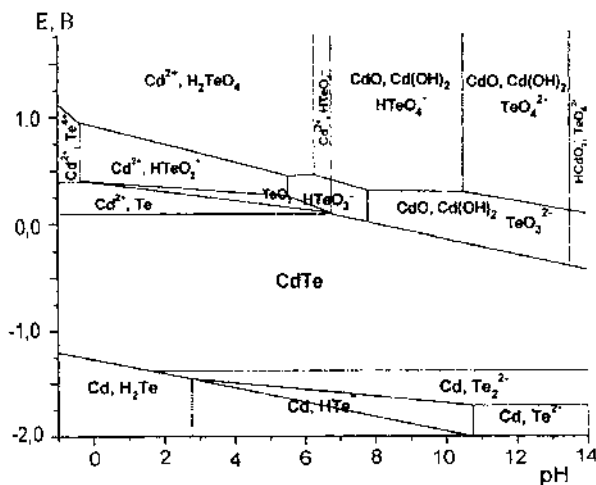
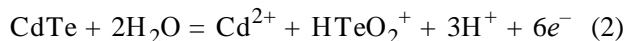
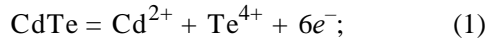
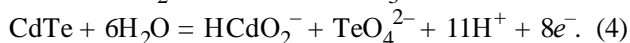
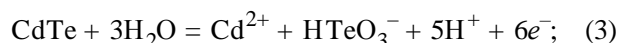


Рис. 1. Діаграма Пурбе для системи CdTe—H₂O.

Аналіз представленої діаграми показує, що окисно-відновні реакції, перебіг яких термодинамічно дозволений на межі поділу CdTe—водне середовище, за кінцевим результатом, можна об'єднати в декілька груп. До першої групи, наприклад, входять реакції, в яких CdTe-електрод розчиняється з переходом обох компонентів у розчин (стехіометричне розчинення). Ці реакції можливі у кислих:

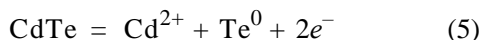


та в нейтральних електролітах:

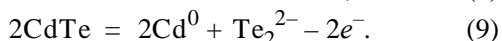
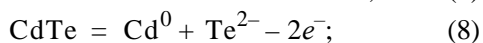
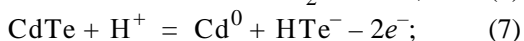
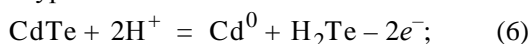


Реакції (1)—(3) реалізуються в анодній області потенціалів, а йонізація CdTe згідно з реакцією (4) імовірна і при від'ємних потенціалах. Ці реакції можуть бути покладені в основу хімічного та електрохімічного поліруючого травлення кристалів CdTe.

Другу групу складають реакції селективного розчинення напівпровідника за кадмієм:



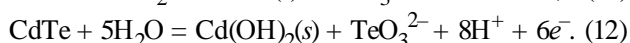
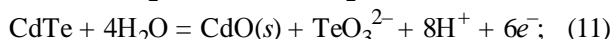
та за телуrom:



Умови перебігу реакції (5): кисле середовище і $E_p > 0$, результат — збагачення поверхні електрода телуrom. Практична реалізація цього процесу має місце при хімічному травленні кристалів CdTe у кислих розчинах і підтверджується результатами Оже-спектроскопії [10, 11].

Реакції (6)—(9) є класичним прикладом електрохімічної деструкції халькогенідів при катодній поляризації і можуть бути використані для модифікування поверхні напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$.

До третьої групи можна включити реакції, в результаті яких на поверхні CdTe-електродів формуються оксидні та гідроксидні фази:



Утворення пасивуючої плівки TeO_2 імовірно в кислому середовищі в досить вузькому інтервалі анодних потенціалів (0.1—0.38 В). Формування поверхневих фаз CdO та $\text{Cd}(\text{OH})_2$ можливе тільки у лужному середовищі як при анодних, так і при катодних потенціалах (рис. 1).

Експериментальним доказом прогностичних висновків, зроблених на основі аналізу діаграми Пурбе для системи CdTe— H_2O , може бути поєднання досліджень електрохімічної поведінки CdTe та результатів якісного та кількісного аналізу продуктів взаємодії напівпровідника із досліджуваними розчинами. Враховуючи сказане вище, у другій частині цієї роботи викладені результати поляризаційних досліджень CdTe-електрода у розчинах систем HCl—NaCl та NaOH—NaCl з

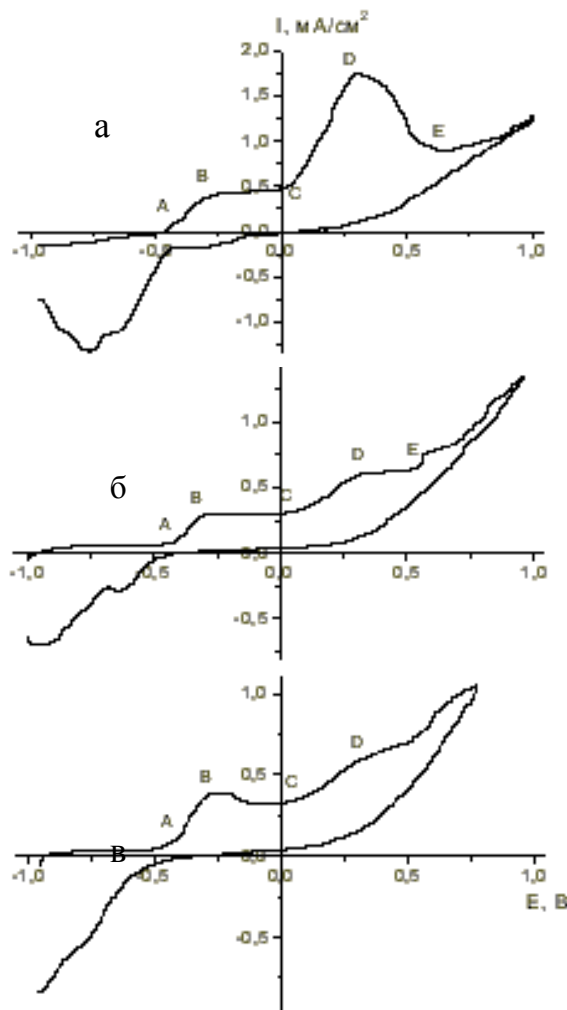


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми CdTe-електрода у розчинах: а – HCl—NaCl (pH 2); б – NaCl (pH 7); в – NaOH—NaCl (pH 10).

різними значеннями рН.

Аналіз отриманих експериментальних результатів (рис. 2) дозволяє виявити подібності та відмінності у характері вольт-амперних кривих CdTe-електрода в кислих, нейтральних і лужних розчинах. Характерною особливістю представлених вольтамперограм є наявність гістерезису, що свідчить про суттєві зміни хімічного складу поверхні електрода, зумовлені катодною та анодною поляризацією. При цьому явище гістерезису максимально проявляється в кислому середовищі і послаблюється при переході до нейтральних та лужних електролітів. При зміні потенціалу CdTe-електрода від –1.0 до 0.0 В (відносно х.с.е.) залежності $I=f(E)$ в кислих та нейтральному середови-

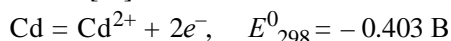
Кількісні характеристики вольтамперограм CdTe-електрода в катодній області потенціалів (прямий хід поляризації)

Електроліт	рН	Відрізок AB			Відрізок BC	
		ΔE , В	$\Delta I/\Delta E$, мА/В	I_{\max} , мА/см ²	ΔE , В	$I_{\text{ст}}$, мА/см ²
HCl—NaCl	2	(-0.230)—(-0.039)	0.201	2.500	(-0.039)—(0.030)	2.500
NaCl—H ₂ O	7	(-0.195)—(-0.067)	0.174	2.667	(-0.067)—(0.014)	2.667
NaOH—NaCl	10	(-0.219)—(-0.039)	0.163	4.142	(-0.039)—(0.013)	3.143

П р и м і т к и. ΔE — інтервал значень потенціалу (відносно НВЕ), при яких має місце лінійне зростання величини струму; $\Delta I/\Delta E$ — кутовий коефіцієнт цього відрізка; I_{\max} — максимальне значення струму при потенціалі точки B; $I_{\text{ст}}$ — стаціонарне значення величини струму на відрізку BC.

щах мають характерний S-подібний вигляд (рис. 2, а, б). Для лужних електролітів за цих умов на вольт-амперних кривих появляється максимум струму, величина якого зростає з підвищенням рН (рис. 2, в). Визначені із вольтамперограм характеристики їх S-подібних ділянок наведені в таблиці.

Аналіз представлених даних (таблиця) показує, що з підвищенням рН зменшуються кутові коефіцієнти для відрізків AB і зростають значення стаціонарних струмів на відрізках BC. Той факт, що відрізки AB лежать в області від'ємних потенціалів дає підстави пов'язати зростання струму з електрохімічною йонізацією кадмію з поверхні CdTe-електрода. Більш позитивні значення потенціалів, ніж потенціал йонізації кадмію, згідно з рівнянням [12]:



зумовлені, по всій імовірності, впливом Те-компоненти напівпровідника. Зниження швидкості йонізації кадмію в нейтральних та лужних електролітах (зменшення значень $\Delta I/\Delta E$, таблиця) може бути викликане посиленням ролі пасивуючих процесів з підвищенням рН. Такими процесами, як слідує з діаграми Пурбе (рис. 1), можуть бути реакції окиснення фази елементарного телуру, який утворюється на поверхні електрода згідно з реакцією (5) та окиснення CdTe за реакцією (10).

Поява максимуму струму на вольтамперограмі у лужному середовищі (точка B, рис. 2, в) свідчить про зміни в характері йонізаційних процесів. За цих умов паралельно з реакцією (10) починає реалізуватися реакція стехіометричного розчинення CdTe (3).

Відрізок BC свідчить про перехід електрода в пасивний стан. Причиною цього в кислих та нейтральних електролітах є реакції, які формують на поверхні електрода нерозчинну фазу TeO₂, а в лу-

жних — реакції, в результаті яких на поверхні CdTe утворюються або змішані окисно-гідроксидні фази кадмію і телуру, або тільки кадмію (реакції (11) і (12)). При цьому ймовірність перебігу реакцій (11), (12) зростає з підвищенням рН (рис. 1).

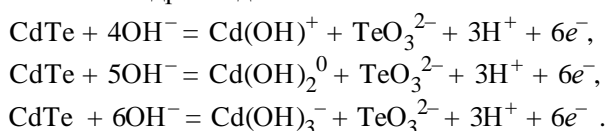
В області анодних потенціалів характер вольт-амперних кривих змінюється зі зміною рН середовища. В кислих електролітах в широкому інтервалі потенціалів (0.015—0.650) В на поляризаційних кривих фіксуються ділянки стрімкого зростання анодного струму та його спаду (рис. 2, а). При цьому значення потенціалу, при якому досягаються максимальні струми, не залежить від рН і становить 0.510 ± 0.015 В, а величина I_{\max} зменшується при підвищенні рН. Співставлення отриманих результатів з діаграмою Пурбе (рис. 1) дає підстави стверджувати, що зростання струму (відрізок CD) зумовлене анодним розчиненням CdTe за реакціями (1), (2). Подальше підвищення потенціалу стимулює перебіг реакцій з утворенням важкорозчинних сполук телуру, наприклад H₂TeO₄ (рис. 1), що пасивує поверхню електрода і викликає спадання струму (відрізок DE, рис. 2, а). Природа та кислотно-основні властивості продуктів розчинення як кадмію, так і телуру суттєво залежать від рН середовища [13, 14], що і знижує швидкість анодного розчинення CdTe з підвищенням рН. У нейтральному середовищі (рис. 2, б) зростання анодного струму менш інтенсивне, а його спад практично відсутній. Досягнувши максимального значення, струм анодного розчинення за цих умов залишається сталим у діапазоні потенціалів 0.343 ± 0.541 В. Такий хід анодної поляризаційної кривої в області зазначених потенціалів може бути зумовлений утворенням на поверхні CdTe-електрода перехідного реакційного шару, який існує в динамічних, нерівноважних умовах і гальмує про-

цес йонізації. На можливість утворення такого шару на поверхні GaSb-електрода вказують автори роботи [15]. Утворення перехідного реакційного шару зумовлене паралельним перебігом у системі CdTe—електроліт реакцій йонізації і пасивації електрода, а також реакцій розчинення продуктів пасивації. Наступна „сходінка” на вольт-амперній кривій, на нашу думку, тільки підтверджує багатогранність окисно-відновних процесів, які реалізуються на міжфазній границі напівпровідник—електроліт.

Подальше зміщення потенціалу і зумовлене ним стрімке зростання густини анодного струму свідчить про перехід CdTe-електрода в область транспасивації [16].

У лужних електролітах (рис. 2, в) криві $I-E$ помітно відрізняються від вольт-амперних кривих CdTe-електрода у кислих і нейтральних розчинах. На рис. 2, в звертають на себе увагу наявність піку анодного струму в області від’ємних потенціалів (-0.219 — -0.039 В) та слабкий прояв відрізків пасивації поверхні CdTe при додатних потенціалах. Слід відмітити, що висота зазначеного піку зростає із підвищенням концентрації NaOH у системі NaCl—NaOH.

Зростання анодного струму при негативних значеннях потенціалу електрода може бути пов’язане, як це впливає з діаграми Пурбе, з процесами розчинення CdTe згідно з реакціями (4) і (5). Залежність величини струму від рН вказує на зростання частки реакції (5) у загальному процесі розчинення CdTe, а також на активну участь у розчиненні гідроксидних йонів:



Отже, вольт-амперометричні дослідження є вагомим доказом у підтвердженні прогностичних висновків щодо перебігу окисно-відновних реакцій у системі CdTe—водне середовище, зроблених на основі термодинамічного аналізу. Узагальнення отриманих результатів дозволило виявити низку реакцій та визначити умови (E_p , рН) їх перебігу, які можуть бути відповідальними за селективне і стехіометричне розчинення CdTe та структурно-хімічне модифікування поверхні напівпровідника у водних розчинах електролітів.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты поляризационных исследований CdTe-электродов в растворах систем HCl—NaCl и NaOH—NaCl и сопоставлены с результатами термодинамического анализа системы CdTe—H₂O. Определены условия прохождения реакций селективного и стехиометрического растворения и пассивации полупроводникового монокристалла.

SUMMARY. Results of polarimetry investigations of CdTe-electrodes in HCl—NaCl and NaOH—NaCl solutions are compared to the thermodynamic analysis of CdTe—H₂O system. Conditions for the selective and stoichiometric dissolution and passivation of the semiconductor monocrystal have been determined.

1. Мизецкая И. Б., Олейник Г.С., Буденная А. Д. и др. Физико-химические основы синтеза монокристаллов твердых растворов соединений А(II)В(VI). -Киев: Наук. думка, 1986.
2. Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Любченко А.В., Фомин А.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. -1994. -Вып. 28. -С. 3—15.
3. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. -1998. -**67**, № 2. -С. 125—145.
4. Gaponik N.P., Talapin D.V., Rogach A.L., Eychmuller A. // J. Mater. Chem. -2000. -**10**. -Р. 2163—2166.
5. А.с. 820250 СССР, МКИЗ С 23 С 3/2. -Заявл. 10.12.79.
6. А.с. 1080680 СССР, МКИЗ Н 01 L 21/465. -Заявл. 21.01.82.
7. Егоркин В.В., Алехин А.П. // Журн. физ. химии. -1985. -**58**, № 8. -С. 2085—2086.
8. Пашишкин А.С., Сорокин И.Н. // Неорг. материалы. -1991. -**27**, № 11. -С. 152—163.
9. Kuniaki Murase, Hiroto Watanabe, Tetsuji Hirato, Yasuhiro Awakura // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**, № 5. -Р. 1798—1803.
10. Дремлюженко С.Г., Волощук А.Г., Захарук З.И., Юрийчук И.Н. // Неорг. материалы. -2008. -**44**, № 1. -С. 26—34.
11. Захарук З.И., Раренко І.М., Крилюк О.М. та ін. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 12. - С. 97—99.
12. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
13. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1978.
14. Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. -Алма-Ата: Наука КазССР, 1989.
15. Омельчук А.О., Ускова Н.М., Близнюк А.В., Мніх В.М. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 1. -С. 51—55.
16. Кононов П.П., Репинский С.М. // Электрохимия. -1968. -**4**, № 2. -С. 226—228.