

ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ГРАНЕЙ {100} CdSb У РОЗЧИНАХ КОНТАКТНОГО ВИДІЛЕННЯ КУПРУМУ

О. Сема, А. Волощук, І. Кобаса

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Л. Українки, 25, 58000 Чернівці, Україна,
e-mail: oksisema@rambler.ru*

Наведено результати потенціометричного дослідження впливу кристалографічної орієнтації поверхні кадмій стибіду на електродні процеси в розчинах системи $\text{CuCl}_2\text{--HCl--NaCl}$. Доведено, що найбільша різниця у значеннях стаціонарного потенціалу зафіксована для CdSb-електродів, поверхня яких орієнтована у площинах (100) та (001). Потенціал грані (010) має проміжне значення.

Ключові слова: кадмій стибід, контактне виділення, електродний потенціал, анізотропія.

Проблемним питанням технології електронних приладів, було і є одержання якісних контактів метал–напівпровідник [1]. Одним із методів створення таких контактів є реакції іонного обміну (контактне виділення) в системі напівпровідник– $\text{Me}^{n+}\text{--H}_2\text{O}$. Науковий і практичний інтерес до реакцій цього типу посилюється ще й тим, що їхнє використання дає змогу формувати мікро- та нанорозмірні металеві контакти.

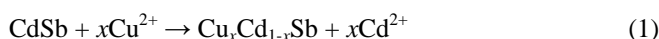
У працях [2, 3] з'ясовано, що контактне виділення металів на поверхні напівпровідників – це окисно-відновна реакція, у якій катіон металу-цементатора відновлюється завдяки вільним електронам напівпровідника, а поверхневі атоми напівпровідника йонізуються і переходять у розчин. Перебіг цих процесів суттєво впливає на електронний стан поверхні напівпровідника, що експериментально можна зафіксувати через зміну таких електрофізичних параметрів, як робота виходу електрона, швидкість рекомбінації носіїв струму, поверхнева фото-е.р.с. тощо. Теоретично обґрунтовані та експериментально виявлені залежності між роботою виходу електрона й електродним потенціалом дають підставу очікувати змін потенціалу напівпровідникового електрода, зумовлених контактним виділенням металу на його поверхні.

В експериментах використовували нелеговані монокристали CdSb, які вирощували методом Чохральського. Як робочі електроди, використовували пластинки CdSb ($S = 1\text{cm}^2$), поверхня яких орієнтована у площинах {100}. Омичний контакт на тильній поверхні електрода створювали шляхом нанесення плівки золота [4], до якої індієм припаювали мідний провідник. Контакт і неробочу поверхню електрода ізолювали хімічно стійким лаком. Вимірювання потенціалу, а також попередню електрохімічну обробку електродів проводили за допомогою потенціостата ПИ-50-11. Досліди виконували в скляній трьохелектродній комірці ЯЕС-1 із аргентум-хлоридним електродом порівняння і допоміжним Pt-електродом. Електроліти перемішували за допомогою магнітної мішалки. Для приготування робочих розчинів використовували реактиви марок о.с.ч. і х.ч. Використовували електроліт такого складу: $\text{CuCl}_2\text{--HCl--NaCl}$, де вихідна концентрація CuCl_2 становила 8 г/л.

Перед кожним дослідом електроди хімічно полірували в травнику складу $\text{HNO}_3:\text{HF} = 12:1$ (об'ємні відношення концентрованих кислот). Після травлення електроди промивали у п'яти–шести порціях дейонізованої води. Якість травлення контролювали за допомогою металомікроскопа МІИ-4.

Аналіз результатів [5, 6] попередніх досліджень фізико-хімічних властивостей межі поділу CdSb –електроліт дає підстави прогнозувати вплив кристалографічної орієнтації поверхні напівпровідника на його електродну поведінку в розчинах контактного виділення Купруму. Відомо [7], що ефективним методом дослідження електродних реакцій є потенціометричний метод, оскільки формування Гальвані-потенціалу на межі поділу напівпровідник–електроліт залежить від положення рівня Фермі електронів у напівпровіднику та від електрохімічного потенціалу іонів у розчині.

Зіставлення значень стандартних потенціалів Кадмію ($-0,403$ В), Стибію ($0,241$ В) і Купруму ($0,337$ В) [8], та термодинамічний аналіз хімічних реакцій у системі $\text{CdSb}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ [9] однозначно засвідчують, що контактне виділення Купруму відбувається за рівнянням



Як впливає з отриманих результатів (табл. 1), у розчинах системи $\text{CuCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ стаціонарний потенціал CdSb –електрода залежить від кристалографічної орієнтації його поверхні й для обох способів попередньої обробки електроду (хімічне травлення і катодна поляризація, хімічне травлення й анодна поляризація) зростає в ряду $E(001) < E(010) < E(100)$.

Таблиця 1

Вплив попередньої обробки поверхні монокристалів CdSb та рН електроліту на величину анізотропії електродного потенціалу в розчинах системи $\text{CuCl}_2-\text{HCl}-\text{NaCl}$

| рН | Попередня катодна поляризація | | | | Попередня анодна поляризація | | | |
|------|-------------------------------|--------|--------|--|------------------------------|--------|--------|--|
| | Електродний потенціал, В | | | Анізотропія електродного потенціалу, % | Електродний потенціал, В | | | Анізотропія електродного потенціалу, % |
| | E(100) | E(010) | E(001) | | E(100) | E(010) | E(001) | |
| 1,17 | 0,225 | 0,222 | 0,095 | 57,8 | 0,226 | 0,197 | 0,223 | 1,3 |
| 2,00 | 0,259 | 0,257 | 0,228 | 11,9 | 0,254 | 0,249 | 0,246 | 3,2 |
| 3,00 | 0,263 | 0,251 | 0,248 | 5,7 | 0,253 | 0,248 | 0,240 | 5,1 |
| 4,00 | 0,289 | 0,286 | 0,283 | 2,1 | 0,259 | 0,250 | 0,224 | 13,5 |

Згідно з працями [10, 11] в такому ряду, для монокристалів CdSb зменшується робота виходу електрона та значення перенапруги виділення водню в кислих стандартних розчинах.

Зафіксована вище антибатна залежність між роботою виходу електрона та значенням електродного потенціалу CdSb у розчинах $\text{CuCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ підтверджує реальний перебіг реакції (1).

Кадмій стибід з огляду на особливості кристалічної будови, природу і просторову орієнтацію хімічних зв'язків, є класичним анізотропним напівпровідником [12]. Розраховані в працях [13, 14] базові кристалохімічні характеристики {100} CdSb наведено в табл. 2.

Як бачимо з одержаних результатів (табл. 2), щільність упакування граней монокристалів CdSb зростає в ряду $\sigma(001) < \sigma(100) < \sigma(010)$.

Найбільше розвинутий атомний мікрорельєф грані (100) є однією з причин максимальної густини дислокацій, які виходять на цю площину [15], що зумовлює найвищу концентрацію активних поверхневих центрів, які є відповідальними за перебіг хімічних та електрохімічних процесів.

Те, що площина (100) є “кадмієвою” (найбільша частка поверхні зайнята атомами Cd (табл. 2)) і має найнижчий бар’єр щодо роботи виходу електрона, створює максимально сприятливі умови (серед інших площин) для відновлення йонів Cu^{2+} . Крім того, потенціал CdSb–електрода, в розчинах контактного виділення Купруму, з часом наближається до потенціалу Cu-електрода (див. рисунок).

Таблиця 2

Кристалохімічні характеристики граней {100} CdSb

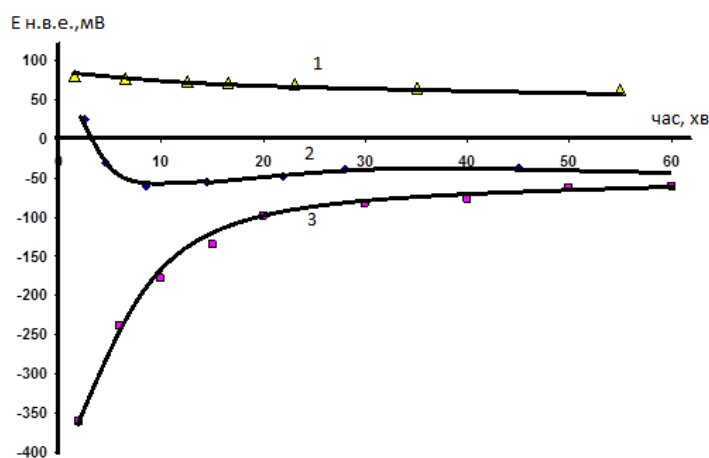
| Характеристики | Орієнтація поверхні | | |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| | (100) | (010) | (001) |
| Параметри ґратки, А | 6,471 | 8,253 | 8,526 |
| Площа елементарної грані, (А) | 70,4 | 55,2 | 53,4 |
| Висота атомного шару, який виступає за межі елементарної комірки, Å: | | | |
| атоми кадмію | 1,195 | 0,489 | 0,389 |
| атоми стибію | 0,480 | 0,766 | 0,439 |
| Частка поверхні елементарної грані, що зайнята атомами: | | | |
| кадмію | 0,172 | 0,116 | 0,098 |
| сурми | 0,087 | 0,157 | 0,108 |
| Ступінь належності атомів до граней: | | | |
| кадмію | 0,431 | 0,185 | 0,155 |
| | 0,447 | 0,279 | 0,299 |
| стибію | 0,239 | 0,342 | 0,255 |
| | 0,290 | 0,404 | 0,271 |
| Атомна щільність упаковки граней, ат/(Å) ² : | | | |
| кадмію | 0,0125 | 0,0084 | 0,0072 |
| стибію | 0,075 | 0,0135 | 0,0098 |
| Ретикулярна щільність упаковки граней, (форм. од.) (Å) ² | 0,0200 | 0,0219 | 0,0170 |
| Поверхнева концентрація формульних одиниць, (форм. од.) /см ² | 2,00·10 ¹⁴ | 2,19·10 ¹⁴ | 1,7·10 ¹⁴ |

Отже, вищі значення потенціалу CdSb–електрода орієнтованого у площині (100) є результатом активнішого контактного виділення Купруму за реакцією (1). Виявлена залежність електродного потенціалу від кристалографічної орієнтації (див. табл. 1) дає підстави стверджувати, що швидкість контактного виділення Купруму із кислих розчинів CuCl_2 на монокристалах CdSb є анізотропною величиною.

Значення анізотропії стаціонарного потенціалу, яке обчислювали за формулою $A = \frac{E(100) - E(001)}{E(100)} \cdot 100\%$, залежить від попередньої обробки електрода та рН

електроліту. У цьому разі для попередньо катодно відновленого CdSb-електрода анізотропія зменшується зі збільшенням рН (див. табл. 1), а для електрода, який піддавали попередній анодній поляризації, навпаки – зростає.

Відомо [7], що в процесі попередньої катодної поляризації на поверхні напівпровідникових електродів відбувається відновлення власних окисно-гідроксидних плівок, унаслідок чого поверхня максимально наближається до ідеальної.



Зміна електродного потенціалу Cu (1), CdSb (2) і Cd (3) з часом у розчині $\text{CuCl}_2\text{-HCl-NaCl}$ при $\text{pH} = 2,83$. Електроди піддавали хімічному травленню і попередній катодній поляризації в розчинах HCl-NaCl

Відновлена поверхня CdSb-електрода зі збільшенням рН активно окиснюється з йонізацією Кадмію та утворенням на поверхні плівок Sb_2O_3 . У підсумку нівелюються кристалохімічні відмінності граней {100} CdSb, що й приводить до зменшення анізотропії електродного потенціалу (див. табл. 1). Анодна поляризація в кислих розчинах зумовлює стехіометричне розчинення CdSb-електрода. Причому зі збільшенням рН ступінь стехіометричності розчинення зростає, що розкриває індивідуальність граней {100} CdSb і, як наслідок, зростає анізотропія електродного потенціалу CdSb (табл. 1), а отже, анізотропія швидкості контактного виділення Купруму симбатно корелює з ретикулярною щільністю упаковки граней {100} атомами Cd, поверхневою концентрацією структурних одиниць дефектів (див. табл. 2) і поверхневою концентрацією активних центрів та антибатно з роботою виходу електрона.

1. Мамедов Р.В. Контакты металл-полупроводник с электрическим полем пятен. Баку. Изд-во Бакин. ун-та, 2003.
2. Голубчик Е.М. Процесс контактного выделения серебра на германии // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1978. № 11.

3. Голубчик Е.М. Процесс контактного выделения серебра на кремнии // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 3. С. 83–92.
4. А.А. 820250 СССР, МКИ³С 23 С3/02. Раствор для золочения полупроводников / Волощук А.Г., Мазуркевич Я.С., Раренко И.М.; Черновиц. гос. ун-т (СССР). – 2850760/22–02. Заявлено 10.12.79.
5. Мазуркевич Я.С., Волощук А.Г. Влияние кристаллографической ориентации и рН на величину электродного потенциала монокристаллов антимонида кадмия // Журн. физ. химии 1983. Т. 42. № 9. С. 2341–2343.
6. Дремлюженко С.Г., Волощук А.Г., Грицюк Б.Н., Раренко И.М., Стребежев В.Н. Термодинамический анализ процессов химического травления монокристаллов CdSb // Неорганические материалы 2003. Т. 39. № 11. С. 1–7.
7. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников / Барнаул: Изд-во Алт. ун-та 2002.
8. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
9. Сема О.В., Волощук А.Г. Кінетика і потенціометричне дослідження контактної виділення Купруму на CdSb // Наук. вісн. Чернів. ун-ту. Хімія. 2008. Вип. 422. С. 80–84.
10. Мазуркевич Я.С., Памфилов А.В., Раренко И.М., Костюк Л.С. Каталитические свойства монокристаллов CdSb // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 6. С. 1360–1365.
11. Волощук А.Г., Мазуркевич Я.С. Адсорбционные и электрохимические свойства отдельных граней монокристалла антимонида кадмия // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы Всесоюз. симпозиума: Тарту, 1981. Т. 6. С. 56–59.
12. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х. Полупроводниковые соединения группы A₂B₅. М.: Наука, 1978. С. 134–158.
13. Раренко И.М., Семизоров А.Ф., Слынько Е.И. Анизотропия кинетических и магнитных свойств CdSb, легированного Ge // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 794–796.
14. Ашеулов А.А., Маник О.Н., Маник Т.О. Особенности химических связей в кадмии // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 249–253.
15. Волощук А.Г., Мазуркевич Я.С. Причинно-наслідкові зв'язки між об'ємними і поверхневими анізотропними властивостями CdSb // Наук. вісн. Чернів. ун-ту. 1997. № 16. С. 108–117.

**ELECTRODE POTENTIAL OF CdSb FACES {100}
IN SOLUTIONS OF CONTACT EXCRETION OF COPPER**

O. Sema, A. Voloshchuk, I. Kobasa

*Yuri Fedkovych National University of Chernivtsi,
L. Ukrainka Str., 25, 58000 Chernivtsi, Ukraine,
e-mail: oksisema@rambler.ru*

The results of potentiometric studies the influence of crystallographic orientation of the surface of cadmium antimonide on the electrode processes in CuCl₂–HCl–NaCl solutions are presented. It is shown that the maximum difference in the values of the electrode potential is observed for the CdSb-electrodes, the surface which is oriented in the planes (100) and (001). The potential of the (010) has an intermediate value.

Key words: Cadmium antimonide, contact excretion, electrode potential, anisotropy.

**ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ГРАНЕЙ {100} CdSb
В РАСТВОРАХ КОНТАКТНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ МЕДИ****О. Сема, А. Волощук, И. Кобаса**

*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Л. Украинки, 25, 58000 Черновцы, Украина,
e-mail: oksisema@rambler.ru*

Приведено результати потенціометричного дослідження впливу кристаллографічної орієнтації поверхності антимоніда кадмія на електродні процеси в розчинах системи $\text{CuCl}_2\text{-HCl-NaCl}$. Показано, що найбільша різниця в значеннях стаціонарного потенціалу спостерігається для CdSb-електродів, поверхню яких орієнтована в площинах (100) і (001). Потенціал грани (010) має проміжне значення.

Ключевые слова: антимонид кадмія, контактне виділення, електродний потенціал, анізотропія.

Стаття надійшла до редколегії 31.05.2011
Прийнята до друку 21.12.2011