

нагріванні Цт втрачає ~ 10 % маси внаслідок випаровування адсорбованої води. На рис. 3 (в) зображені ДТА криві досліджених зразків. Ці криві, як складові дериватографічного аналізу, слугують характеристиками теплових ефектів, які проявляються при нагріванні зразків. Для всіх зразків в інтервалі температур 100–600 °С характерна наявність широких екзотермічних піків, які зумовлені процесами деструкції поліаніліну, який знаходиться в зразках. Одержані результати підтверджують композитний характер зразка Цт/ПАН.

Отже, механохімічний метод синтезу є цілком оправданий, як такий, що дає можливість створювати композитні матеріали на основі ЕПП та природних мінералів.

1. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synth. Met. – 2013. – Vol. 177. – P. 1–47.

2. Kaur B., Srivastava R. Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline–zeolite organic–inorganic hybrid materials // Sens. – 2015. – В 211 – P. 476–488.

3. Densakulprasert N., Wannatong L., Chotpattananont D. [et al.] Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // Mater. Sci., Eng. B. – 2005. – Vol. 117. – P. 276–282.

4. Яцишин М., Ціко У., Кулик Ю. [та ін.]. Властивості механохімічно і хімічно синтезованих композитів каолін/поліанілін // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2016. – Вип. 57– Ч. 2. – С. 451–461.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНОГО КОМПОНЕНТА НА ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe та Zn_xCd_{1-x}Te у водних розчинах K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник

Чайка М.В.¹, Томашик З.Ф.², Томашик В.М.², Панасюк Д.Ю.¹

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, laridae92@gmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

При створенні робочих елементів приладів особливо важливим є етап хімічної обробки монокристалів, головною метою якого є видалення порушеного шару, що утворюється в результаті попередніх механічних обробок, а також одержання полірованої, структурно досконалої та бездефектної поверхні. Для успішного вирішення цих проблем застосовуються різні методи хімічного травлення, одним із найбільш перспективних є хіміко-динамічне полірування (ХДП). Для напівпровідників типу A^{IV}B^{VI} найчастіше використовують бромвмісні суміші, серед яких найпоширеніші розчини Br₂ в CH₃OH або в HBr. Проте велика швидкість зняття матеріалу і значна токсичність їх компонентів спонукає вести пошук нових, менш токсичних травників з низькими швидкостями розчинення напівпровідників.

Метою роботи є підбір органічного компонента для розробки повільних поліруючих травників K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник, вивчення впливу природи органічного розчинника на основні параметри хімічного травлення CdTe і твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te та оптимізація процесу ХДП вказаних матеріалів.

Для експериментів використовували нелеговані монокристали, вирощені методом Бріджмена CdTe і Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te та Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te, отримані з газової фази. Зразки площею 0,5 см² та товщиною 1,5-2 мм вирізали з монокристалічних злитків. Перед проведенням ХДП з поверхні пластин, попередньо прошліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 80-100 мкм травником складу (10-15) % I₂ в CH₃OH. Мікроструктуру поверхні зразків на всіх етапах хімічної обробки досліджували в білому світлі за допомогою металографічного мікроскопу МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 (8Mpix).

Вивчення закономірностей розчинення CdTe та Zn_xCd_{1-x}Te в травильних композиціях K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник проводили на установці для ХДП у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається [1]. Перед

травленням всі розчини витримували протягом двох годин для встановлення рівноваги хімічної реакції: $K_2Cr_2O_7 + 14HBr = 2CrBr_3 + 3Br_2 + 2KBr + 7H_2O$. Бром, що виділяється, розчиняється в надлишку HBr та утворює травильні композиції, подібні за складом та властивостями до розчинів $Br_2 - HBr$. Хімічну взаємодію $CdTe$ та $Zn_xCd_{1-x}Te$ з травниками досліджували в концентраційному інтервалі (5-60 об. %) $K_2Cr_2O_7$ в HBr . Вибір такого інтервалу розчинів теоретично обґрунтований даними розрахунків вмісту Br_2 в HBr згідно наведеної реакції. Виявлено, що в суміші складу (об. %): $59 K_2Cr_2O_7 + 41 HBr$ вихідні розчини реагують повністю і виділення Br_2 припиняється (рис. 1).

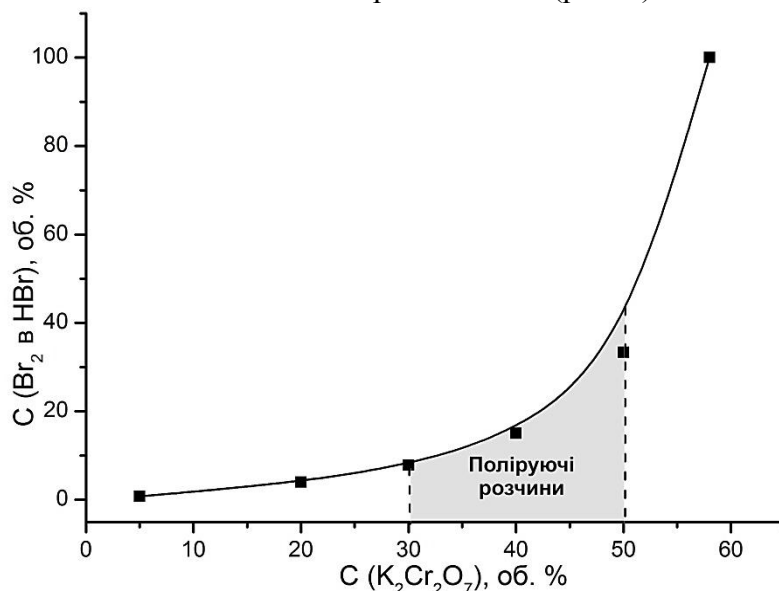


Рис. 1. Концентраційна залежність вмісту Br_2 в HBr (об. %) у водних розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr$ ($T = 295 K$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$).

Встановлено, що в інтервалі концентрацій 30-50 об. % $K_2Cr_2O_7$ в HBr формуються поліруючі розчини, що відповідають 7,8-33 об. % Br_2 в HBr (рис. 2), а поверхня всіх протравлених ними монокристалів є полірованою з дзеркальним блиском. Такі композиції з невеликими (5-8 мкм/хв) швидкостями травлення є найбільш перспективними для формування на їх основі повільних травників для ХДП досліджуваних напівпровідників.

Для покращення якості травильних композицій $K_2Cr_2O_7 - HBr$ нами додатково використано такі органічні кислоти як тартратна ($C_4H_6O_6$), лактатна ($C_3H_6O_3$), оксалатна ($C_2H_2O_4$), ацетатна (CH_3COOH) та розчин спирту – етиленгліколю ($C_2H_6O_2$). Дані органічні компоненти та модифікатори в'язкості здатні розширювати області стабільних складів травників та сприяти кращому розчиненню продуктів взаємодії монокристалів з травильними сумішами.

Для з'ясування впливу природи органічного розчинника у складі травників $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник на швидкість і характер розчинення монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ простежили закономірності зміни швидкості травлення досліджуваних кристалів і стан їх поверхні після ХДП (таблиця). Встановлено, що при використанні даних органічних розчинників швидкість хімічного розчинення монокристалів зменшується в ряду: **оксалатна → ацетатна → тартратна → лактатна → етиленгліколь (ЕГ)**.

Таку залежність можна пояснити зменшенням константи іонізації в цьому ряду, а також різним співвідношенням $COOH-$ та $OH-$ груп у молекулах органічних кислот: чим більше карбоксильних груп, тим більша кислотність травника і вища швидкість ХДП. Експериментально встановлено, що на швидкість розчинення впливає і в'язкість органічних речовин: так, у разі використання етиленгліколю, тартратної та лактатної кислот, у яких в'язкість більша, швидкість ХДП монокристалів менша при однаковому об'ємному співвідношенні компонентів в травильних розчинах.

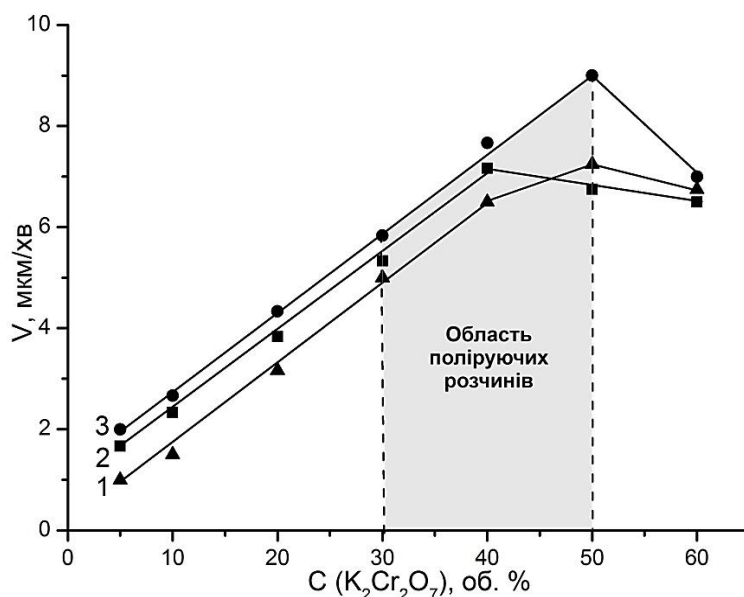


Рис. 2. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1) Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te (2), Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te (3) у водних розчинах K₂Cr₂O₇ – HBr (T = 295 K, γ = 82 хв⁻¹).

Залежність швидкості хімічного розчинення CdTe та Zn_xCd_{1-x}Te від природи органічного розчинника в травниках K₂Cr₂O₇ – HBr – розчинник

| № п/п | Склад травників (об.%) | Швидкість травлення, мкм/хв | | | Стан поверхні після ХДП |
|-------|--|-----------------------------|--|--|------------------------------------|
| | | CdTe | Zn _{0,04} Cd _{0,96} Te | Zn _{0,1} Cd _{0,9} Te | |
| 1 | 40 K ₂ Cr ₂ O ₇ +60 HBr | 6,5 | 7,2 | 7,7 | Блиск |
| 2 | 20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +80 HBr | 3,2 | 3,8 | 4,3 | Полірована |
| 3 | 20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₂ H ₂ O ₄ | 2,5 | 2,6 | 2,9 | Блиск, ямки травлення |
| 4 | 20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 CH ₃ COOH | 2 | 1,9 | 1,4 | Дзеркальний блиск |
| 5 | 20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₄ H ₆ O ₆ | 0,8 | 0,6 | 0,8 | Полірована |
| 6 | 20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₃ H ₆ O ₃ | 0,6 | 0,8 | 1 | Полірована, місцями матові ділянки |
| 7 | 20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +20 HBr+60 C ₂ H ₆ O ₂ | 0,4 | 0,5 | 0,7 | Неполірована, біла плівка |
| 8 | 20 K ₂ Cr ₂ O ₇ +50 HBr+30 C ₂ H ₆ O ₂ | 1,8 | 1,8 | 2,7 | Блиск |
| 9 | 35 K ₂ Cr ₂ O ₇ +50 HBr+15 C ₂ H ₆ O ₂ | 4,2 | 4,4 | 4,7 | Дзеркальний блиск |

Склади вихідних розчинів (мас.%): K₂Cr₂O₇– 10,9 % водний розчин; HBr– 40%; **органічні кислоти**: тартратна (C₄H₆O₆) – 27%; лактатна (C₃H₆O₃) – 80%; ацетатна (CH₃COOH) – 100% (льодяна); оксалатна (C₂H₂O₄) – 9% та ЕГ – етиленгліколь (C₂H₆O₂).

Сповільнення швидкості розчинення позначається і на стані полірованої поверхні: при високому вмісті ЕГ (понад 50 об.%) на поверхні зразків утворюється біла плівка, проте із зменшенням вмісту ЕГ в травильній суміші – збільшується швидкість травлення і

покращується якість поверхні монокристалів після ХДП. Простежується також закономірність зміни швидкості хімічного розчинення монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ від складу твердих розчинів: у всіх травниках швидкість ХДП збільшується, а якість полірованої поверхні покращується із підвищенням вмісту цинку в твердому розчині (за виключенням травників $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$). З'ясовано, що високими поліруючими властивостями володіють розчини з тартратною і ацетатною кислотами та ЕГ, а селективну дію виявляють травники розведені оксалатною кислотою.

Після процесу травлення зразки необхідно промивати спочатку 0,1 М водним розчином $Na_2S_2O_3$, щоб видалити з поверхні не прореаговані залишки травника, а потім великою кількістю дистильованої води та висушувати потоком повітря: $Na_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O = 2NaBr + H_2SO_4 + S$.

Витримка поліруючих розчинів навіть протягом досить тривалого часу після приготування (до 180 год) не впливає на їх полірувальні властивості. Після фінішного ХДП поліровані пластини можна зберігати у ізопропанолі упродовж декількох тижнів.

Результати металографічного та профілометричного аналізів поверхні зразків після травлення показали перспективність розроблених травильних композицій для ХДП монокристалів CdTe та $Zn_xCd_{1-x}Te$ (шорсткість полірованої поверхні становить $R_z \leq 0,05$ мкм).

Розроблені нові повільні поліруючі травники представляють особливий інтерес, оскільки не містять надзвичайно токсичного і нестійкого броду, а є бромвиділяючими. Введення різної кількості третього компонента до їх складу дозволяє частково регулювати процес взаємодії $K_2Cr_2O_7$ і HBr, сприяє розчиненню токсичного Br_2 , що виділяється, переводячи в розчинну форму продукти взаємодії. Такі травники діють більш м'яко, однорідно і рівномірно як під час зняття порушеного шару, так і під час фінішного ХДП. Оптимізовані склади травильних композицій характеризуються низькими швидкостями травлення (0,4-4,3 мкм/хв) і можуть бути використані для контрольного зменшення товщини пластин до заданих розмірів, хімічної обробки тонких плівок та фінішного полірування поверхні CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$.

1. Томашик З.Ф. Травление монокристаллов CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(Pb) водными растворами $(NH_4)_2Cr_2O_7 + HBr +$ лимонная кислота / З.Ф Томашик, П.С. Чухненко, В.Г Иваницкая, В.Н. Томашик., Г.М. Окрепка, И.Б. Стратийчук // Неорган. материалы. – 2012. – Т.48, №2. – С. 157-161.

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ АЦЕТОНІТРИЛУ НА НІКЕЛЕВИХ ГОСТРІЙНИХ СТРУКТУРАХ.

Шевченко О.П.¹, Аксіментьєва О.І.², Лут О.А.¹

¹Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Lutlen@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка

На сьогодні каталітичне гідрування нітрилів до амінів є найбільш широко вживаний метод для отримання первинних амінів. До основних переваг електрокаталітичного шляху гідрування нітрилів слід віднести екологічну безпеку, керованість і селективність, що зумовлює перспективність його застосування в промисловості. Дослідження механізму і кінетичних закономірностей електрокаталітичного відновлення нітрилів сприяє вирішенню завдань з підвищення ефективності процесу, а також поглибленню уявлень про електрокаталітичні явища.

В роботах [1,2] показано, що ацетонітрил відновлюється із більшим виходом на електродах, отриманих при електроосажденні родія у вигляді аморфної маси. Вихід ацетонітрилу зростає також на електродах, які володіють великою адсорбційною здатністю до водню. До таких електродів можна віднести масиви гострійних структур металів типу кластер – глобула – поверхня [3].