

Шляхом реакції дихлоридних фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з 25% водним розчином аміаку при кип'ятінні протягом 12 год (таблиця) було одержано відповідні дигідроксофталоціанінові комплекси та досліджено їх реакційну здатність.

Таким чином, було встановлено, що метод синтезу дигідрокси фталоціаніну цирконію та гафнію виходячи з відповідних алкоксидів не приводить до задовільних результатів, а гідроліз дихлоридних комплексів слід проводити в більш жорстких умовах, ніж це було описано раніше.

1. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V. Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S., Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – 361, № 9-10. – P. 2569-2581.

2. Tretyakova I.N., Chernii V. Ya., Tomachynski L.A., Volkov S.V. Synthesis and luminescent properties of new zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out-planed ligands // *Dyes Pigments.* – 2007. - 75, № 1. – P. 67-72.

3. Chernii V.Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties // *Dyes Pigments.* – 2012. – 94, №2. – P. 187-194.

4. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu., Chernega A.N., Howard J.A.K., Volkov S.V. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical behavior of mixed ligand bis (β -ketoesterato) zirconium (IV) and-hafnium (IV) phthalocyaninates // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – 360, №5. – P. 1493-1501.

5. Yao J., Yonehara H., Pac Ch. A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato)titanium (IV) and application to other metal phthalocyanines. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1995. – 68, №3. – P.1001-1005.

6. Goedken.V.L., Dessy G., Ercolani C. et al. Synthesis, reactivity, and X-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato)titanium (IV) // *Inorg. Chem.* – 1985. – 24. – P.991–995.

Робота виконана при підтримці проекту CRDF № FSA3-19-65501-0.

КОМПЕНСАЦІЙНИЙ ЕФЕКТ У КІНЕТИЦІ ХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $Zn_xCd_{1-x}Te$ В БРОМВИДЛЯЮЧИХ ТРАВНИКАХ $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – РОЗЧИННИК

Чайка М.В.¹, Томашик З.Ф.², Денисюк Р.О.¹, Томашик В.М.², Панасюк Д.Ю.³

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

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

³ Житомирський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

Хімічна обробка поверхні монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$, а також її вплив на властивості та якість матеріалу є надзвичайно важливою, оскільки саме стан полірованої поверхні є одним з критичних параметрів при виробництві робочих елементів електронних приладів на їх основі. Для розробки травильних композицій необхідно в першу чергу встановлювати основні фізико-хімічні закономірності, що визначають кінетику процесу розчинення напівпровідників, роль та вплив основних компонентів у складі травника, особливості їх взаємодії.

Одним із факторів, який впливає на швидкість хімічної реакції, є температура, за якої відбувається взаємодія речовин. Збільшення швидкості реакції при підвищенні температури пов'язано зі зростанням константи швидкості реакції, адже концентрації реагуючих речовин при цьому майже не змінюються. Така залежність дає можливість встановити константу швидкості реакцій та уявну енергію активації за допомогою *рівняння Арреніуса*:

$$k = C_E e^{-E/RT} \quad (1)$$

де k – константа швидкості реакції, C_E – передекспоненційний множник, E_a – уявна енергія активації процесу, R – універсальна газова стала ($R = 8,314$ Дж/моль·К).

З рівняння видно, що швидкість реакції повинні зменшуватись при збільшенні уявної енергії активації. Але на практиці збільшення енергії активації не завжди призводить до зменшення швидкості хімічної реакції, оскільки взаємодія між речовинами визначається не лише ентальпійним, але й ентропійним фактором ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). При цьому за ентальпійний фактор відповідає саме E_a , тоді як ентропійний фактор характеризує вплив форм і розмірів частинок та їх орієнтації під час зіткнення на швидкість хімічної взаємодії. Саме зміна ентропії ΔS пов'язана з передекспоненційним множником:

$$C_E = e^{\Delta S/R} \quad (2)$$

Звідси слідує, що зростання ΔS може частково або повністю компенсувати збільшення уявної енергії активації, оскільки величина передекспоненційного множника C_E збільшується.

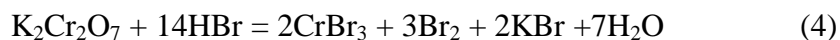
Для активаційних процесів існує взаємозв'язок між уявною енергією активації та передекспоненційним множником. Це відмічають дослідники таких активаційних процесів як: каталітичне розщеплення вторинних спиртів, десорбція газів з поверхні твердих тіл, гетерогенний каталіз [1]. Хімічне травлення також є активаційним процесом [2], тому повинна спостерігатись лінійна залежність між $\ln C_E$ та E , яка описується рівнянням:

$$\ln C_E = aE + b, \text{ де } a \text{ і } b - \text{постійні} \quad (3)$$

Така залежність відома як компенсаційна, адже збільшення ентропійного фактору C_E в рівнянні Арреніуса повністю або частково компенсує зменшення множника ($-E/RT$).

Метою нашого дослідження є вивчення компенсаційної залежності в кінетиці хімічного розчинення поверхні монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник, встановлення впливу на неї природи напівпровідників та складу травильних композицій.

Закономірності розчинення монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ в травильних композиціях $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник досліджували у відтворюваних гідродинамічних умовах при $T = 285-301$ К та швидкості обертання диску $\gamma = 82$ хв⁻¹ згідно методики хіміко-динамічного полірування (ХДП), наведеної в [3]. Для експериментальних досліджень використовували нелеговані монокристали: вирощені методом Бріджмена $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$, а також $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, отриманий з газової фази. Травильні розчини готували з використанням 10,9 % водного розчину $K_2Cr_2O_7$ (х.ч.), 40 % HBr (ос.ч), 9 % оксалатної, 27% тартратної, 100% ацетатної, 80% лактатної кислот та етиленгліколю (х.ч). Перед травленням всі розчини витримували протягом двох годин для встановлення рівноваги хімічної реакції:



Для перевірки існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного розчинення поверхні монокристалів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ досліджено температурні залежності швидкостей їх розчинення в бромвідляючих травниках систем $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник (етиленгліколь, лактатна, тартратна, оксалатна та ацетатна кислоти). З графічних залежностей $\ln v = f(1/T)$ розраховано значення уявної енергії активації (E_a) і передекспоненційного множника (C_E) та встановлено, що E_a змінюється в інтервалі від 8,6 до 25,4 кДж/моль, а $\ln C_E$ – від 5,4 до 11,8. Отримані значення вказують на лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями, оскільки розрахована E_a не перевищує 30 кДж/моль.

З побудованої графічної залежності $\ln C_E = f(E_a)$ видно, що отримані значення знаходяться на прямій лінії (рис. 1). Отже, спостерігається лінійна залежність між логарифмом передекспоненційного множника та уявною енергією активації.

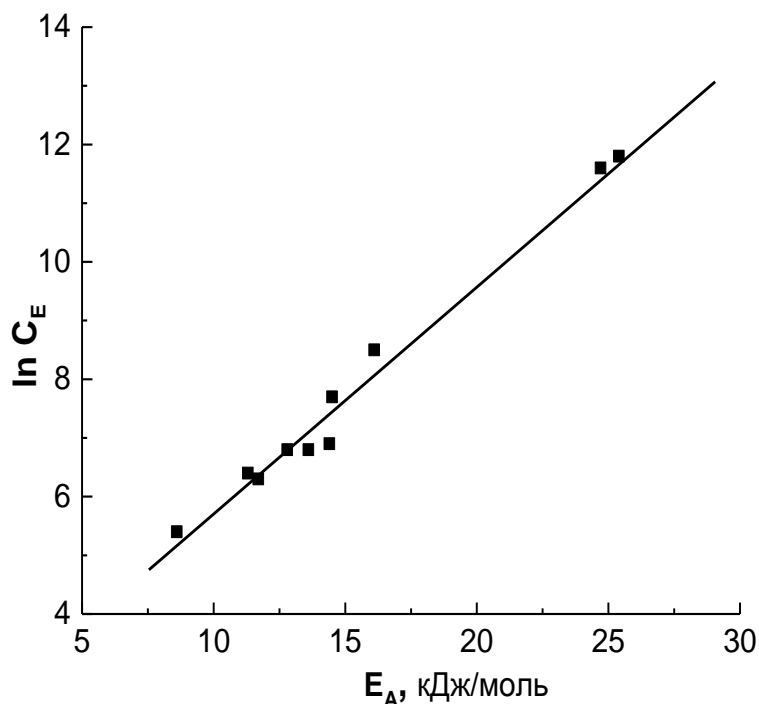


Рис. 1. Залежність передекспоненційного множника ($\ln C_E$) від уявної енергії активації (E_a) процесу розчинення $Zn_xCd_{1-x}Te$ утравниках $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник.

Це свідчить про наявність компенсаційного ефекту в кінетиці хімічного розчинення поверхні напівпровідникових монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ у досліджуваних травильних композиціях. Внаслідок лінійної апроксимації залежності логарифму передекспоненційного множника від уявної енергії активації встановлено, що вона описується таким рівнянням:

$$\ln C_E = (1,77 \pm 0,29) + (0,28 \pm 0,01) E_a \quad (5)$$

За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що при хімічному розчиненні монокристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ в бромвиділяючих розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr$ – розчинник спостерігається компенсаційна залежність, на яку не впливає природа напівпровідникового матеріалу, проте важливу роль відіграє характер травильних композицій, які використовуються для розчинення поверхні досліджуваних матеріалів.

1. Ema T. Compensation effect between differential activation enthalpy and entropy in subtilisin-catalyzed kinetic resolutions of econdarya lcohol / T. Ema, K. Yamaguchi, Y. Wakasa, et al. // Chem. Lett. – 2000. – Vol. 29, No. 7. – P. 782-783.

2. Гуменюк О.Р. Компенсационный эффект в кинетике химического взаимодействия $CdTe$ с рас творами системы $H_2O_2 - HI$ – молочная кислота / О.Р. Гуменюк, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук // Конденс. среды и межфаз. границы. – 2002. – Т. 4, № 3. – С. 242-246.

3. Чайка М.В. Особливості хімічного розчинення монокристалів $CdTe$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $CdxHg_{1-x}Te$ у водних розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_4H_6O_6$ / М.В. Чайка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Г.П. Маланич, А.А. Корчовий // Вопр. химии и хим. технол. – 2018. – № 6. – С. 99-106.