КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ, Том 11, № 4, С. 322—326

УДК 544.32:546.712

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОВР В СИСТЕМЕ MnTe—H_2O

© 2009 Е. В. Крупко, А. Г. Волощук, Л. П. Щербак

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, 58013 Черновцы, Украина

Поступила в редакцию 14.07.2009 г.

Аннотация. Рассмотрены возможные реакции в системе MnTe—H_2O с расчетом их констант равновесия. Построена диаграмма Пурбэ для системы MnTe—H_2O при концентрации потенциалопределяющих ионов $1\cdot10^{-3}$ моль/дм^3. Установлена область достоверного существования твердой фазы MnTe, охватывающая интервал значений pH 3 ÷ 14 и определяющаяся линиями потенциалов от –0,54 до –0,81 В (верхняя граница) и от –1,12 до –1,409 В (нижняя граница).

Ключевые слова: термодинамика, химическое равновесие, диаграмма Пурбэ, халькогениды, система MnTe—H_2O, образование твердых фаз, окислительно-восстановительные реакции

Изготовление полупроводниковых приборов включает ряд технологических операций, в которых широко используется граница раздела полупроводник-электролит [1]. Несмотря на многолетнюю историю экспериментальных и теоретических исследований этой межфазной границы, научно обоснованные рекомендации по выбору условий химической и электрохимической обработки полупроводниковых кристаллов и пластин практически отсутствуют. В последнее время значимость и важность исследований системы полупроводник-электролит повысились в связи с развитием нанотехнологий [2], поскольку большинство апробированных методов получения наноразмерных полупроводниковых материалов в качестве технологических сред используют растворы электролитов [3].

В свете вышеизложенного актуальным является прогноз и определение границ химической и электрохимической устойчивости халькогенидных полупроводников, в частности, MnTe в водной среде в зависимости от pH, окислительно-восстановительного потенциала и концентрации продуктов взаимодействия полупроводника с электролитом. Одним из эффективных методов прогноза устойчивости твердых фаз в водной среде является построение диаграмм Пурбэ [4—6], которые представляют собой графическое отображение зависимостей равновесного электродного потенциала металла или полупроводника от pH среды и концентрации потенциалопределяющих ионов.

Суть построения диаграмм Пурбэ заключается в следующем [4]:

1. Спектр рассматриваемых реакций выбран, исходя из теоретически возможных окислительно-восстановительных и протолитических процессов в системе MnTe—H_2O (табл. 1), а также реакций превращения их продуктов (табл. 2). Кроме того, рассмотрены возможные реакции взаимодействия образовавшихся элементарных марганца и теллура.

2. Для окислительно-восстановительных реакций выводятся уравнения зависимости равновесного потенциала от pH и активности потенциалопределяющих ионов. Например, для одного из возможных в системе MnTe—H_2O уравнений (см. табл. 1)

$$Mn^{2+} + TeOOH^{+} + 3H^{+} + 6e^{-} = MnTe + 2H_2O \quad (1)$$

энергия Гиббса, как функция состояния термодинамической системы для этого уравнения, записывается следующим образом:

$$\Delta G^0_{298} = [\Delta G^0_{298}(MnTe) + 2\Delta G^0_{298}(H_2O)] - [\Delta G^0_{298}(Mn^{2+}) + \Delta G^0_{298}(TeOOH^{+})] \quad (2)$$

Стандартный электродный потенциал определяется из следующего уравнения:

$$\Delta G^0_{298} = -\varphi_0 nF, \text{ откуда } \varphi_0 = -\Delta G^0_{298}/nF \quad (3).$$

Величина обратимого электродного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + RT/nF \cdot \ln[Ox]/[Red] \quad (4)$$

где φ_0 — стандартный электродный потенциал; R — газовая постоянная; F — число Фарадея; n — число электронов; [Ox] — концентрация окисленных форм, [Red] — концентрация восстановленных форм. В итоге, подставляя все значения в уравнение (4), получаем уравнение зависимости равновесно-

Таблица 1. Окислительно-восстановительные реакции в системе MnTe—H_2O и зависимости их равновесных потенциалов от pH среды и концентрации потенциалопределяющих ионов

№ п/п	Уравнение реакции	Уравнение равновесного потенциала
1	$Mn^{2+} + TeOOH^+ + 3H^+ + 6e^- = MnTe + 2H_2O$	$\varphi = 0{,}1763 + 0{,}00985\lg[Mn^{2+}][TeOOH^+] - 0{,}02955\,pH$
2	$Mn^{2+} + H_2TeO_3 + 4H^+ + 6e^- = MnTe + 3H_2O$	$\varphi = 0{,}2097 + 0{,}00985\lg[Mn^{2+}][H_2TeO_3] - 0{,}03940\,pH$
3	$Mn^{2+} + HTeO_3^- + 5H^+ + 6e^- = MnTe + 3H_2O$	$\varphi = 0{,}2496 + 0{,}00985\lg[Mn^{2+}][HTeO_3^-] - 0{,}04925\,pH$
4	$Mn_3O_4 + 3HTeO_3^- + 23H^+ + 20e^- = 3MnTe + 13H_2O$	$\varphi = 0{,}4090 + 0{,}004546\lg[HTeO_3^-]^3 - 0{,}0679\,pH$
5	$Mn_3O_4 + 3TeO_3^{2-} + 26H^+ + 20e^- = 3MnTe + 13H_2O$	$\varphi = 0{,}5041 + 0{,}004546\lg[TeO_3^{2-}]^3 - 0{,}07683\,pH$
6	$MnTe + 2H^+ + 2e^- = Mn^0 + H_2Te$	$\varphi = -1{,}0360 - 0{,}02955\lg[H_2Te] - 0{,}0591\,pH$
7	$MnTe + H^+ + 2e^- = Mn^0 + HTe^-$	$\varphi = -1{,}1390 - 0{,}02955\lg[HTe^-] - 0{,}0591\,pH$
8	$MnTe + 2e^- = Mn^0 + Te^{2-}$	$\varphi = -1{,}4985 - 0{,}02955\lg[Te^{2-}]$

Таблица 2. Равновесные потенциалы реакций превращения продуктов окисления и восстановления MnTe водой в зависимости от pH среды и концентрации потенциалопределяющих ионов

№ п/п	Уравнение реакции	Уравнение равновесного потенциала
1	$H_6TeO_6 + 3H^+ + 2e^- = TeOOH^+ + 4H_2O$	$\varphi = 1{,}2037 + 0{,}02955\lg[TeOOH^+] - 0{,}02955\lg[H_6TeO_6] - 0{,}08865\,pH$
2	$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^- = H_2TeO_3 + 3H_2O$	$\varphi = 1{,}1033 + 0{,}02955\lg[H_2TeO_3] - 0{,}02955\lg[H_6TeO_6] - 0{,}0591\,pH$
3	$H_6TeO_6 + H^+ + 2e^- = HTeO_3^- + 3H_2O$	$\varphi = 0{,}9836 + 0{,}02955\lg[HTeO_3^-] - 0{,}02955\lg[H_6TeO_6] - 0{,}02955\,pH$
4	$H_5TeO_6^- + 2H^+ + 2e^- = HTeO_3^- + 3H_2O$	$\varphi = 1{,}2116 + 0{,}02955\lg[HTeO_3^-] - 0{,}02955\lg[H_5TeO_6^-] - 0{,}0591\,pH$
5	$H_5TeO_6^- + H^+ + 2e^- = TeO_3^{2-} + 3H_2O$	$\varphi = 0{,}8945 + 0{,}02955\lg[TeO_3^{2-}] - 0{,}02955\lg[H_5TeO_6^-] - 0{,}02955\,pH$
6	$H_4TeO_6^{2-} + 2H^+ + 2e^- = TeO_3^{2-} + 3H_2O$	$\varphi = 1{,}2202 + 0{,}02955\lg[TeO_3^{2-}] - 0{,}02955\lg[H_4TeO_6^-] - 0{,}0591\,pH$
7	$Te^0 + 2H^+ + 2e^- = H_2Te$	$\varphi = -0{,}4404 + 0{,}02955\lg[H_2Te] - 0{,}0591\,pH$
8	$Te^0 + H^+ + 2e^- \leftrightarrow HTe^-$	$\varphi = -0{,}544 - 0{,}02955\lg[HTe^-] - 0{,}0591\,pH$
9	$Te^0 + 2e^- \leftrightarrow Te^{2-}$	$\varphi = -0{,}9029 - 0{,}02955\lg[Te^{2-}]$
10	$TeOOH^+ + 3H^+ + 4e^- = Te^0 + 2H_2O$	$\varphi = 0{,}5625 + 0{,}01475\lg[TeOOH^+] - 0{,}0443\,pH$
11	$H_2TeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Te^0 + 3H_2O$	$\varphi = 0{,}6126 + 0{,}01475\lg[H_2TeO_3] - 0{,}0591\,pH$
12	$HTeO_3^- + 5H^+ + 4e^- = Te^0 + 3H_2O$	$\varphi = 0{,}6725 + 0{,}01475\lg[HTeO_3^-] - 0{,}0738\,pH$
13	$TeO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = Te^0 + 3H_2O$	$\varphi = 0{,}8310 + 0{,}01475\lg[TeO_3^{2-}] - 0{,}08865\,pH$
14	$Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Mn_3O_4 + H_2O$	$\varphi = 0{,}6890 - 0{,}0591\,pH$
15	$2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- = Mn_2O_3 + H_2O$	$\varphi = 1{,}0140 - 0{,}0591\,pH$
16	$Mn_3O_4 + 8H^+ + 2e^- = 3Mn^{2+} + 4H_2O$	$\varphi = 1{,}8443 - 0{,}0886\lg[Mn^{2+}] - 0{,}2364\,pH$
17	$Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Mn^{2+} + 3H_2O$	$\varphi = 1{,}4725 - 0{,}0591\lg[Mn^{2+}] - 0{,}1773\,pH$
18	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	$\varphi = 1{,}3166 - 0{,}0295\lg[Mn^{2+}] - 0{,}1182\,pH$

Таблица 3. Кислотно-основные реакции в системе MnTe—H_2O и зависимость их констант равновесия от pH среды

№ п/п	Уравнение реакции	Уравнение константы равновесия
1	$TeOOH^+ + H_2O = H_2TeO_3 + H^+$	$\lg K_r = \lg[H_2TeO_3] - \lg[TeOOH^+] - pH$
2	$H_2TeO_3 \leftrightarrow HTeO_3^- + H^+$	$\lg K_r = \lg[HTeO_3^-] - \lg[H_2TeO_3] - pH$
3	$HTeO_3^- \leftrightarrow TeO_3^{2-} + H^+$	$\lg K_r = \lg[TeO_3^{2-}] - \lg[HTeO_3^-] - pH$
4	$H_6TeO_6 \leftrightarrow H_5TeO_6^- + H^+$	$\lg K_r = \lg[H_5TeO_6^-] - \lg[H_6TeO_6] - pH$
5	$H_5TeO_6^- \leftrightarrow H_4TeO_6^{2-} + H^+$	$\lg K_r = \lg[H_4TeO_6^{2-}] - \lg[H_5TeO_6^-] - pH$
6	$H_2Te \leftrightarrow HTe^- + H^+$	$\lg K_r = \lg[HTe^-] - \lg[HTe] - pH$
7	$HTe^- \leftrightarrow Te^{2-} + H^+$	$\lg K_r = \lg[Te^{2-}] - \lg[HTe^-] - pH$

го потенциала от pH среды и концентрации потенциалопределяющих ионов:

$$\varphi = 0{,}1763 + 0{,}00985\lg[Mn^{2+}][TeOOH^+] - 0{,}02955\ pH. \quad (5)$$

3. Для кислотно-основных реакций определяются границы доминирующего существования продуктов гидролиза ионов. Например, для иона $TeOOH^+$ (табл. 3, уравнение 1)

$$TeOOH^+ + H_2O = H_2TeO_3 + H^+ \quad (6)$$

изобарный потенциал записывается как

$$\Delta G^0_{298} = \Delta G^0_{298}(H_2TeO_3) - [(\Delta G^0_{298}(TeOOH^+) + \Delta G^0_{298}(H_2O)]. \quad (7)$$

Константа равновесия вычисляется из следующей зависимости:

$$\Delta G^0_{298} = RT\ln K_r, \quad (8)$$

$$\ln K_r = \Delta G^0_{298}/RT \quad (9)$$

$$K_r = [H_2TeO_3][H^+]/[TeOOH^+][H_2O] \quad (10)$$

Логарифмированием уравнения (10) получается уравнение зависимости константы равновесия для рассматриваемой реакции (6) от pH среды:

$$\lg K_r = \lg[H_2TeO_3] - \lg[TeOOH^+] - pH \quad (11)$$

4. На основе результатов термодинамических и протолитических рассчетов строится диаграмма Пурбэ (рис. 1).

В настоящей работе проведен термодинамический анализ окислительно-восстановительных и протолитических реакций в системе MnTe—H_2O с позиций теорий равновесного электродного потенциала и гетерогенных равновесий. Для потенциально возможных реакций в системе MnTe—H_2O (табл. 1, 2) на основе справочных данных [7—9] нами были рассчитаны значения свободной энергии Гиббса и выведены уравнения зависимостей их констант равновесий от pH среды.

На основании зависимостей $\varphi = f(pH)$ (табл. 1, 2) и $\lg K_r = f(pH)$ (табл. 3) рассчитана и построена диаграмма Пурбэ для системы MnTe—H_2O (рис. 1) при концентрации потенциалопределяющих ионов $1\cdot10^{-3}$моль/дм^3. Эта концентрация выбрана из тех соображений, что она является реальной в процессах химического и электрохимического травления полупроводниковых материалов, а также при осаждении наноразмерных кристаллов халькогенидов из водных растворов [10].

Как видно из диаграммы (рис. 1), пределы существования твердой фазы MnTe определяются гетерогенными химическими равновесиями типа «полупроводник — продукты его восстановления» и «полупроводник — продукты его окисления». Нижняя граница термодинамической устойчивости MnTe находится в области отрицательных потенциалов (от –1,12 В до –1,409 В) и описывается уравнениями 6—8 (табл. 1). При указанных и более низких потенциалах MnTe претерпевает восстановительную электрохимическую деструкцию с образованием фазы элементарного марганца, ионных и молекулярных соединений теллура: H_2Te (pH < 2,64), HTe^- (2,64 < pH < 11,8) и Te^{2-} (pH > 11,8). Следовательно, катодно восстанавливая макрокристаллы или проводя синтез нанокристалов в усло-

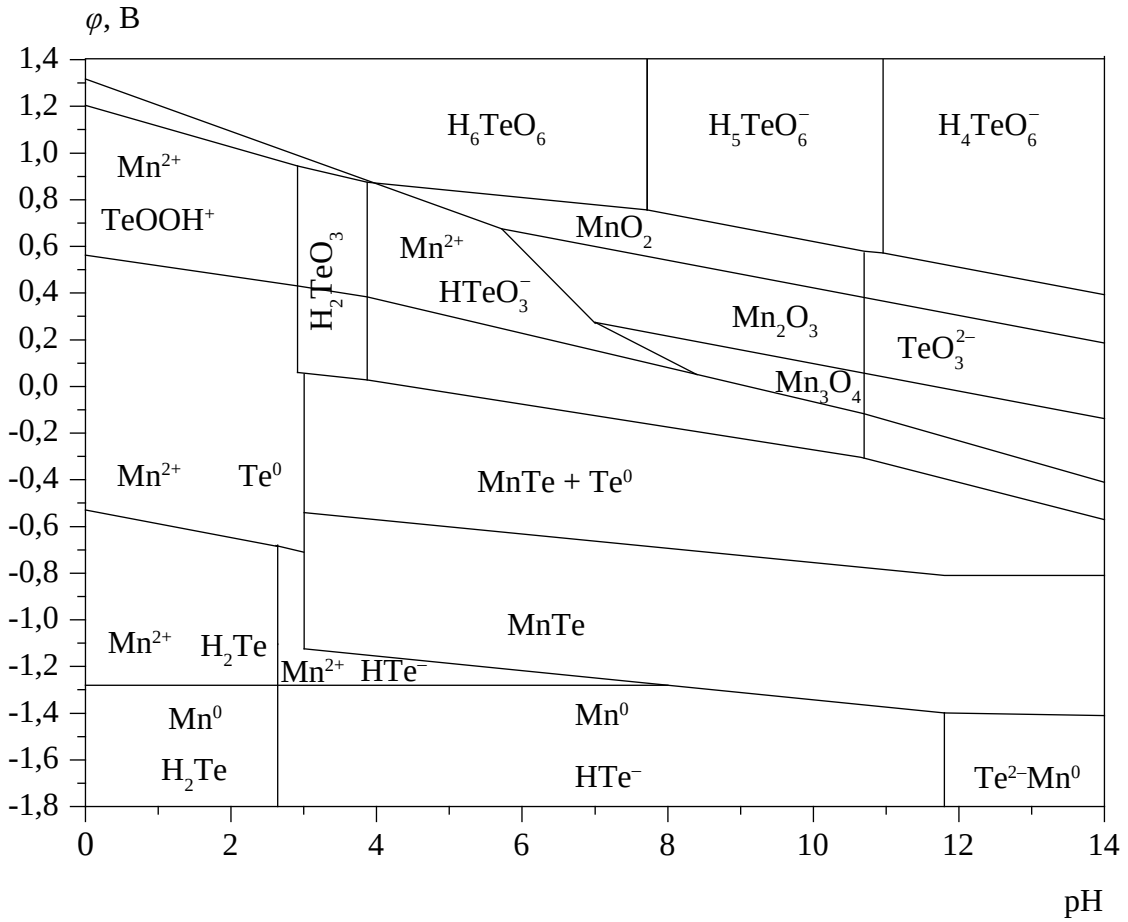

Рис. 1. Диаграмма Пурбэ для системы MnTe—H_2O при температуре 298 К. Концентрация потенциалопределяющих ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

виях, которые определяют нижнюю границу устойчивости MnTe, можно получать поверхность полупроводника, обогащенную марганцем.

Верхняя граница устойчивости кристаллической фазы MnTe определяется реакциями окисления (табл. 1, уравнения 1—5) и отображается на диаграмме ломаной линией равновесных потенциалов от 0,054 В до –0,571 В.

Продуктами окисления являются ионные и молекулярные формы марганца и теллура, поля существования которых определяются величиной pH и значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

Термодинамически рассчитанная область существования твердой фазы MnTe охватывает интервал значений pH от 3 до 14 и включает также область совместного существования твердых фаз MnTe и Te^0. В кислых электролитах (pH > 3) и при положительных значениях окислительно-восстановительных потенциалов MnTe окисляется с образованием ионов Mn^{2+} и $TeOOH^+$. С повышением pH среды и окислительно-восстановительных потенциалов возможно последовательное окисление марганца до Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2, а теллура до H_2TeO_3, $HTeO^{3-}$, TeO_3^{2-}, H_6TeO_6, $H_5TeO_6^-$, $H_4TeO_6^{2-}$. Помимо указанных выше реакций, существование твердой фазы MnTe определяется также термодинамически возможными реакциями стехиометрического растворения полупроводника в сильно кислых средах по таким реакциях:

$$MnTe + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2Te \qquad (12)$$

$$MnTe + H^+ = Mn^{2+} + HTe^- \qquad (13)$$

Со смещением окислительно-восстановительных потенциалов в анодную область ($\varphi > -0{,}709$ В) стехиометрическое растворение MnTe сменяется селективным растворением по марганцу:

$$MnTe = xMn^{2+} + Mn_{1-x}Te + 2e^- \qquad (14)$$

Протекание реакции (14) формирует на поверхности полупроводника фазу элементарного теллура. Область совместного существования твердой фазы MnTe и Te^0 определяется линией потенциалов

от –0,54 до –0,81 В (нижняя граница) и от 0,054 до –0,571 В (верхняя граница) и охватывает область pH от 3 до 14. Следовательно, в кислых растворах можно прогнозировать поиск составов для химического полирующего и селективного травления макрокристаллов MnTe.

Таким образом, из представленной диаграммы Пурбэ следует, что проводя химические или электрохимические процессы при условиях, отвечающих границам устойчивости MnTe, возможно получение поверхности макро- и нанокристаллов MnTe, обогащенного либо марганцем, либо теллуром, а также поверхности, модифицированной оксидными и гидроксидными соединениями обоих компонентов.

ВЫВОДЫ

Рассчитана и построена диаграмма Пурбэ для системы MnTe—H_2O при концентрации потенциалопределяющих ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 и при температуре 298 К для ряда термодинамически возможных окислительно-восстановительных и кислотно-основных уравнений в интервале электродного равновесного потенциала –1,8 ÷ 1,4 В при pH среды 0 ÷ 14. Показано, что достоверная область существования твердой фазы MnTe охватывает интервал значений pH 3 ÷ 14 и определяется линиями потенциалов от –0,54 до –0,81 В (верхняя граница) и от –1,12 до –1,409 В (нижняя граница).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калужина С.А.* Электрохимия и коррозия полупроводников. Воронеж: Из-во ВГУ, 1995. 120 с.

2. Функциональные материалы для науки и техники // Под ред. Семиноженко В.П. Харьков.: Ин-т. Монокристаллов, 2001. 624 с.

3. *Хайрутдинов Р.Ф.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С.125—145.

4. *Шаталов А.Я.* Введение в электрохимическую термодинамику. М.: Высш. Шк, 1984. 215 с.

5. *Волощук А.Г., Ципищук Н.И.* // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1114—1116.

6. *Дремлюженко С.Г., А.Г. Волощук, З.И. Захарук, И.Н. Юрийчук.* // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 1. С.26—34.

7. *Рябина В.А., Остороумов М.А., Свита Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.

8. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.

9. *Назаренко В.А., Антонович В.П.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.

10. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419—437.

Крупко Елена Васильевна — аспирант, кафедра неорганической химии Черновицкого национального университета имени Юрия Федьковича, Украина

Волощук Анатолий Григорьевич — доцент, кафедра аналитической химии Черновицкого национального университета имени Юрия Федьковича, Украина

Щербак Лариса Павловна — профессор кафедры неорганической химии Черновицкого национального университета имени Юрия Федьковича, Украина; e-mail: l.shcherbak@chnu.edu.ua

Krupko Elena V. — the post-graduate student, Chernivtsi Yurij Fed'kovich National University, Ukraine

Voloshchuk Anatoly G. — assistant of professor, Chernivtsi Yurij Fed'kovich National University, Ukraine

Shcherbak Larissa P. — professor, Chernivtsi Yurij Fed'kovich National University; e-mail: l.shcherbak@chnu.edu.ua