

Таким образом, установлена связь между изменением рН приэлектродного слоя, образованием индия низших степеней окисления и выходом индия по току при электролизе в хлоридных, хлоридно-бромидных и бромидных электролитах.

1. Козин В. Ф., Шека И. А. Изучение анодных и катодных выходов индия по току в водно-солевых растворах.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 2, с. 147—150.
2. А. с. 218857 (СССР). Способ получения соединений одновалентного индия / Лосев В. В., Пчельников А. П.— Оpubл. в Б. И., 1968, № 18.
3. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В. С. Кублановский, А. В. Городьский, В. Н. Белинский, Т. С. Глушак.— Киев: Наук. думка, 1978.— 210 с.
4. Шека И. А., Козин В. Ф. Влияние природы солей на кинетику образования одновалентного индия в системе $\text{In}^0\text{—In}^{3+}\text{—Me}^{n+}\text{—H}_2\text{O}$.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 1, с. 10—16.
5. Шека И. А., Козин В. Ф. Изучение кинетики образования ионов одновалентного индия и равновесия в системе $\text{In}^0\text{—InCl}_3\text{—ZnCl}_2$.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 8, с. 787—792.
6. Козин В. Ф., Шека И. А., Гордиенко Н. А. Изучение поведения ионов одновалентного индия в водно-солевых растворах методом осциллополюрографии.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 4, с. 339—343.
7. Зверева М. В., Ротинян А. Л. Механизм электрохимических реакций цинкового электрода в растворах при анодной поляризации.— Журн. прикл. химии, 1966, 39, № 9, с. 1979—1987.
8. Козин Л. Ф., Тананаева Н. Н. Анодное растворение амальгамы индия.— Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР, 1962, № 9, с. 143—150.
9. Лосев В. В., Молодов А. И. Кинетика и механизм процессов разряда-ионизации индия.— В кн.: Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1972, с. 1—25 (Итоги науки и техники).
10. Козин Л. Ф., Егорова А. Г. Исследование разложения монохлорида индия в водных растворах.— Журн. неорган. химии, 1974, 19, № 6, с. 1553—1558.
11. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования.— М.: Мир, 1973.— 354 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
15 января 1982 г.

УДК 541.13.133

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПЕРЕНОСА В ЖИДКИХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОВОДНИКАХ

В. Ф. Зинченко, А. А. Великанов

В выполненных ранее работах, в частности [1], отмечалось, что энергия активации проводимости смешанных ионно-электронных проводников с выраженной долей ионной проводимости является только кажущейся эффективной величиной. Разделение общей электропроводности расплавленных халькогенидов тяжелых и цветных металлов на ионную и электронную составляющие [2—4] позволяет количественно обосновать указанное положение. Энергии активации, рассчитанные по температурным зависимостям ионной и электронной составляющих электропроводности для значительного числа исследованных халькогенидов в жидком состоянии, представлены в таблице. Из приведенных данных следует, что энергия активации ионной проводимости $\Delta E_{\text{и}}$ имеет величины, не превышающие 40 кДж/моль. Это значительно меньше, чем для полупроводниковой составляющей проводимости $\Delta E_{\text{эл}}$ тех же халькогенидов, достигающей 160 кДж/моль. Характерной особенностью параметра $\Delta E_{\text{и}}$ является его заметный рост с увеличением валентности металла. Так, для халькогенидов серебра, меди, галлия с молекулярной формулой типа Me_2X величина $\Delta E_{\text{и}}$ составляет 5—15 кДж/моль, для халькогенидов типа MeX (GeS , InS , InSe , SnS , SnSe) она возрастает до 20—25 кДж/моль и в

Энергии активации ионного и электронного вкладов в проводимость расплавленных халькогенидов металлов

Соединение	$\Delta E_{\kappa_{и}}$, кДж/моль	$\Delta E_{\kappa_{эл}}$, кДж/моль	Соединение	$\Delta E_{\kappa_{и}}$, кДж/моль	$\Delta E_{\kappa_{эл}}$, кДж/моль
Cu ₂ S	7,5	37,7	SnSe	23,0	53,6
Cu ₂ Te	7,1	9,2	InS	20,4	85,4
Ag ₂ Te	9,2	10,9	InSe	25,5	89,2
Tl ₂ S	13,8	63,6	In ₂ S ₃	34,7	121,0
Tl ₂ Se	13,8	44,0	In ₂ Se ₃	32,2	49,4
Tl ₂ Te	14,2	25,5	In ₂ Te ₃	36,4	138,1
GeS	24,3	161,6	Sb ₂ S ₃	41,0	86,7
SnS	20,1	61,5	Sb ₂ Se ₃	34,7	103,8

случае халькогенидов типа Me₂X₃ (In₂S₃, In₂Se₃, Sb₂S₃, Sb₂Se₃) достигает 30—40 кДж/моль.

Различие между энергиями активации ионного и полупроводникового вкладов обуславливает изменение ионной доли проводимости с температурой. Ионная доля определяется соотношением

$$\nu_{и} = \frac{\kappa_{и}}{\kappa} = \frac{\kappa_{и}}{\kappa_{и} + \kappa_{эл}},$$

$$\nu_{и} = \frac{\kappa_{и}^0 e^{-\frac{\Delta E_{\kappa_{и}}}{RT}}}{\kappa_{и}^0 e^{-\frac{\Delta E_{\kappa_{и}}}{RT}} + \kappa_{эл}^0 e^{-\frac{\Delta E_{\kappa_{эл}}}{RT}}}.$$

Отсюда $\frac{1}{\nu_{и}} - 1 = \frac{\kappa_{эл}^0}{\kappa_{и}^0} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$, где $\Delta E = \Delta E_{\kappa_{эл}} - \Delta E_{\kappa_{и}}$.

В полулогарифмических координатах эта зависимость линейна с тангенсом угла наклона, равным по абсолютной величине $\Delta E/R$, и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным $\ln \frac{\kappa_{эл}^0}{\kappa_{и}^0}$. В случае значительного преобладания ионного вклада ($\kappa_{и} \gg \kappa_{эл}$), что имеет место при относительно низких температурах, температурную зависимость ионной доли можно представить следующим образом: $\nu_{и} \approx 1 - \frac{\kappa_{эл}^0}{\kappa_{и}^0} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$.

Приведенная зависимость описывается кривой, вогнутой по отношению к оси температур. В другом предельном случае — при значительном преобладании электронного вклада, то есть с $\kappa_{эл} \gg \kappa_{и}$ (в области относительно высоких температур, при которых, однако, еще не наблюдается вырождения полупроводникового вклада), соответствующим выражением для ионной доли будет $\nu_{и} \approx \frac{\kappa_{и}^0}{\kappa_{эл}^0} e^{\frac{\Delta E}{RT}}$.

Соответствующая кривая функциональной зависимости должна быть выпуклой к оси температур. Общая температурная зависимость ионной доли проводимости должна иметь вид S-образной кривой с перегибом (рисунок). Математический анализ функциональной зависимости приводит к значению температуры точки перегиба $T_{п} = \frac{\Delta E}{RT}$ и ионной

$$\text{доли } \nu_{и,п} = 1 / \left(1 + \frac{\kappa_{эл}^0}{\kappa_{и}^0} e^2 \right).$$

Для объектов с выраженным зонным механизмом электронной проводимости эти параметры отвечают соответственно 1500—2000 К и 0,1—1 %.

Несложно показать, что эффективная величина энергии активации общей электропроводности, рассчитываемая из ее температурной зависимости, связана с энергетическими параметрами ее ионного и электронного вкладов. Величину энергетических параметров можно выразить через температурную зависимость электропроводности и ее вкладов:

$$\Delta E_{\kappa}^* = RT^2 \frac{d \ln \kappa}{dT}; \quad \Delta E_{\kappa_{и}} = RT^2 \frac{d \ln \kappa_{и}}{dT}; \quad \Delta E_{\kappa_{эл}} = RT^2 \frac{d \ln \kappa_{эл}}{dT}.$$

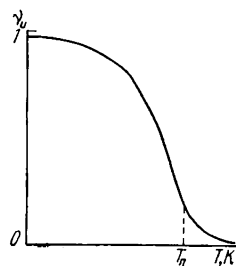
Подставив в выражение для эффективной энергии активации вместо величины κ эквивалентную величину $\kappa_{и} + \kappa_{эл}$, произведем ряд преобразований:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\kappa}^* &= RT^2 \frac{d \ln (\kappa_{и} + \kappa_{эл})}{dT} = \frac{RT^2}{\kappa_{и} + \kappa_{эл}} \left(\frac{d \kappa_{и}}{dT} + \frac{d \kappa_{эл}}{dT} \right) = \\ &= \frac{RT^2}{\kappa} \left(\kappa_{и} \frac{d \ln \kappa_{и}}{dT} + \kappa_{эл} \frac{d \ln \kappa_{эл}}{dT} \right) = \frac{\kappa_{и}}{\kappa} RT^2 \frac{d \ln \kappa_{и}}{dT} + \\ &\quad + \frac{\kappa_{эл}}{\kappa} RT^2 \frac{d \ln \kappa_{эл}}{dT}. \end{aligned}$$

Первые множители каждого из членов полученного выражения являются соответственно ионной и электронной долями проводимости, а вторые — энергетическими параметрами ионного и электронного вкладов в общую проводимость. Отсюда

$$\Delta E_{\kappa}^* = \nu_{и} \Delta E_{\kappa_{и}} + (1 - \nu_{и}) \Delta E_{\kappa_{эл}}.$$

Поскольку в общем случае энергетические параметры ионного и электронного переноса зарядов не равны между собой, а ионная (а значит, и электронная) доля изменяется с изменением температуры, то из полученного уравнения следует эффективный характер параметра ΔE_{κ}^* . Это выражается в том, что величина параметра ΔE_{κ}^* принимает значения, промежуточные между величинами энергетических параметров ионного и



Температурная зависимость ионной доли проводимости жидкого полифункционального проводника.

электронного вкладов; с изменением температуры величина ΔE_{κ}^* также изменяется, приближаясь с понижением температуры к энергии активации ионного вклада, а при повышении ее — к энергии активации электронного вклада.

Сделанные выводы справедливы, если энергетические параметры вкладов существенно различаются, а температурный интервал достаточно велик. Если же энергетические параметры близки, функция $\ln \kappa = f\left(\frac{1}{T}\right)$ может быть линейной. Казалось бы это дает возможность рассчитывать энергию активации общей электропроводности. Однако этого делать нельзя. Соотношение энергетических параметров вкладов определяет и общий характер температурной зависимости электропроводности ионно-электронного проводника. Действительно, относительный температурный коэффициент электропроводности, как несложно показать, определяется соотношением

$$\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d \kappa}{dT} = \frac{1}{RT^2} (\nu_{и} \Delta E_{\kappa_{и}} + \nu_{эл} \Delta E_{\kappa_{эл}}).$$

Отсюда следует, что формирование вида температурной зависимости общей электропроводности зависит от соотношения слагаемых в скобках. При $\nu_{\text{и}} \Delta E_{\text{и}} > \nu_{\text{эл}} \Delta E_{\text{эл}}$ проводник имеет «электролитоподобный» характер температурной зависимости κ , при $\nu_{\text{и}} \Delta E_{\text{и}} < \nu_{\text{эл}} \Delta E_{\text{эл}}$ — полупроводниковый. Граничной является точка, в которой $\nu_{\text{и}} \Delta E_{\text{и}} \approx \nu_{\text{эл}} \Delta E_{\text{эл}}$ или, иначе, $\nu_{\text{и}} \approx \approx 1 / \left(1 + \frac{\Delta E_{\text{эл}}}{\Delta E_{\text{и}}} \right)$. Поскольку обычно $\Delta E_{\text{эл}}$ в несколько раз больше, чем $\Delta E_{\text{и}}$, то даже при значительном преобладании ионного вклада в общей проводимости ($\nu_{\text{и}} > 0,5$) основное влияние на формирование вида ее температурной зависимости оказывает полупроводниковая составляющая. Лишь при $\nu_{\text{и}} \approx 0,9$ и более температурная зависимость электропроводности приобретает характер, типичный для расплавленного чисто ионного проводника.

1. Великанов А. А. Электронно-ионная проводимость неметаллических расплавов.— Ионные расплавы, 1974, вып. 2, с. 146—159.
2. Зинченко В. Ф., Великанов А. А., Шевчук П. П. Исследование ионного переноса в расплавленных халькогенидах таллия.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 5, с. 437—439.
3. Великанов А. А., Зинченко В. Ф. Природа транспорта тока в халькогенидных расплавах.— В кн.: V Всесоюзное совещание по электрохимии: Тез. докл. М., 1975, ч. 1, с. 27—29.
4. Транспорт тока в халькогенидных расплавах / А. А. Великанов, Т. А. Кусницына, О. Н. Мустьяца, В. Ф. Зинченко.— В кн.: Структура и свойства некристаллических полупроводников. Л.: Наука, 1976, с. 366—369.

Киевский
автомобильно-дорожный институт

Поступила
22 декабря 1981 г.

УДК 535.417:541.135:546.23.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК CdSe В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

А. Т. Васько, Е. М. Циковкин, Ю. С. Краснов

Скорость роста полупроводниковых пленок является важным кинетическим параметром, позволяющим получать информацию о закономерностях электрохимического синтеза полупроводников, а также о свойствах получаемого материала. В данной работе рассматривается возможность применения лазерной интерферометрии для определения толщины тонких пленок CdSe и оценки скорости роста этих пленок на

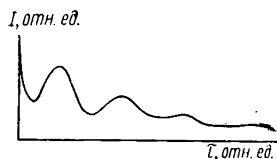


Рис. 1. Интерференция света в растущей пленке CdSe, представленная в виде зависимости тока фотодатчика от времени электролиза.

различных подложках в процессе электролиза. Применение этого метода позволяет получать информацию о толщине покрытия непосредственно в процессе электролиза, что важно для изучения кинетики электроосаждения CdSe и управления этим процессом. Использование лазерной интерферометрии дает возможность исключить, например, такие проблемы весового метода, как адгезия полупроводникового слоя к подложке, определение истинной поверхности электрода, высушивание образцов и другие. Метод лазерной интерферометрии основан на регистрации интерференционных эффектов, возникающих в твердых плен-