**Сидоренко Ольга Володимирівна. Електрохімічне формування напівпровідних та надпровідних шарів на основі германію з неводних розчинів : Дис... канд. наук: 05.17.03 – 2007**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Сидоренко О.В. Електрохімічне формування напівпровідних та надпровідних шарів на основі германію з неводних розчинів. – Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 -технічна електрохімія. -Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2006.  Дисертація присвячена вирішенню науково-практичної задачі - розробки основ технологічного процесу електрохімічного формування полішарових металевих структур типу Nb/Ge/Al з неводних середовищ в умовах контакту розчинів електролітів з атмосферою. Такі структури використані для одержання тонких шарів фази интерметаліду Nb3GexAl1-x, що має надпровідність у рідкому водні (20,3 К).  У спиртових розчинах германування (СН3ОН; (СН2ОН)2; (СН2ОН)2НСОН) з добавками води методами динамічної вольтамперометрії і фізико-хімічного аналізу вивчений вплив комплексоутворення, гідролізу на характер поляризаційних кривих і встановлена природа електродних процесів. Встановлено відсутність гідролітичного розпаду Ge(IV)-вмісних комплексів при вмісті Н2О до 7-8 вага. %.  Вперше встановлено, що протоновані молекули спиртів і суміші їх з водою розряджаються на катоді по механізму безбар’єрного розряду. Гранична швидкість катодного процесу зростає на 4-5 порядків у присутності малих добавок сильних електролітів (HCl або KCl). Зроблено висновок про переважний розряд протонованих молекул спиртів, що входять до складу електролітів германування, що й пояснює дуже малі виходи за струмом германію при електролізі.  Встановлено, що поляризація катоду (DЕк) при електрохімічному алюмінуванні із ксилольних середовищ і вихід за струмом алюмінію залежать від форми комплексу, що розряджається. Попереднє пророблення розчину струмом приводить до утворення сесквілбромідів алюмінію, які розряджаються при малих DЕк. У процесі старіння розчинів (під час відсутності попереднього пророблення) DЕк збільшується. Це свідчить про перехід структури частинок, що розряджаються (сесквілбромідів алюмінію) до первісних форм (комплексам з переносом заряду), зниженню виходу за струмом алюмінію й розшаровуванню розчинів.  Обґрунтовано перевагу електрохімічного процесу формування полішарових структур Nb/Ge/Al для одержання надпровідників перед іншими способами (металургійний, фізичний). | |
| |  | | --- | | На основі комплексних електрохімічних і фізико-хімічних досліджень процесів електрохімічного формування полішарових структур Nb/Ge і Nb/Ge/Al вирішено важливу науково-прикладну задачу одержання напівпровідникових (Ge) і надпровідних шарів фази Nb3GexAl1-x.  1. На основі результатів дослідження катодної поляризації (Ек) у спиртах з добавками Н2О і ксилолах, що містять Ge(IV)- і Al(III)-частинки відповідно, встановлено комплексоутворення в цих середовищах і природу електродних процесів. Вперше встановлено пряму залежність між поляризацією катода і атомністю (n) спиртів - у розчинах германування, і зворотну – між Ек і кількістю електрики при попередньому проробленні у розчинах алюмінування.  2. Вперше встановлені зворотна залежність між швидкістю процесу і концентрацією Ge(IV)-вмісних частинок у розчинах спиртів з добавками Н2О та незалежність кінетичних параметрів катодного процесу від вмісту води (Н2О). Установлено вплив гідролізу GeCl4 і комплексоутворення Ge(IV) на характер поляризаційних (jkЕк), концентраційних (jk Н2О) залежностей і кінетичні (ji0, i Н2О) параметри катодного процесу.  3. Доведено відсутність гидролітичного розпаду Ge(IV)-вмісних комплексів при вмісті Н2О до 7-8 мас. %; що дозволяє використати спиртові розчини в технологічному процесі електрохімічного осадження германія в умовах контакту електроліту з атмосферою.  4. Вперше встановлено, що катодний процес у спиртах і сумішах спиртів з Н2О, зі збільшенням їх атомності (n=13), характеризується зниженням граничних струмів і здійснюється за механізмом безбар’єрного розряду. Показано, що гранична швидкість відновлення протонованих молекул спиртів (jгран.) зростає на 4-5 порядків у присутності сильних електролітів (HCl або KCl), що пояснено явищем сольватації (гідратації) катіонів молекулами розчинника (-ків) та збільшенням швидкості міграції сольватованих катіонів у прикатодний шар.  5. На основі встановленої аналогії результатів кінетичних досліджень (jkЕк, ji0, i) у спиртах з добавками Н2О і сильних електролітів (HCl, KCl) і в розчинах германування (R(OH)n, H2O, GeCl4) зроблено висновок про переважний розряд протонованих молекул спиртів, які входять до складу електролітів германування, що й пояснює дуже низькі виходи за струмом германія.  6. У ксилольних розчинах алюмінування виявлено два стадійних процеси, природа яких пов'язана з відновленням протонованих молекул ксилолу (I стадія) і розряду Al(III)-вмісних ксилольних комплексів з переносом заряду й сесквілбромидів Al (II стадія). Показано, що в процесі попередньої електрохімічної генерації сесквілбромидів Al останні розряджаються при малих Ек, а в процесі «старіння» розчину (у відсутності електрохімічного пророблення) відбувається збільшення Ек, що свідчить про перехід структури частинок, які розряджаються, до первісних форм координаційних сполук і помітному розшаровуванню розчину. Встановлені явища підтверджені наявністю максимумів на залежності граничних струмів і струмів обміну від часу «старіння» розчинів електролітів алюмінування.  7. Розроблено технологічний процес електрохімічного формування полішарових структур типу Nb/Ge/Al в умовах контакту електролітів германування й алюмінування з атмосферою, термодифузійна обробка яких приводить до формування надпровідної фази інтерметаліду Nb3GexAl1-x. Розраховано критичні густини струму (jc) шарів надпровідної фази (при Н = 4 Тл jc = 0,24 106 А/см2), які збігаються зі значеннями jc для металургійних зразків.  8. На підставі апробації запропонованої технології Інститутом надпровідності і фізики твердого тіла Російського наукового центру “Курчатовський інститут” (м. Москва) зроблено висновок про доцільність використання фази інтерметаліду Nb3GexAl1-x в прикладній надпровідності та криогенній техніці. В Науково-виробничому підприємстві “Оріон” (м. Харків) технологію електрохімічного алюмінування на зразках з полімерів (по підшару хімічної міді) успішно застосовано для одержання дзеркальних відображувачів датчиків газосигналізаторів. | |