

УДК 543.257.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО СОСТАВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

*Б.М.Марьянов, С.В.Шумар, А.Г.Зарубин
Томский государственный университет
634050, Томск, пр.Ленина, 36
mgm@xf.tsu.ru*

Поступила в редакцию 19 марта 2002 г.

Предложен простой и быстрый метод анализа основного состава полупроводникового сплава теллурида кадмия, основанный на дифференцированном потенциометрическом титровании его компонентов раствором диэтилдитиокарбамата натрия с использованием индикаторного стеклоуглеродного электрода и компьютерной обработкой данных титрования. Относительное стандартное отклонение составляет 0,025 и 0,06 при определении теллура и кадмия соответственно.

Марьянов Борис Михайлович - заведующий кафедрой аналитической химии Томского государственного университета, доктор химических наук, профессор, заслуженный химик РФ.

Область научных интересов - интрукментальная титриметрия, потенциометрия, хеометрика, химический экомониторинг.

Автор 150 научных трудов, в том числе 3 монографий.

Шумар Светлана Викторовна - старший преподаватель кафедры аналитической

химии Томского государственного университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов - потенциометрическое титрование, хеометрика.

Автор 12 научных трудов.

Зарубин Алексей Геннадьевич - аспирант Томского государственного университета, магистр химии.

Область научных интересов - потенциометрическое титрование, хеометрика.

Автор 1 научной статьи.

В технологии создания полупроводников с заданными свойствами необходимо осуществлять строгий аналитический контроль. в круг задач которого входит и определение основного состава веществ. Описанные в литературе методики анализа одного из наиболее важных полупроводниковых сплавов - теллурида кадмия (их обстоятельный обзор дан в работах [1-3]) довольно сложны и трудоемки. Одни из них включают предварительное разделение Te и Cd , другие предполагают применение комплекса различных аналитических методов, часто с использованием методов разделения. Широкое использование в анализе полупроводниковых сплавов находит титриметрия [2], которая в сочетании с компьютерной обработкой кривых титрования становится в настоящее время наиболее простым и точным ана-

литическим методом [4].

В большинстве работ по анализу основного состава полупроводниковых теллуридов металл обычно определяли комплексонометрическим титрованием. При определении теллура применяли чаще всего редоксиметрическое титрование. Более перспективны в качестве хелатообразующих титрантов серусодержащие реагенты, проявляющие большую избирательность и селективность по сравнению с комплексоном III. Из обширного круга данных реагентов в практике химического анализа наибольшее применение нашел диэтилдитиокарбамат натрия (**DDTK-Na**), характерным свойством которого является повышенная прочность комплексов с ионами тяжелых металлов в определенных областях pH по сравнению с соответствующими комплексоната-

ми [5, 6]. Используя данное свойство, а также различие в произведениях растворимости диэтилдитиокарбаминатов металлов можно последовательно титровать два и более компонентов в одном растворе без устранения мешающих ионов [7]. Это имеет немаловажное значение, т.к основные трудности при создании методики анализа полупроводниковых материалов заключаются в его дефицитности [8], что вынуждает по возможности вести определение его компонентов из одной минимальной навески.

В настоящем сообщении предложен простой и быстрый способ анализа основного состава полупроводникового сплава CdTe, основанный на дифференцированном потенциометрическом титровании компонентов сплава раствором DDTK-На с компьютерной обработкой данных титрования.

Экспериментальная часть

Применяемые приборы, реактивы и техника обработки данных титрования. Кривые титрования регистрировали с помощью цифрового иономеров типа И-135. Использовали индикаторный стеклоуглеродный электрод (СУ-Э) системы Ю.И. Иванова, все три изолированных стержня которого замыкали на один проводник. Проявление диэтилдитиокарбаматной функции у СУ-Э можно объяснить, исходя из представлений об электронном взаимодействии углерода с DDTK-ионом, являющимся лигандом акцепторного типа [9]. Хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ помещали в промежуточный стаканчик и соединяли с СУ-электродом ключом, заполненным 10 %-ным раствором KNO₃. СУ-электрод периодически очищали от поверхностных загрязнений шлифованием тонкодисперсным Al₂O₃. Титруемый раствор перемешивали на магнитной мешалке. Стандартный раствор кадмия (II) готовили по точной навеске реактива CdSO₄ (х. ч.), обезвоженного при слабом калении; стандартный раствор Te (IV) - растворением точной навески элементного Te в HNO₃. Рабочий раствор DDTK-На получали из препарата, очищенного перекристаллизацией в этаноле, и устанавливали его титр по данным потенциометрического титрования первичного стандарта CdSO₄. Титр раствора DDTK-На не изменяется в течение трех недель при условии его хранения в темном месте.

Для повышения точности и надежности результатов определений кривые титрования обрабатывали методом фрагментарной линеаризации [4], вычислительный алгоритм которого реализован программой DIFTITR в записи на языке Pascal для исполнения на ПЭВМ типа IBM PC.

Обсуждение результатов

Теллур (IV) и кадмий (II) в кислой среде (pH ≤ 5) последовательно осаждаются диэтилдитиокарбаматом в виде соединений Te(DDTK)₄ и Cd(DDTK)₂ желтого и белого цвета соответственно. Согласно работам [4, 10], кривая титрования, регистрируемая с помощью индикаторного электрода, обратимого по DDTK-иону, на стадии индивидуального осаждения теллура (IV) до момента начала осаждения кадмия (II) приводится к линейному виду

$$y = V_{a1}x + y_0 \quad (1)$$

заменой переменных:

$$x = \frac{R_T^2}{V_0 + V} ; \quad y = x[V - (V_0 + V)R_T]$$

В этих уравнениях V₀ - начальный объем титруемого раствора, V - объем добавленного титранта в текущей точке титрования; V_{a1} - его объем, эквивалентный содержанию Te (IV) в растворе; R_T - безразмерная переменная, характеризующая изменение равновесной концентрации титрующего иона в растворе относительно его концентрации в титранте и связанная с опытными данными соотношением $R_T = 10^{(E_T - E_{a1})/E}$; E - потенциал индикаторного электрода, сопряженный V; E_T - его гипотетическая величина в растворе титранта, одинакового по солевому составу фона с анализируемым раствором, а $\theta = 2.303 RT/F$ - коэффициент в уравнении Нернста, зависящий от температуры.

Отрезок y₀, отсекаемый линейной характеристикой титрования y - x на отрицательной полуоси ординат (при V = 0), связан с произведением растворимости L₁ осаждающегося в первую очередь соединения состава AB₄ зависимостью

$$y_0 = \frac{4L_1}{C_T^4} \quad (2)$$

где C_T - молярная концентрация иона-титранта. На стадии совместного осаждения кадмия (II) и остатка теллура (IV) кривая титрования линеаризуется к виду

$$y' = V_{a2}x' + y'_0 \quad (3)$$

заменой переменных:

$$x' = \frac{R_T^2}{V_0 + V} ; \quad y' = R_T^2 \left(\frac{V}{V_0 + V} - R_T + \frac{4L_1}{C_T^4 R_T^2} \right)$$

В уравнении (3) V_{a2} - объем титранта, эквивалентный суммарному содержанию Te(IV) и Cd(II) в анализируемом растворе, а отрицательный по величине параметр функционально связан с произведением растворимости L₂ осаждающегося во

вторую очередь соединения состава CD_2 :

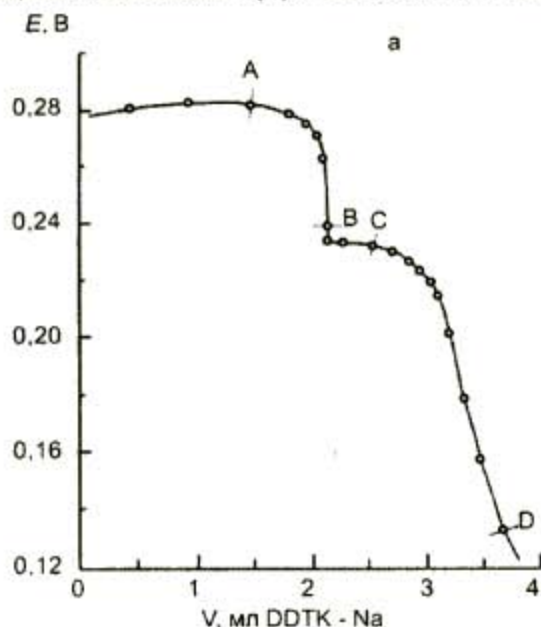
$$y'_0 = - \frac{2L_2}{C_T^3} \quad (4)$$

Регрессионный анализ зависимостей (1) и (3) проводят методом наименьших квадратов с использованием статистических весов условных уравнений [4, 10]. Априори неизвестный параметр E_T находят подбором как отвечающей максимальной тесноте линейной связи между переменными x' и y' на стадии титрования первоначально осаждающегося иона и переменными и на стадии титрования второго. Важное значение имеет выбор рабочих точек кривой титрования. Наилучшие оценки искомых параметров получают при использовании точек внутренней зоны кривой, где значения регрессионных переменных изменяются на несколько порядков и аналитический сигнал наиболее информативен в отношении растворимости осаждающегося соединения [10].

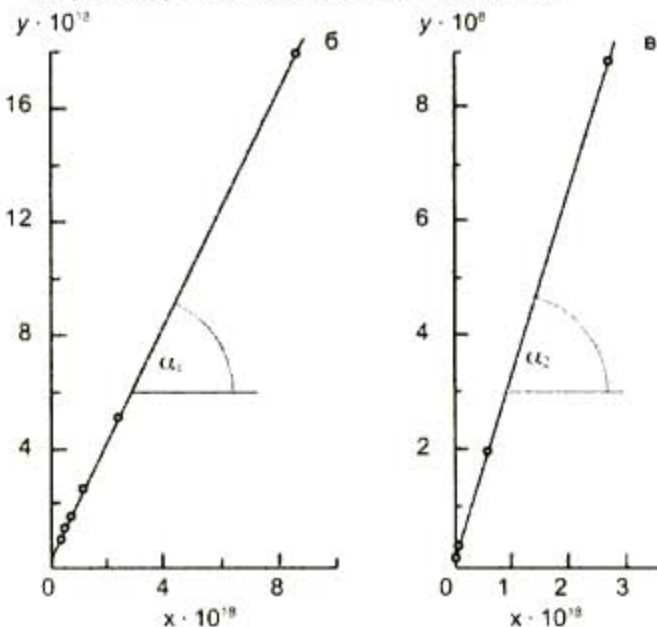
При обработке данным методом кривой титрования раствора, моделирующего состав полупроводникового сплава CdTe (рис. а), найдено, что наилучшая линейная корреляция между величинами x и y на участке АВ индивидуального осаднения Te (IV) наблюдается (рис. б), когда параметр $E_T = 0.0356$ В. Коэффициент линейной корреляции r зависимости (1) отличается от 1 лишь в

6-м десятичном знаке ($1 - r = 1.2 \cdot 10^{-6}$). Ее угловой коэффициент $dy/dx = \operatorname{tg} \alpha_1 = V_{v1} = (2.141 \pm 0.004)$ мл отличается от теоретического значения (2.18 мл) всего на 1,6 %. Здесь и далее все статистические выводы сделаны с надежностью $P = 0.95$. Некоторое статистически значимое различие между оценкой точки эквивалентности и ее стехиометрической величиной может быть объяснено погрешностями пипетирования аликвотной части раствора, адсорбцией ионов на стенках стеклянной аппаратуры и другими факторами, не учитываемыми в схеме регрессионного анализа. Кажущееся произведение растворимости соединения $Te(DDTK)_1$, рассчитанное по величине свободного члена регрессии y_0 , согласно уравнению (5), будет $L_1 = (6.2 \pm 1.8) \cdot 10^{-26}$. Отвечающая ему растворимость осадка: $S_1 = 3 \cdot 10^{-16}$ М.

На участке кривой титрования CD, отвечающем совместному осаднению Cd (II) и Te (IV), зависимость (3) наиболее близка к линейной (рис. в: $1 - r = 2 \cdot 10^{-5}$), когда $E_T = 0.016$ В, причем ее угловой коэффициент $dy'/dx' = \operatorname{tg} \alpha_2 = V_{v2} = (3.280 \pm 0.016)$ мл отличается от теоретического значения (3.266 мл) на 0,4 %. Согласно уравнению (4), кажущееся произведение растворимости соединения $Cd(DDTK)_2$ $L_2 = (6.6 \pm 1.5) \cdot 10^{-14}$. Ему отвечает растворимость осадка $S_2 = 2.6 \cdot 10^{-5}$ М.



Кривая потенциометрического титрования 50,0 мл раствора, содержащего $2.415 \cdot 10^{-3}$ М $\frac{1}{4}$ Te (IV) и $1.208 \cdot 10^{-3}$ М $\frac{1}{2}$ S Cd (II), раствором $5.55 \cdot 10^{-2}$ М DDTK-Na на фоне 0,1 М HNO_3 + 0,005 М комплексон III (а) и графики линейзации ее фрагментов АВ (б) и CD (в)



Следует отметить, что на начальном участке кривых рассматриваемого титрования наблюдается некоторое anomальное возрастание электродного потенциала (см. рисунок: участок до точки А). Скорее всего, это можно объяснить отклонением потенциала СУ-Э от нернстовских зна-

чений при экстремально низких концентрациях DDTK-иона.

Ход анализа сплава CdTe. Точную навеску 0,1 г образца сплава растворяют при нагревании в небольшом избытке концентрированной HNO_3 , добавляют 1 г комплексона III, способствующего

более полному осаждению теллура (IV) диэтилдитиокарбаматом к моменту начала осаждения кадмия (II), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавляют в случае необходимости разбавленный раствор NH_3 (1:1) до рН 2-3 и доводят объем дистиллированной водой до метки. Аликвотную часть 50 мл раствора помещают в потенциометрическую ячейку и титруют при перемешивании раствором DDTK-Na с

индикаторным СУ-Э, регистрируя устойчивые показания иономера в режиме измерения ЭДС.

Результаты анализа сплава в пределах случайной погрешности согласуются с результатами, полученными другими методами (см. таблицу). Большой разброс результатов дифференцированного титрования кадмия (II) по сравнению с теллуrom (IV) вызван тем, что Cd(II) определяется по разности $V_{e2} - V_{e1}$.

Результаты анализа сплава CdTe (ПТД - потенциометрическое диэтилдитиокарбаматное титрование по реакциям дробного осаждения; ПТ - тот же метод, но титруют сумму Cd(II) и Te(IV) в кислой среде и отдельно Cd(II) в аммиачно-тартратной среде; КТ - кулонометрическое титрование Cd^{2+} и TeO_2^- ионами серебра и ферроцианид-ионами)

Метод анализа	Найдено, мас. %			n	s _v		Мольное отношение n(Te)/n(Cd)
	Te	Cd	Te + Cd		Te	Cd	
ПТД	52,9 ± 3,3	45,6 ± 6,8	98,5	3	0,025	0,06	1,02
ПТ [11]	52,9 ± 0,2	47,14 ± 0,14	100,0	6	0,002	0,002	1,00
КТ [12]	52,5 ± 1,5	47,3 ± 2,7	99,8	5	0,025	0,05	0,98

Компьютерная программа DIFPTR может быть предоставлена авторами для пользования на

магнитном или бумажном носителе в порядке договоренности с заказчиком.

ЛИТЕРАТУРА

- Мизецкая И.Б. Физико-химические составы синтеза монокристаллов полупроводниковых твердых растворов соединений АВ / И.Б.Мизецкая, С.Г.Олейник, Л.Д.Буденная и др. Киев: Наукова думка, 1986. С. 106.
- Гражулене С.С. Методы аналитического контроля особо чистых теллуридов цинка, кадмия, ртути, олова и свинца и их твердых растворов, используемых в оптоэлектронике / С.С.Гражулене, Ю.И.Попандопуло, В.К.Карандашев и др. // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, № 3. С.389-416.
- Анализ полупроводниковых сплавов / Под. ред. В.А.Оболончика. М.:Металлургия, 1975. 238 с.
- Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Изд-во ТГУ, 2001. 158 с.
- Hassan S.M. Diethyldithiocarbamate - sensitive electrode for the simultaneous determination of metals / S.M.Hassan, M.M.Habib // Anal. Chem. V.53, № 3. P.508-512.
- Пилипенко А.Т. Применение серосодержащих реактивов в титриметрическом анализе / А.Т.Пилипенко, О.П.Рябушко, Н.А.Еремченко, Ю.С.Савин // Укр. хим. журн. 1980. Т.46, № 5. С.535-540.
- Инциди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
- Алексеев Л.И. Определение основных компонентов в теллуридах ртути, кадмия и их твердых растворах / Л.И.Алексеев, Р.Н.Головатый, С.А.Набитов, М.В.Пашковский // Физ. электроника. 1972. №5. С.130-133.
- Берестецкий В.И. Потенциометрическое титрование ионов тяжелых металлов диэтилдитиокарбаматом натрия с угольным индикаторным электродом // Укр. хим. журн. 1990. Т.56, №8. С.859 - 862.
- Марьянов Б.М. Обработка данных потенциометрического осадительного титрования смеси изовалентных ионов с помощью линейного регрессионного анализа / Б.М.Марьянов, С.В.Шумар, М.А.Гавриленко // Журн. аналит. химии. 1994. Т.49, № 9. С.946-951.
- Шумар С.В. Анализ некоторых многокомпонентных систем потенциометрическим титрованием с применением ЭВМ: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1995. 126 с.
- Никифорова И.А. Кулонометрический анализ на основе линейных характеристик титрования: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1990. 253 с.

* * * * *

USE OF SODIUM DIETHYLDITHIOCARBAMATE AS THE POTENTIOMETRIC TITRANT WHILE PERFORMING ANALYSIS OF TRANSISTORIZED CADMIUM TELLURIDE ON BASIC COMPONENTS CONTENT

B.M. Mar'yanov, S.V. Shumar, and A.G. Zarubin

A simple and rapid method for analysis of transistorized cadmium telluride on content of basic components is suggested. It is based on the successive potentiometric precipitation of the tellurium (IV) and cadmium (II) with sodium diethyldithiocarbamate solution using indicative glassy carbon electrode and computer for the processing titration data.