

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -ЕЛЕКТРОДІВ У РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

На основі результатів поляризаційних досліджень $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електродів у кислому, нейтральному та лужному середовищах і порівняння їх з термодинамічними розрахунками, отриманими із діаграми Пурбе, зроблено висновки щодо електрохімічних процесів, які відбуваються на поверхні $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електрода та природи утворених продуктів. Показано, що поєднання вольтамперних досліджень з аналізом діаграм Пурбе дозволяє прогнозувати механізм окисно-відновних реакцій та якісний склад продуктів взаємодії напівпровідника з електролітом для контрольованої модифікації поверхні $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

Ключові слова: вольтамперні криві, анодна поляризація, $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, діаграма Пурбе, рН, потенціал.

Вступ

Фізико-хімічні процеси на межі поділу напівпровідник – електроліт є основою низки технологічних операцій, які дозволяють отримувати поверхню напівпровідникових матеріалів з прогнозованими електрофізичними властивостями [1–3]. Широкого застосування набули такі операції, як поризація, окисдування та сульфидування поверхні, що реалізується хімічними та електрохімічними методами. Науковий і практичний інтерес до цих операцій зростає, оскільки вони дозволяють отримувати наноструктуровану модифіковану поверхню як елементарних напівпровідників, так і напівпровідникових сполук. Напівпровідникові матеріали з модифікованою поверхнею широко використовуються в фотоелектричних та оптоелектронних пристроях, сонячних елементах і детекторах іонізаційного та ІЧ-випромінювання [4–6].

У методології фізико-хімічного дослідження межі поділу напівпровідник – електроліт ефективно використовують метод термодинамічного аналізу – метод побудови діаграм Пурбе. За результатами аналізу діаграм Пурбе можна зробити прогноз хімічного складу анодних оксидних плівок на поверхні напівпровідника, визначити оптимальні умови поліруючого та селективного травлення напівпровідникових монокристалів і твердих розчинів на їх основі.

Розвиток сучасної електронної техніки потребує створення нових напівпровідникових матеріалів. Перспективними в цьому плані – монокристали $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ [7], які завдяки поєднанню електричних, оптичних, магнітних та інших властивостей мають значні перспективи використання для виготовлення фоточутливих елементів і абсорб-

ційних світлофільтрів, анізотропних термоелектричних пристроїв, детекторів радіаційного та ІЧ-випромінювання тощо. Тому комплексне дослідження, яке охоплює термодинамічний і фізико-хімічний аналіз закономірностей перебігу окисно-відновних і кислотно-основних реакцій на межі поділу $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ – електроліт, – актуальні, оскільки ці реакції складають основу хімічного розчинення та формування оксидних плівок на поверхні напівпровідникового матеріалу.

Вольтамперометрія широко використовується у фізико-хімічних дослідженнях межі поділу електрод – електроліт. Результати аналізу вольтамперограм дозволяють ідентифікувати механізм елементарних актів електродних реакцій та хімічну природу утворених продуктів. Поєднання результатів поляризаційних досліджень з термодинамічними розрахунками дозволяють установити процеси, які відбуваються на поверхні електрода, що і було метою даного дослідження.

У роботі подано результати поляризаційних досліджень $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електродів у кислому, нейтральному та лужному середовищах, проведено їх порівняння з термодинамічними розрахунками імовірних електрохімічних процесів, які можуть відбуватися на поверхні цього електрода, отриманих із діаграм Пурбе.

Методика експерименту

Для досліджень використовували монокристалічні зразки $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ n-типу провідності, вирощені методом Бріджмена. Для одержання омичного контакту на тильну поверхню $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електрода хімічно наносили плівку золота згідно з методикою [8], до

якого припаювали мідний провідник. Місце контакту і неробочі поверхні електрода ізолювали піцеїном. Перед кожним дослідом електроди хімічно травили у поліруючому травнику (5 % розчин Br_2 у CH_3OH) і ретельно промивали у кількох порціях бідистильованої води. Електрофізичні характеристики досліджених зразків наведені в таблиці.

Таблиця
Електрофізичні характеристики монокристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Т, К	Рухливість μ , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	Електропровідність σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
295	191,0	$2,5\cdot 10^{-4}$
355	208,0	$2,9\cdot 10^{-3}$
407	203,0	$1,7\cdot 10^{-2}$

Анодну і катодну поляризації проводили на установці, базовим елементом якої є потенціостат ПИ-50-1.1. Величину потенціалу задавали програматором ПР-8. Комп'ютерна реєстрація вольт-амперних кривих здійснювалася за допомогою автоматичного пристрою, що комутується до персональної ЕОМ через послідовний СОМ-порт. Принцип роботи пристрою детально описаний у [9].

Результати та їх обговорення

Напівпровідник $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ – хімічна сполука в системі In_2Te_3 - HgTe з конгруентним типом плавлення, яка кристалізується в дефектній структурі сфалериту з підвищеною концентрацією електронейтральних стехіометричних вакансій. Саме вони зумовлюють ряд вигідних для практичного використання властивостей – високу стійкість фізичних параметрів до дії іонізуючого випромінювання, електричну пасивність домішок і широкі спектральні області fotocутливості (0,74–3,5 eВ) та оптичну прозорість (2–25 мкм) [10, 11]. Сполука $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ володіє високою fotocутливістю в ближньому ІЧ діапазоні спектра від 1,0 до 1,6 мкм [12]. Будучи прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони $E_g=0,74$ eВ, $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ має суттєві технологічні переваги перед іншими матеріалами для фотоприймачів волоконно-оптичних ліній зв'язку, для яких світлодіоди в даному інтервалі довжин хвиль мають мінімальний коефіцієнт поглинання та мінімальну дисперсію [6].

Відомо [13, 14], що на перебіг окисно-відновних і кислотно-основних процесів на межі поділу „напівпровідник – розчин

електроліту” суттєво впливає активність іонів водню, тому поляризаційні дослідження $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електродів проводилися в кислому, нейтральному та лужному середовищах. На рис. 1 зображена вольт-амперна крива досліджуваного напівпровідникового електрода у кислому середовищі.

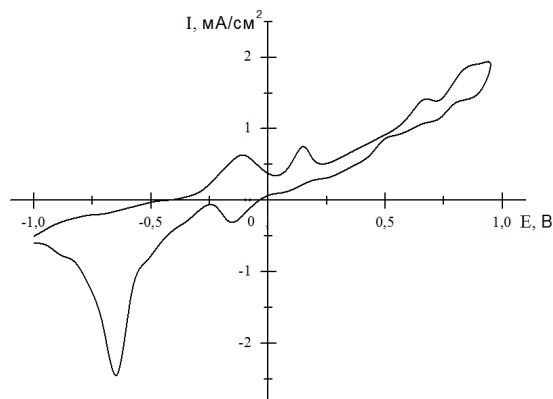


Рис. 1. Вольт-амперна крива $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ -електрода в розчині електроліту системи HCl-KCl , $\text{pH}=1,9$

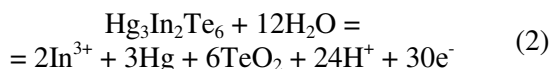
Нааявність області незначного гістерезису між прямим і зворотним ходом вольт-амперних кривих в анодній області також може свідчити про те, що поверхня монокристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ зазнає певних структурних і хімічних змін. Однак той факт, що гістерезис спостерігається також у катодній області, вказує на те, що при анодній поляризації монокристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ має місце зміна хімічної природи поверхні. Максимум катодного струму на зворотній поляризаційній кривій в області -0,7 В, імовірно, характеризує катодне відновлення поверхневих продуктів анодного окиснення.

При анодній поляризації на кривій спостерігаються кілька максимумів анодного струму, що пов'язано з селективним розчиненням напівпровідника. Для ідентифікації процесів, які відбуваються під час анодної поляризації та продуктів, що утворюються на межі фаз, опрацьовано результати термодинамічного аналізу системи $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ - H_2O [15]. Установлено, що згідно з діаграмою Пурбе досліджуваної системи в кислому середовищі при потенціалах вище, ніж -0,34 В можливе селективне розчинення напівпровідника з утворенням In^{3+} -іонів згідно з реакцією (1):

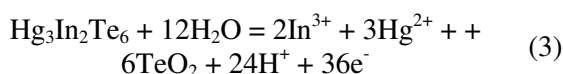


Отже, перший пік ($E=-0,17$ В) відповідає анодному розчиненню напівпровідника за

Індієм, який є найбільш активним компонентом. Спадання величини струму може бути зумовлене збідненням поверхні напівпровідника Індієм та утворенням оксидної плівки TeO₂ (реакція 2):



Наступний максимум на кривій характеризує процес окиснення Hg-компоненти до Hg₂²⁺ та Hg²⁺. Часткове спадання струму зумовлене тими ж причинами, що і для першого максимуму (збіднення поверхні розчинним компонентом та утворенням телур(IV) оксиду).



Третій пік анодного струму спостерігається вже при досить високих потенціалах (0,67 В), що, згідно з діаграмою Пурбе, відображає процес окиснення TeO₂ до H₂TeO₄ згідно з реакцією 4:



Вольт-амперна крива в нейтральному середовищі (рис. 2) за формою дещо відрізняється від такої, отриманої в кислому середовищі. На ній присутній один чіткий максимум анодного струму й область перепасивації поверхні напівпровідника. Наявність гістерезису між прямим і зворотнім ходом поляризаційних кривих і, зокрема, широка область у катодній частині, вказують на наявність пасивних плівок на поверхні монокристала Hg₃In₂Te₆.

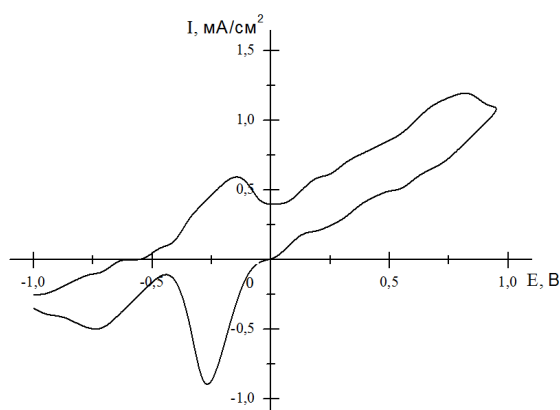
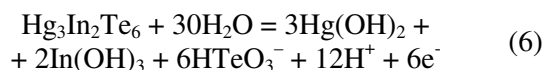
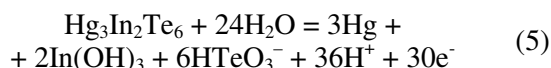


Рис. 2. Вольт-амперна крива Hg₃In₂Te₆-електроду в розчині електrolіту KCl, pH=7,0

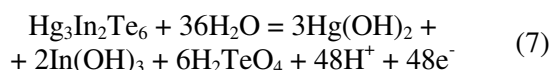
Згідно з термодинамічними розрахунками у нейтральному середовищі при анодній

поляризації можливе селективне розчинення за Індієм (рівняння 1), що відповідає присутності на кривій чіткого піку. Спадання струму зумовлено кислотно-основною рівновагою In³⁺ ↔ In(OH)₃.

Подальша анодна поляризація в межах від 0 до 0,8 В не призводить до чітко виражених максимумів струму. На діаграмі Пурбе за цих умов термодинамічно можливі реакції:



При досягненні потенціалу 0,82 В величина струму дещо зменшується при збільшенні анодного потенціалу. Згідно з діаграмою Пурбе на поверхні утворюються важкорозчинні сполуки всіх трьох компонентів:



Вольт-амперна крива досліджуваного напівпровідникового електрода у лужному середовищі подана на рис. 3.

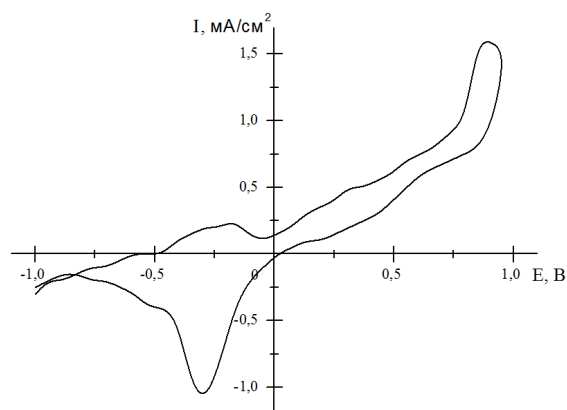
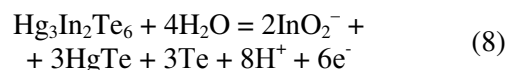
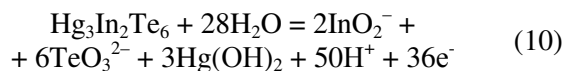
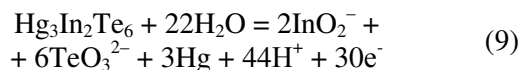


Рис. 3. Вольт-амперна крива Hg₃In₂Te₆-електроду в розчині електrolіту KCl-KOH, pH=10,0

Під час анодній поляризації на кривій спостерігається невеликий пік при потенціалі -0,17 В. За цих умов у лужному середовищі термодинамічно можливе селективне розчинення напівпровідника за Індієм з утворенням InO₂⁻-іонів:



Подальше підвищення потенціалу призводить до розчинення $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ ще й за Te -компонентом (реакції 9 і 10):



На вольт-амперній кривій ця ділянка характеризується зростанням анодного струму без чітких максимумів. Різке зростання струму при потенціалах, близьких до +1,0 В у лужному середовищі зумовлене електрохімічним розкладом води за цих умов.

Висновки

Комплексне дослідження межі фаз напівпровідник – розчин з використанням вольт-амперометрії та термодинамічного прогнозування шляхом побудови діаграми Пурбе дозволяє встановити електрохімічні процеси та природу речовин, що утворюються на поверхні напівпровідникового електрода. Результати таких досліджень слугують науковою основою для розроблення оптимальних умов електрохімічного модифікування поверхні $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

Перелік літератури

1. Гуревич Ю. Я. Электрохимия полупроводников: новые проблемы и перспективы / Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков // Успехи химии. – 1983. – Т.52, № 4. – С.563–593.
2. Арутюнян В. М. Физические свойства границы полупроводник – электролит / В. М. Арутюнян // Успехи физ. наук. – 1989. – Т.158, № 2. – С.255–288.
3. Diychuk V. V. Electrochemical and thermodynamic investigation of the CdTe single crystals in the Na_2S - NaOH - H_2O solutions / V. V. Diychuk, A. G. Voloshchuk, V.V. Nechyporuk // Polish J. Chem. – 2009. – Vol.83. – P. 445–454.
4. Байдуллаева А. Влияние различных видов обработки поверхности на фотоэлектрические и оптические свойства CdTe / А. Байдуллаева, С. Власенко, А. Мозоль // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т.31, №12. – С.1428–1430.
5. $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$: a promising material for optoelectronic devices / P. Gorley, Z. Grushka, Ya. Radevych [et al.] // Proc. SPIE 6796, Photonics North 2007, 67961W.
6. Курбатов Л.Н. Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазона спектра. – М. : Физматкнига. – 2013. – 400 с.
7. Герман І.І. Фотоприймач на основі телуриду ртуті-індію для кварцового оптичного волокна // Наук. вісник Чернівецького нац. ун-ту. – Вип.303. – Фізика. Електроніка. – Чернівці, 2006. – С. 81–84.
8. А. с. 820250 СССР, МКИ³С 23 С 3/02. Раствор для золочения полупроводников / А. Г. Волошук, Я. С. Мазуркевич, И. М. Раренко; Черновиц. гос. ун-т (СССР). – № 2850760/22-02 : заявлено 10.12.79.
9. Дійчук В.В. Окисно-відновні реакції на межі поділу напівпровідник – електроліт: термодинамічний і фізико-хімічний аналізи / Дисертація на здоб. наук. ступ. к.х.н., 02.00.04 –фізична хімія, Чернівці, 2011. – 163 с.
10. Грушка О.Г. Влияние легирования гадолинием на физические свойства $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ / О.Г. Грушка, П.М. Горлей, А.В. Бесценный и др. // ФТП. – Т.34. – Вып.10. – 2000. – С.1197–1200.
11. Ананьина Д.Б. Влияние термообработки на свойства монокристаллов $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ / Д.Б. Ананьина, П.М. Бакуменко// Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1980. – Т.16. – №9. – С.1534–1538.
12. Грушка О.Г. Влияние отклонений от стехиометрии на электрические и фотоэлектрические свойства соединения $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ / О.Г. Грушка, А.И. Савчук, С.М. Чупыра и др. // ФТП. – Т.48. – Вып.10. – 2014. – С. 1307-1310.
13. Горбачов А.К. Технічна електрохімія / А.К. Горбачов. – Харків : Прапор, 2002. – 254 с.
14. Корольков Д.В. Основы теоретической химии / В.Д. Корольков, Г.А. Скоробогатов. – М. : Академия, 2004. – 346 с.
15. Дійчук В.В. Діаграма Пурбе системи $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ - H_2O / В.В. Дійчук, А.Г.Волошук // Наук. вісник ЧНУ. – Вип.606 : Хімія, 2012. – С.38–42.

Summary

Sema O.V., Diychuk V.V., Kobasa I.M.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ ELECTRODES IN SOME TLECTROLYTES SOLUTION

A conclusion about parameters of the electrochemical processes running on the surface of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ electrodes and the nature of the products of these processes has been drawn on the basis of polarimetry investigations at acidic, neutral and alkaline pH and comparison of these results with the thermodynamic calculations. It was found that a mechanism of redox reactions and a qualitative composition of the products derived from interaction between the semiconductor and an electrolyte can be obtained from the joint analysis of voltammetry data and Pourbet diagrams. This information can be useful for a controlled modification of $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ surface.

Key words: voltammetric curves, anodic polarization, $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, Pourbaix diagram, pH, potential.