

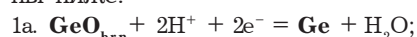
УДК 541:134

В.А. Батенков

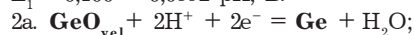
Смешанный электродный потенциал германия и арсенида галлия как функция рН

Германий и арсенид галлия – типичные и наиболее изученные представители элементарных и сложных полупроводников. По этой причине состояние их поверхности и электродные потенциалы, наблюдающиеся в водных растворах, не содержащих специально вводимых окислителей, представляют особый интерес.

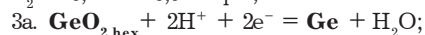
Первое детальное изучение зависимости электродного потенциала германия от рН и других факторов было выполнено Б. Ловречеком и Дж. Бокрисом [1]. На основе термодинамических данных они также построили диаграмму электродный потенциал – рН для 16 равновесных электрохимических реакций с участием германия и продуктов его окисления в водном растворе. Три из них и соответствующие им уравнения электродного потенциала, представляющие интерес при последующем обсуждении, приведены ниже:



$$E_1 = 0,100 - 0,0592 \text{ рН, В.}$$



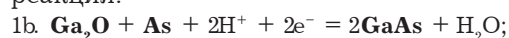
$$E_2 = 0,256 - 0,0592 \text{ рН, В.}$$



$$E_3 = -0,009 - 0,0592 \text{ рН, В.}$$

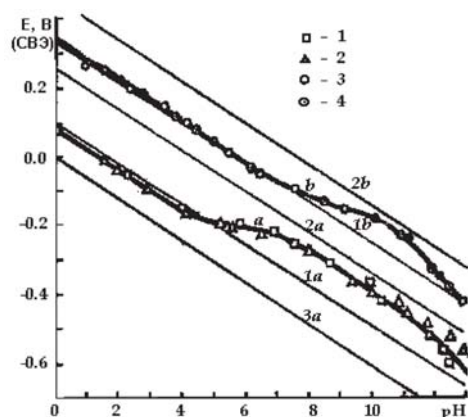
Здесь индексы «brn», «yel» и «hex» – коричневая, желтая и гексагональная модификации оксидов германия; жирный шрифт – твердые фазы.

Аналогичная работа для арсенида галлия выполнена нами [2]. Наиболее интересной оказалась реакция:



$$E = 0,354 - 0,0592 \text{ рН, В.}$$

На рисунке для германия (a) и для арсенида галлия (b) по данным [1–5] сопоставлены значения электродного потенциала (E_1, E_2, E_3, E), рассчитанные по термодинамическим данным (линии 1a, 2a, 3a, 1b) с результатами экспериментальных измерений потенциала (линии a и b), полученных в темноте при 25 °С в водном растворе сульфата или хлорида калия; рН исходного раствора изменялся добавлением раствора KOH или соответствующей кислоты: $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$. С целью удаления растворенного кислорода через раствор пропускался чистый азот. В этих условиях при температуре около 25 °С скорость саморастворения (коррозии) германия до германия (II) составляла 0,024 мкг/(см²·час) [6] или около 0,02 мкА/см²,



Зависимость электродного потенциала германия (a) и арсенида галлия (b) от рН при 25 °С (темнота, атмосфера азота):

- 1 – 0,1 моль/л раствор $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{GeO}_2$ (насыщенный раствор) [1];
- 2 – 1 моль/л раствор K_2SO_4 [5];
- 3, 4 – 0,2 и 1 моль/л раствор KCl [3, 4]

а арсенида галлия – около 0,3 нА/см² при окислении его молекулы с потерей шести электронов [7]. Эти значения заметно меньше токов обмена: 0,04...0,2 мкА/см² у германия [5] и 0,5 нА/см² – у арсенида галлия [8], определенных экстраполяцией тафелевских участков поляризационных кривых. Следовательно, для данных условий можно говорить, что полученные экспериментальные значения потенциалов германия и арсенида галлия близки к равновесным.

Германий. Сравнивая экспериментальные значения потенциала германия (см. рисунок, линия a) с термодинамическими, нетрудно видеть, что в темноте при рН 0...12 они близки к значениям потенциалов для равновесных реакций с участием оксидов германия (II) **Гек**: коричневой модификации при рН 0...4 (линия 1a) и желтой модификации при рН 8...12 (линия 2a); при рН 4...8, очевидно, участвуют оба оксида. Это согласуется с заключениями [1], что коричневая модификация оксида преимущественно существует в кислой среде при рН меньше 6, а желтая модификация – при рН больше 6. Следовательно, вклад (доля) p реакции 2a с участием желтой модификации оксида в суммарную и в общий электродный потенциал будет изменяться от 0 до 1 в интервале рН 4...8, что можно описать функцией:

$$p = 1/(1 + 10^{6 - pH}). \quad (1)$$

Кроме того, как следует из рисунка, средние экспериментальные значения потенциала германия примерно на 0,02 В меньше термодинамических значений E_1 и E_2 для оксидов германия (II) (линии 1а, 2а). Такое систематическое расхождение логично объяснить некоторым вкладом в суммарное электродное равновесие реакции 3а с участием малорастворимого диоксида германия (IV) **GeO₂** (линия 3а). Таким образом, общее теоретическое уравнение электродного потенциала для германия, согласно теории полиоксидного электрода [9], можно записать в следующем виде (рН 0..12):

$$E = f_2 [(1 - p)E_1 + pE_2] + (1 - f_2)E_3 - 0,059 \text{ рН}, \quad (2)$$

где f_2 – доля реакций с участием оксидов **GeO**, в которой p – доля его желтой модификации; $(1 - f_2)$ – доля реакций с участием диоксида **GeO₂**.

При рН = 0, когда $p = 0$, уравнение (2) упрощается до следующего:

$$E = f_2 E_1 + (1 - f_2)E_3 = f_2 \cdot 0,100 + (1 - f_2)(-0,009) = 0,08 \text{ В},$$

где 0,08 В – экспериментальное значение потенциала германия при рН 0 [1]. Решив это уравнение, найдем: $f_2 = 0,8$, что согласуется со значением доли реакции анодного окисления германия до германия (II) при малых анодных перенапряжениях [10]. Подставив в уравнение (2) термодинамические значения E_1^0 , E_2^0 , E_3^0 для реакций 1а, 2а, 3а и экспериментальные данные для $f_1 = 0,8$ и p по уравнению (1), получим полуэмпирическое уравнение электродного потенциала германия, которое описывает его экспериментальные значения при рН 0..12 в неокислительных средах (рис., линия а) (вольты):

$$E = 0,8 [0,100(1 - p) + 0,256p] + 0,2(-0,009) - 0,059 \text{ рН}, \\ E = 0,08 + 0,125/(1 + 10^{6 - pH}) - 0,059 \text{ рН}. \quad (3)$$

При рН больше 12 начинает быстро возрастать растворимость диоксида германия и, как следствие, доля реакций с участием диссоциированных форм германиевой кислоты. Электродный потенциал германия начинает зависеть от количества растворенного его диоксида, что рассмотрено в работе [5].

Арсенид галлия. Сравнение экспериментальных значений электродного потенциала арсенида галлия (см. рис., линия б) с рассчитанными по термодинамическим данным показывает, что при рН 1..8 они очень близки к значениям потенциала для равновесной реакции 1б (см. выше) с участием оксида галлия (I) и элементного мышьяка – наименее окисленных форм арсенида галлия. Именно эти формы были обнаружены масс-спектроскопически как первые продукты окисления арсенида галлия при низких его давлениях 10^{-7} – 10^{-10} Па [11].

Основное затруднение возникает при объяс-

нении «горба» на кривой E, рН, т.е. повышенных значений потенциала арсенида галлия при рН около 8..13. Это повышение нельзя связать ни с одной равновесной реакцией (см. [2]). Возможно, как и в случае германия, в щелочной среде иной характер хемосорбции кислорода и гидратации оксидных слоев соединений низшей степени окисления приводит к образованию оксидов с меньшим значением энергии Гиббса и, следовательно, к увеличению стандартного потенциала. Нами сделано предположение: при рН 8..13 существует иная модификация **Ga₂O**, у которой для реакции 2б, типа реакции 1б, стандартный электродный потенциал $E_{2b}^0 = 0,44$ В, а не $E_{1b}^0 = 0,354$ В как для модификации, приведенной выше и преимущественно существующей при рН меньше 9 и больше 12. Учитывая вероятность частичного участия в электродном равновесии более окисленных форм арсенида галлия, например, реакции:

$3b. Ga_2O_3 + As_2O_3 + 12H^+ + 12e^- = 2GaAs + 6H_2O$,
общее теоретическое уравнение потенциала арсенида галлия, как полиоксидного электрода, можно записать в следующем виде:

$$E = f_1 [(1 - p)E_{1b}^0 + pE_{2b}^0] + f_3 E_{3b}^0 - 0,059 \text{ рН}, \quad (4)$$

где $E_{3b}^0 = 0,034$ В – стандартный электродный потенциал для реакции 3б [2–4] f_1 и f_3 – доля реакций типа 1б(2б) и 3б в суммарном потенциалопределяющем равновесии; p – доля реакции 2б с иной модификацией **Ga₂O**. Зависимость p от рН можно описать формулой:

$$p = 1/(1 + 10^{9 - pH} + 10^{pH - 12}). \quad (5)$$

Долно f_1 и $f_3 = (1 - f_1)$ можно определить аналогичным образом как и для германия. При рН = 0 и $p = 0$

$$E = f_1 E_{1b}^0 + f_3 E_{3b}^0 = f_1 \cdot 0,354 + (1 - f_1) \cdot 0,034 = 0,34 \text{ В}, \quad (6)$$

где 0,34 В – экспериментальное значение потенциала арсенида галлия при рН = 0 [2 – 4]. Из уравнения (6) следует: $f_1 = 0,95$, $f_3 = 0,05$, которые почти не изменяются при рН 1..13. Подставив значения для E_{1b}^0 , E_{2b}^0 , E_{3b}^0 , f_1 , f_3 и p (ур. 5) в уравнение (4), получим полуэмпирическое уравнение электродного потенциала арсенида галлия, описывающее его экспериментальные значения для рН 1..13 (рисунок, линия б) (вольты):

$$E = 0,95 [0,354(1 - p) + 0,44p] + 0,05 \cdot 0,034 - 0,059 \text{ рН}, \\ E = 0,338 + 0,082/(1 + 10^{9 - pH} + 10^{pH - 12}) - 0,059 \text{ рН}. \quad (7)$$

Альтернативой приведенному выше объяснению появления «горба» на кривой E, рН может быть увеличение электронной (не ионной) проводимости оксидной пленки. Это должно приводить к увеличению вклада в электродный потенциал полупроводника окислительно-восстано-

вительного потенциала частиц раствора, в данных условиях – растворенного кислорода и его перекисных соединений, образующихся в щелочной среде. По-видимому, этим объясняется

зависимость электродного потенциала GaAs и еще более GaSb [12] и индиевых соединений $A^{III}B^V$ [13-15] от концентрации окислителя в нейтральном и щелочном растворе.

Литература

1. Lovrecek B., Bockris O'M. Potential of Semiconductor – Solution Interface in Absence of Net Current Flow: Ge // J. Phys. Chem. 1959. V. 65. №9.
2. Батенков В.А., Катаев Г.А. Диаграмма равновесия электродный потенциал арсенид галлия – вода // Арсенид галлия. Томск, 1969. Вып. 2.
3. Батенков В.А., Пронина И.Т., Катаев Г.А. Влияние некоторых факторов на стационарный потенциал GaAs // Арсенид галлия. Томск, 1968.
4. Пронина И.Т., Батенков В.А. Стационарный потенциал арсенида галлия в водных растворах // Труды I конф. молодых ученых г. Томска. Томск, 1970.
5. Батенков В.А. Зависимость электродного потенциала германия от состава раствора // Применение физико-химических методов в исследовании состава и свойств химических соединений. Барнаул, 1982.
6. Harvey W.W., Gatos H.C. Reactions of Germanium with water Solution // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. №11.
7. Kafalas J.A., Gatos H.C., Button M.J. Interaction of Gallium Arsenide with water Solutions // J. Americ. Soc. 1957. V. 79.
8. Молчанова С.А., Ерусалимчик И.Г. Анодное поведение арсенида галлия в растворах плавиковой кислоты при низких плотностях тока // Электрохимия. 1971. Т. 7. №7.
9. Батенков В.А. Равновесный полиоксидный электрод // Известия АлтГУ. 1997. №1.
10. Батенков В.А. О механизме анодного окисления германия // Электрохимия. 1984. Т. 20. №6.
11. Arthur J.R. Adsorption and Desorption of Oxygen on Surface (111) of Arsenide Gallium // J. Appl. Phys., 1967. V. 38. №10.
12. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Козлова Л.Ю. Диаграмма электродный потенциал – рН для системы антимионид галлия–вода // Электрохимия. 1987. Т. 23. №9.
13. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Морина Е.В. Диаграмма E-pH для равновесной системы InSb – H₂O. Барнаул, 1984. Деп. в ВИНТИ 04.10.84. №1004хп-Д84.
14. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Евполова Л.И. Диаграмма E-pH для равновесной системы InAs – H₂O. Барнаул, 1984. Деп. в ВИНТИ 11.09.84. №933хп-Д84.
15. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Нейскаш И.Н. Диаграмма E-pH для равновесной системы InP – H₂O. Барнаул, 1984. Деп. в ВИНТИ 11.09.84. №932хп-Д84.