

06;12

Использование электрохимической мембранной методики для исследования процессов переноса водорода в германии

© П.П. Коноров, Н.В. Родионов, А.М. Яфясов, В.Б. Божевольнов

Научно-исследовательский институт физики СПбГУ им. В.А. Фока,
С.-Петербург
E-mail: rodionov@vsegei.ru

Поступило в Редакцию 2 июля 2007 г.

Показана новая возможность исследования переноса водорода через германиевую мембрану, разделяющую две камеры электрохимической ячейки, заполненные водным электролитом. Одна поверхность мембраны поляризовалась катодно до выделения на ней водорода, а перенос водорода наблюдался на ее противоположной поверхности путем определения изменения зарядового состояния ее поверхности, которое осуществлялось при помощи измерения электродного потенциала и дифференциальной емкости границы германий–электролит. Такой подход перспективен для изучения поведения водорода в полупроводниках, в частности, для определения механизмов переноса водорода и его зарядового состояния в полупроводнике, отличается простотой его реализации, не требует разрушения образца и может быть использован при комнатной температуре.

PACS: 61.72.Tt, 73.40.Mg

Процессы проникновения и переноса водорода и их связь с состоянием водорода в различных материалах представляет в настоящее время значительный интерес как с точки зрения водородной энергетики, так и с точки зрения влияния водорода на свойства материалов [1]. В связи с этим повышенное внимание проявляется к различным методам, позволяющим проводить подобные исследования. Одним из таких методов является электрохимическая мембранная методика, которая в разное время была использована для изучения процессов проникновения водорода через тонкие металлические мембраны, разделяющие два пространства в электрохимической ячейке, заполненной электролитом [2,3]. Одна сторона мембраны („входная“) поляризовалась катодно (плюс на относительно электроде, введенном в пространство ячейки), что приводило, начиная с некоторого значения электродного потенциала, к

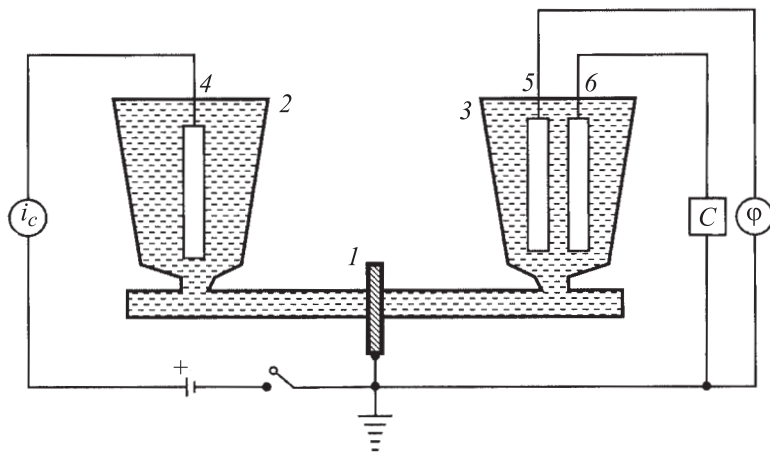


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки и ее включения. 1 — образец (Ge мембрана), 2 и 3 — две части ячейки, соответствующие „входной“ и „выходной“ сторонам мембраны, 4 — Pt-электрод для катодной поляризации, 5, 6 — Pt-электроды для измерения электродного потенциала и емкости соответственно.

катодному выделению водорода с последующим его проникновением в приповерхностную область мембраны. При этом количество выделенного водорода можно было контролировать по величине катодного тока и времени катодной поляризации (КП). Прохождение водорода сквозь мембрану и его выход с противоположной („выходной“) стороны обычно определялись по величине тока окисления водорода при анодной поляризации „выходной“ поверхности мембраны [2,3].

В настоящей работе сделана попытка исследовать проникновение водорода через тонкие образцы монокристаллического германия в электрохимической ячейке, заполненной водным раствором Na_2SO_4 . Схема использованной ячейки представлена на рис. 1. Для обнаружения проникновения и перемещения водорода через мембрану в данной работе, в отличие от предыдущих исследований, был использован метод, основанный на изменениях зарядового состояния „выходной“ стороны мембраны при ее достижении водородом. Изменение зарядового состояния может быть вызвано как изменением заряда в области простран-

ственного заряда (ОПЗ), характерной для приповерхностной области любого полупроводника, так и изменениями поверхностного заряда, связанного с поверхностными состояниями (ПС) полупроводника [4], а также с изменением химического состава приповерхностной области мембраны при взаимодействии ее с водородом. В качестве измеряемых величин, позволяющих судить об изменении зарядового состояния „выходной“ области мембраны, использовались электродный потенциал „выходной“ поверхности мембраны (φ) и емкость (C) межфазовой границы (МФГ) полупроводник–электролит, которые измерялись при помощи двух платиновых электродов, введенных в ячейку со стороны „выходной“ поверхности мембраны (см. схему на рис. 1). Емкость измерялась двухимпульсным методом [4]. Образцами служили пластинки монокристаллического германия n - и p -типа с различным удельным сопротивлением, вырезанные по плоскости (111) и имеющие толщину от 0.3 до 2 мм. Омические контакты наносились на торцевые поверхности пластин, располагались вне пространства ячейки и не имели контакта с электролитом (см. рис. 1). Перед измерениями поверхности образцов обрабатывались в 30% растворе H_2O_2 .

На рис. 2 и 3 приведены кинетические характеристики, представляющие собой зависимости электродного потенциала полупроводника и емкости МФГ германий–электролит от времени катодной поляризации (t_H) при различных значениях катодного тока (i_C) для образцов n - и p -типа проводимости. Характерной особенностью зависимостей, измеренных при потенциалах ниже потенциала выделения водорода, является прямоугольный характер кинетики с практически вертикальными участками нарастания и спада емкости и потенциала, что, очевидно, отражает изменение омического падения напряжения на образце при включении и выключении катодного тока (зависимость 1 на рис. 2 и зависимость 2 на рис. 3). В случае германия, когда величина катодного тока достигала значений, при которых начиналось выделение водорода на „входной“ поверхности мембраны, характер кинетики существенно изменялся. Мгновенные изменения φ и C (скачки) имели место только в моменты включения и выключения КП. Затем наблюдалось относительно медленное изменение измеряемых характеристик, которые для образцов толщиной ~ 0.3 мм достигали насыщения в течение нескольких минут (см. рис. 2 и 3). В тех случаях, когда толщина образцов составляла 2 мм, значения φ и C достигали насыщения за времена, составляющие десятки минут. При этом зависимости $\varphi(t)$ и $C(t)$ в случае образцов p -типа имели особенности на участках нарастания после включения и

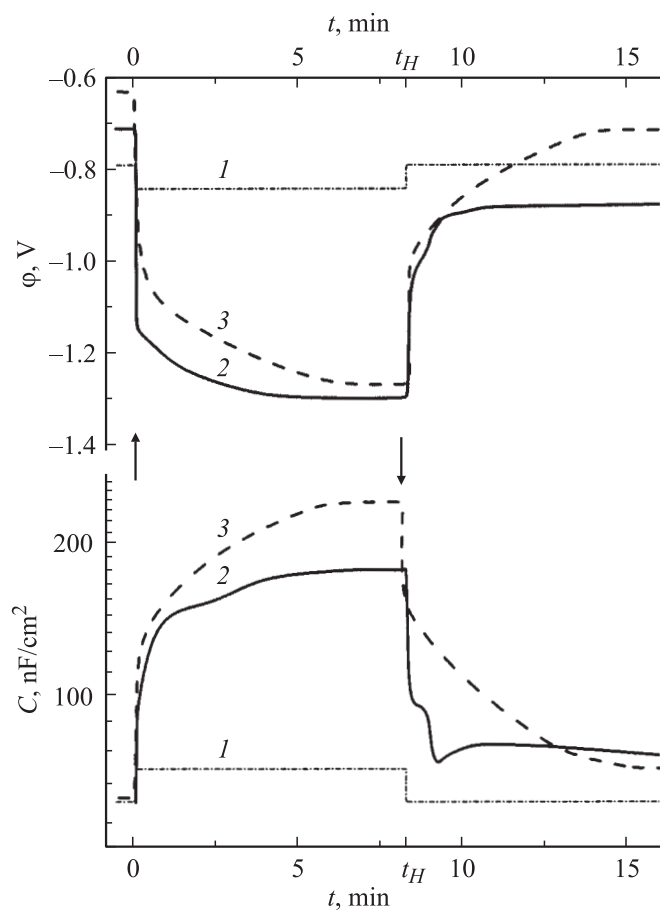


Рис. 2. Зависимости электродного потенциала φ и емкости C от времени для „выходной“ поверхности мембраны толщиной 0.3 mm из Ge p -типа при поляризации ее „входной“ поверхности в течение времени t_H при различных плотностях катодного тока i_C . 1 — в отсутствие выделения водорода ($i_C = 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$); 2 и 3 — при выделении водорода на „входной“ поверхности ($i_C = 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$); 2 — раствор Na_2SO_4 , 3 — раствор Na_2SO_4 с добавлением трилона-Б. \uparrow и \downarrow — моменты включения и выключения КП соответственно.

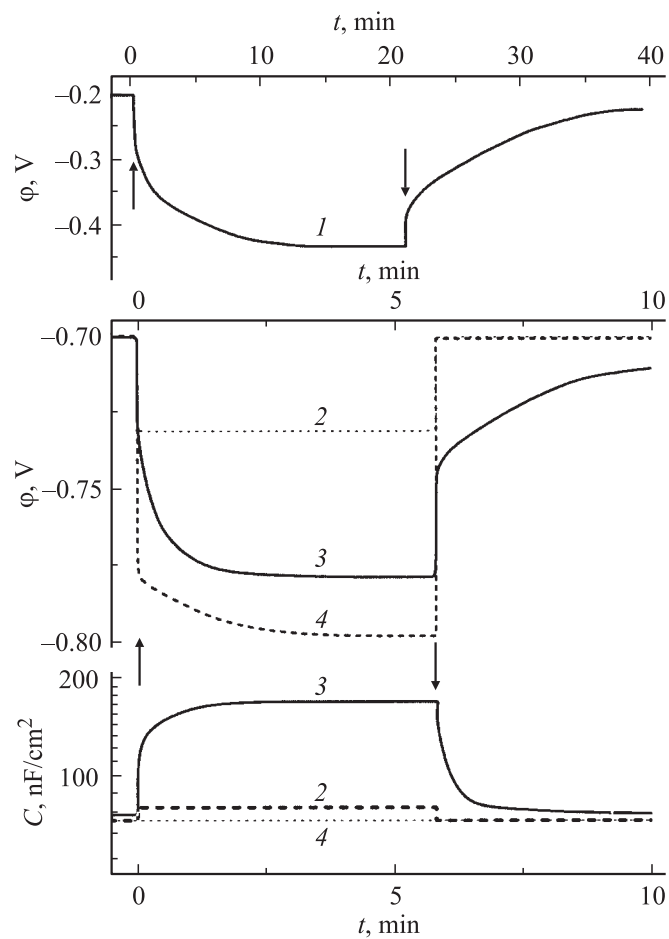


Рис. 3. Зависимости электродного потенциала ϕ и емкости C от времени для „выходной“ поверхности мембраны при катодной поляризации ее „входной“ поверхности. 1 — Ni (99.99%, толщина $50 \mu\text{m}$); 2–4 — Ge n -типа (толщина 0.3 mm); 2 — $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$, $i_c = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (отсутствие выделения водорода); 3 — $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$, $i_c = 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (выделение водорода); 4 — $\rho = 40 \Omega \cdot \text{cm}$, $i_c = 150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. \uparrow и \downarrow — моменты включения и выключения КП соответственно.

релаксации после выключения КП (см. рис. 2), которые отсутствовали для образцов n -типа (см. рис. 3).

Переходя к обсуждению полученных результатов, следует прежде всего отметить, что предлагаемая методика отражает процессы выделения водорода на „входной“ поверхности Ge-мембраны и его дальнейший перенос к противоположной („выходной“) поверхности через объем мембраны. Об этом свидетельствуют характерные изменения φ и C на „выходной“ поверхности мембраны, которые имеют место только при катодных токах, соответствующих потенциалу выделения водорода на „входной“ поверхности германиевой мембраны, а также зависимость времени достижения насыщения φ и C от толщины образца и типа его проводимости. Наблюдаемые зависимости кинетики нарастания и релаксации φ и C от типа проводимости германия, по нашему мнению, обусловлены различным зарядовым состоянием атомов водорода в решетке германия с разным типом проводимости [1]. Дополнительным свидетельством выделения водорода на поверхности Ge-мембраны с последующим его проникновением в объем германия могут служить опыты с добавлением в раствор Na_2SO_4 динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона-Б), создающей дипольный слой на границе раздела германий–электролит [5], ограничивающего проникновение водорода в объем германия. При этом существенно изменяется кинетика измеряемых характеристик в процессе КП в сторону ее затягивания, что проявляется на кривых как нарастания, так и спада измеряемых характеристик (см. рис. 2).

Важным является вопрос о том, в каком состоянии переносится водород в решетке германия и каков механизм этого переноса. На основании литературных данных, полученных как на Ge, так и на Si [1], можно предполагать, что в p -типе Ge водород в основном находится в виде ионов H^+ (протонов). При этом КП будет способствовать дрейфу ионов H^+ к „выходной“ поверхности мембраны, который, по-видимому, в случае p -Ge и является основным механизмом переноса водорода.

Иная ситуация имеет место в отношении поведения водорода в n -Ge. Согласно литературным данным [6], можно полагать, что водород в n -Ge будет находиться либо в состоянии H^- , либо в нейтральном состоянии в зависимости от положения уровня Ферми, т.е. от степени легирования германия. В последнем случае следует ожидать, что основным механизмом переноса водорода в германии будет его обычная диффузия. В пользу этого механизма свидетельствует

относительно плавное изменение измеренных для *n*-Ge на „выходной“ стороне мембраны характеристик (φ и C) как на участке их роста, так и спада (рис. 3). Близкая по форме кинетика наблюдается в случае металлических мембран, в нашем случае — никеля (кривая 1 на рис. 3), в которых преобладающим механизмом переноса водорода, согласно литературным данным [2,3], является диффузия. Для *n*-Ge, близкого к собственному ($\rho = 40 \Omega \cdot \text{cm}$), в котором преобладает нейтральная форма водорода, велика вероятность образования молекул H_2 [1], которые мало подвижны в решетке Ge. При этом вид $C(t)$ и $\varphi(t)$ зависимостей близок по форме к соответствующим зависимостям, наблюдаемых при катодных токах, не приводящих к выделению водорода (кривые 4 на рис. 3).

Следующая группа вопросов касается того, каким образом под действием водорода меняется состояние „выходной“ поверхности мембраны и посредством каких механизмов это изменение отражается на изменениях измеряемых величин φ и C . Для *p*-Ge в первую очередь можно ожидать изменений в ОПЗ, происходящих под влиянием ионов H^+ . Однако наиболее существенным, на наш взгляд, фактором, оказывающим влияние на состояние „выходной“ поверхности мембраны при ее достижении ионами водорода H^+ , является химическая модификация этой поверхности и приповерхностной области мембраны ионами H^+ и связанное с ней изменение зарядового состояния поверхности. Об этом свидетельствует существенное отличие в кинетике измеряемых характеристик для Ge *p*-типа от соответствующих характеристик *n*-Ge (рис. 2 и 3). Немонотонный характер релаксации измеряемых характеристик после выключения КП для мембран из *p*-Ge, а также значительное увеличение гистерезиса для прямого и обратного хода вольт-фарадных характеристик, по-видимому, является следствием неустойчивости возникающих новых химических образований и сложностью механизмов их релаксации. Высказанная точка зрения о роли химической модификации „выходной“ поверхности мембраны в изменении ее зарядового состояния подтверждается измерениями вольт-фарадных характеристик границы германий—электролит для „входной“ и „выходной“ поверхности мембраны после ее „наводораживания“. Наблюдаемый в этом случае рост емкости, по-видимому, отражает рост скорости поверхностной рекомбинации, отмеченный нами в работе [7], что может быть связано с изменением состава поверхности и образованием высокой степени ее неоднородности. При этом заряд, рассчитанный из вольт-фарадных характеристик, оказывается на „входной“ стороне мембраны больше

чем на „выходной“ поверхности мембраны. Это может свидетельствовать о том, что водород оказывает различное влияние на свойства поверхности и приповерхностной области германия в зависимости от того, происходит ли поступление водорода в приповерхностную область „извне“, т.е. со стороны электролита или „изнутри“, т.е. из объема германия в процессе переноса водорода через мембрану.

В заключение следует отметить, что оценка коэффициента диффузии D по кинетическим характеристикам $C(t)$ и $\varphi(t)$ дает значения, превышающие (на несколько порядков) значение D , полученные путем экстраполяции к комнатной температуре значений коэффициента диффузии, измеренного в газовой среде при температурах выше 800°C [8]. Это расхождение, особенно значительное для $p\text{-Ge}$, может быть обусловлено как существенной ролью дрейфа в механизме переноса водорода сквозь мембрану, так и с действием потенциальных барьеров (изгибов зон) на „входной“ и „выходной“ поверхностях мембраны. Отметим, что расхождение в значениях коэффициентов диффузии может быть также следствием „выталкивания“ водорода через „выходную“ поверхность мембраны в случае достижения концентрацией водорода в германии своего предела растворимости.

Список литературы

- [1] Pearton S.J., Corbett J.W., Stavola M. Hydrogen in Crystalline Semiconductors. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [2] Devanathan M.A.V., Stachurski Z. // Proc. Roy. Soc. (London). 1962. A270. P. 90.
- [3] Zakroczymski T. // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 2261.
- [4] Коноров П.П., Яфясов А.М. Физика поверхности полупроводниковых электродов. СПб: Изд-во СПбГУ, 2003, разделы 3.1, 3.2 и 6.5.
- [5] Яфясов А.М., Божевольнов В.Б., Зеленов А.Ю. // Электрофизика слоистых структур. Сер. 6. Материалы. 1988. В. 4. С. 42.
- [6] Van de Walle C.G., Denteneer P.J.H., Bar-Yam Y., Pantelides S.T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 10 791.
- [7] Коноров П.П., Родионов Н.В., Яфясов А.М. // Вестн. СПбГУ. 2006. Сер. 4. В. 4. С. 96.
- [8] Frank R.C., Thomas J.E. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 16. P. 144.