

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM

Kísérleti Fizikai Intézete; Általános és Fizikai

Kémiai Intézete

FELÜLETI RÉTEGEK KIALAKULÁSÁNAK VIZSGÁLATA $\text{Ge-H}_2\text{O}$
BINER RENDSZERBEN MEGSZAGGATOTT GALVANOSZTATIKUS
POLARIZÁCIÓS ÉS POTENCIOSZTATIKUS MÓDSZEREKKEL

DOKTORI DISSZERTÁCIÓ

Unyi Éva

SZEGED

1968



Diss. B 616



I. B e v e z e t é s

A félvezetők fizikájának és a félvezető eszközök technológiájának a fejlődése hívta fel a figyelmet a félvezető felületek tanulmányozásának fontosságára. Ezen - alig két évtizedre visszatekintő - vizsgálatok teremttették meg az elektrokémia új területét a félvezetők elektrokémiáját.

A kezdeti kutatások a félvezető-elektrolit határfelületre vonatkoztak, amelyekről A.W. COPELAND, O.D. BLACK és A.B. GARRETT [1] számolnak be részletesen. Az említett szerzők félvezető jellegű fénoxid porok és a fém felületeken elektrolit hatására kialakult oxid bevonatok összehasonlító vizsgálatát tűzték ki célul. A kialakult és vizsgált oxidok hiányos félvezető-fizikai ismeretei olyan újabb kérdéseket vetettek fel, amelyek a jelenségek értelmezését rendkívül nehézkessé és megbízhatatlanná tették. A félvezető elektródok módszeres tanulmányozása tulajdonképpen csak a Ge egykristály növesztés technológiájának kifejlesztésével indulhatott meg. A félvezető elektród-elektrolit határfelületre vonatkozó első rendszeres vizsgálatokat, amelyekben már figyelembe vették az elektród félvezető jellegét is, W.H. BRATTAIN és C.G.B. GARRETT [2] végezték. A tárgykörrel kapcsolatban, főleg Ge és Si felületeket illetően az elmúlt tizenöt év alatt mintegy négyszáz közlemény jelent meg; a legutóbbi időkben

azoban új félvezető anyagok is (pl. intermetallikus vegyületek, oxidok, szulfidok [3], [4], nitridek [5],) felkeltették a kutatók figyelmét.

A félvezető elektrolit határfelület vizsgálata a

- 1) félvezető - gáz
- 2) félvezető - fém
- 3) félvezető - félvezető
- 4) félvezető - vákuum

rendszerek tanulmányozásából fejlődött ki, illetőleg ezek eredményeire támaszkodik.

Az elmondottakon túlmenően a félvezető-elektrolit rendszerek rendszeres vizsgálata mind elméleti, mind gyakorlati szempontból rendkívül fontos, ugyanis:

- 1) Az elektrokémiai módszereket széles körben alkalmazzák a félvezető technológiában (pl. a félvezető eszközök felületének stabilizációjánál).
- 2) Az ilyen irányú vizsgálatok alkalmasak a töltés átmenet folyamatainak tanulmányozására, valamint a Ge-on az elektrolitok segítségével különböző felületi potenciál értékek állíthatók be, amelyből értékes információk nyerhetők a Ge felületének elektromos szerkezetére vonatkozóan.
- 3) Változtatva a félvezető elektród felületi rétegének összetételét, értékes ismereteket kaphatunk az elektród elektrokémiai sajátosságaira vonatkozóan.

A félvezető-elektrolit határfelületeken végbemenő elektrokémiai folyamatokat - attól függően, hogy azokban milyen töltéshordozók játszanak szerepet - vezetési sáv, illetve valencia sáv mechanizmusú folyamatoknak nevezzük [2]. A reakciókban résztvevő töltéshordozók koncentrációja a határrétegben kialakuló potenciálkülönbséggel együtt változik, és így meghatározza a lefolyó reakciók sebességét.

Általában igaz ugyanis, hogy a reakciók túlnyomóan a felületi Fermi -szinthez közelebb fekvő (vezetési, vagy valencia) sáv töltéshordozóinak közvetítésével mennek végbe. Ennek megfelelően n-típusú félvezetőknél, katódos reakció esetén a folyamat elektronok (vezetési sáv mechanizmus), anódos reakció esetén pedig defekt elektronok közvetítésével (valencia sáv mechanizmus) megy végbe.

A vizsgált rendszerben lejátszódó folyamatok következtében a kémiai potenciál megváltozik, ami pedig a fázishatárokon elektrosztatikus potenciálkülönbséget idéz elő, amely - a Poisson egyenlet szerint - a fázishatárokon töltésfelhalmozódással jár együtt. Ennek megfelelően a fémeknél felületi töltés alakul ki, míg a félvezetőknél az "indukált" töltések egy viszonylag vastag (Ge és Si esetén $\sim 10^{-4}$ cm) határrétegben u.n. tértöltési rétegben oszlanak meg. Következésképpen a félvezetőben kialakult elektromos tértöltési réteg egy viszonylag hig elektrolit viselkedésével állítható párhuzamba.

Az előbbiekben túlmenően is egész sor analógia áll fenn a félvezető és az elektrolitok között [6 - 9] , ennek következtében a félvezető-elektrolit határfelületre alkalmazhatjuk a $p-n$ átmenet modelljét. A hasonlóság ellenére, amely a matematikai tárgyalásmód azonosságában is megmutatkozik, a minőségi különbség abban van, hogy a félvezető-elektrolit határfelületek esetében a fázis-határon átfolyó áram kémiai átalakulást eredményez, ami jóval bonyolultabb körülményeket idéz elő, mint amilyenek az egyszerű $p-n$ átmenetnél állnak fenn.

A disszertációban a Ge-elektrolit határfelületen lejátszódó folyamatokkal foglalkozunk, amelyek egy későbbi vizsgálatsorozat első lépéseit jelentik.

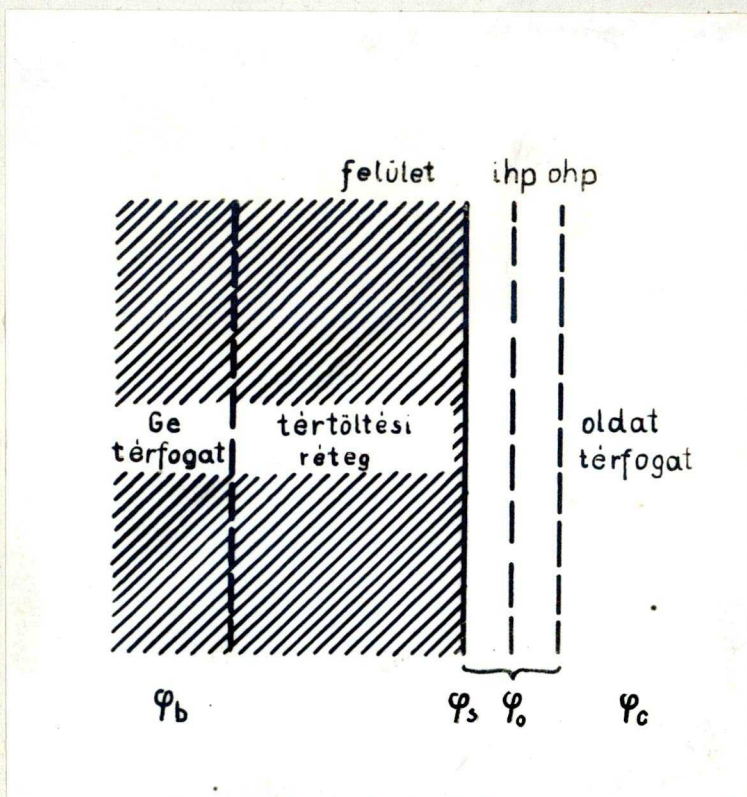
A disszertáció felépítése a következő:

A II. fejezetben áttekintjük a tárgykörrel kapcsolatos legfontosabb elméleteket. A III. fejezetben a vizsgálatokhoz használt módszerek rövid leírása található. Az eddigi kísérleti vizsgálatokat és az azokra vonatkozó észrevételeinket a IV. V. fejezetben ismertetjük. A VI. fejezetben az eredmények diszkussziójával foglalkozunk.

II. Elméleti összefoglalás

II.1. A félvezető-elektrolit határterületen végbemenő folyamatok vizsgálata

A Ge- elektrolit határfelület modellje, miként azt P.J. BODDY [10] levezette, látható az 1. ábrán.



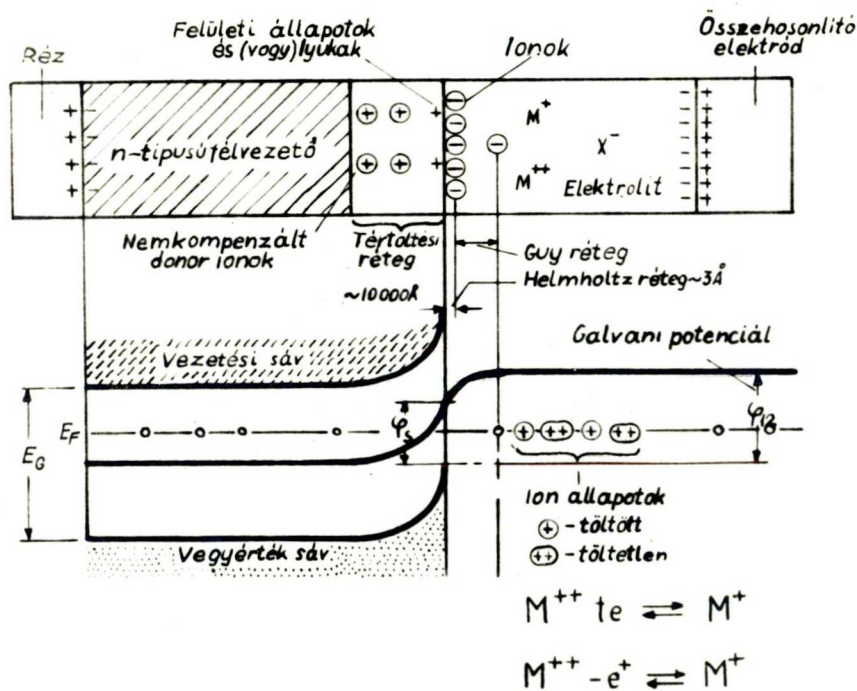
1. ábra

Az ábrán a függőleges vonalak a határfelületeket jelzik. A belső Helmholtz síkot i.h.p.-vel, a külső Helmholtz síkot o.h.p.-vel jelöljük. A belső potenciál különbség három tartományban alakul ki:

1. A félvezető tértöltési rétegében
2. Helmholtz rétegben
3. Oldatban.

Tekintsünk egy elektrokémiai cellát félvezető elektróddal. A cella a következő részekből áll:

fém "a"	félvezető	elektrolit	összehasonlító elektród	fém "a"
---------	-----------	------------	-------------------------	---------



A rendszer belső felületein kialakuló potenciál különbségek összege az elektródpotenciál. A Galvani-potenciál pedig a két fázis belső potenciáljának a különbsége.

Nézzük meg a Galvani-potenciál keletkezését a félvezető-elektrolit határfelületen. Tételezzük fel a félvezető-elektrodon a következő reakciót:



vagyis A^{2-} elektronját átadja a félvezetőnek az elektródon és lesz A^- . Ha a "töltetlen" félvezető elektród érintkezésbe kerül A^{2-} és A^- ionokat tartalmazó elektrolittal, az ionok és a félvezető között megkezdődik az elektron átmenet. Ez addig tart, míg a rendszer egyensúlyba nem kerül. Az elektron átmenet következtében mindkét fázison (ellentétes előjeli) töltések keletkeznek, melyek potenciál különbséget okoznak.

Vizsgáljuk meg a Galvani-potenciál és az elektród-potenciál milyen összefüggésben van a félvezető és az elektrolit tulajdonságaival. [11]. A Galvani-potenciál kiszámítása céljából írjuk fel az egyensúly feltételét a (II.1.) reakcióra:

$$\bar{\mu}_{A^{2-}} = \bar{\mu}_{A^-} + \bar{\mu}_n \quad (II.2.)$$

ahol:

$\bar{\mu}_{A^{2-}}$ és $\bar{\mu}_{A^-}$ az A^{2-} és A^- ionok elektrokémiai potenciáljai,

$\bar{\mu}_n$ a félvezetőben az elektronok elektrokémiai potenciálja.

Válasszuk külön az elektrokémiai potenciálokból a kémiai potenciálokat (μ) és az elektrosztatikus potenciált (φ), akkor:

$$\mu_{A^{2-}} - 2F\varphi_c = \mu_{A^-} - F\varphi_c + \mu_n - F\varphi_b \quad (II.3.)$$

ahol:

$\mu_{A^{2-}}$ és μ_{A^-} az A^{2-} és A^- ionok kémiai potenciáljai
 φ_c és φ_b elektrosztatikus potenciál az oldatban, ill. a félvezető mélyében,

F = Faraday-féle szám.

A Galváni-potenciál a félvezető-elektrolit határfelületen

$\varphi_{12} = \varphi_c - \varphi_b$ a (II.3.) egyenletből kiszámítható:

$$F\varphi_{12} = \mu_{A^{2-}} - \mu_{A^-} - \mu_n \quad (II.4.)$$

(II.4.) egyenletből látható, hogy a Galváni-potenciál a félvezetőben lévő elektronok kémiai potenciáljától (μ_n) függ.

Az elektródpotenciált φ_{ac} és φ_{ca} potenciál különbségekből számíthatjuk ki.

φ_{ac} jelenti a "a" fém-félvezető-elektrolit körben fellépő potenciál különbséget.

φ_{ca} az elektrolit- összehasonlító elektród - "a" fém körben lévő potenciál különbséget.

A φ_{ac} kiszámításánál felhasználjuk azt, hogy termodinamikai egyensúly esetén, a "a" fémbe lévő elektronok elektrokémiai potenciálja ($\bar{\mu}_a$) egyenlő a félvezetőben lévő elektronok elektrokémiai potenciáljával. ($\bar{\mu}_n$) Így felírhatjuk a (II.2.) egyenlet alapján, hogy:

$$\bar{\mu}_{A^{2-}} = \bar{\mu}_{A^-} + \bar{\mu}_a \quad (\text{II. 5.})$$

A (II.3.) egyenlet alapján pedig

$$\mu_{A^{2-}} - 2F\varphi_c = \mu_{A^-} - F\varphi_c + \mu_a - F\varphi_a \quad (\text{II. 6.})$$

ahol φ_a "a" fémbe lévő potenciál.

Az elektródpotenciál φ -t a következő egyenlet írja le.

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_{ac} + \varphi_{ca} = \varphi_c - \varphi_a - \varphi_{ca} = \\ &= \frac{1}{F} (\mu_{A^{2-}} - \mu_{A^-} - \mu_a) + \varphi_{ca} = \frac{1}{F} (\mu_{A^{2-}} - \mu_{A^-}) + K \quad (\text{II. 7.}) \end{aligned}$$

ahol $K = -\frac{1}{F} \mu_a + \varphi_{ca}$ független a félvezető tulajdonságaitól.

Tehát az elektródpotenciál függ az elektrolitban lévő A^{2-} és A^- ionok kémiai potenciáljától, de független a félvezető elektronjainak kémiai potenciáljától.

A (II.4.) egyenletet felhasználva a (II.7.) a következő alakban írható:

$$F\varphi = F\varphi_{12} + \mu_n + K \quad (\text{II.8.})$$

A félvezető elektronjainak kémiai potenciálja az E_F Fermi energia kifejezés felhasználásával:

$$\begin{aligned} \mu_n &= -kTN \ln \left(\frac{N_c}{n_i} \frac{n_i}{n_0} \right) + NE_c = \\ &= -kTN \ln \Lambda + K \end{aligned} \quad (\text{II.9.})$$

ahol

k = Boltzmann-féle állandó

T = abszolút hőmérséklet

N = Avogadro-féle szám

N_c = elektronok állapotsűrűsége energia és térfogat egységeként

n_i = intrinszc töltéshordozó koncentráció

n_0 = egyensúlyi töltéshordozó koncentráció a térfogatban

E_c = vezetési sáv alsó részéhez tartozó energia

$$\Lambda = \frac{n_i}{n_0}$$

/ A kémiában a kémiai potenciált 1 mólra vonatkoztatják, míg szilárd test fizikában egy részecskére./

A (II.8.) egyenletet osztva a Faraday-féle számmal

$$\varphi = \varphi_{12} - (kT/e) \ln \Lambda + K' \quad (\text{II.10.})$$

ahol

e = (elektron töltés), elemi töltés

K' = független a félvezető elektronjainak kémiai potenciáljától.

II.1. egyensúlyi reakcióban a félvezető inert elektródként tekinthető. Hasonló eredményeket kaphatunk olyan egyensúlyi reakciókban is, ahol a kialakult potenciál az elektród anyagától függ. A Ge-H₂O között beálló egyensúlyokról részletes áttekintést ad a [12], [13], [14] irodalom.

II.2. A Ge - H₂O biner rendszer potenciál/pH egyensúlyi diagramja.

Annak érdekében, hogy a kiválasztott rendszereknél a várható tulajdonságokról, a kialakult rétegekről átfogó képet kapjunk, célszerű megvizsgálni ezen rendszerek termodinamikai adatok alapján megszerkeszthető potenciál/pH egyensúlyi diagramjait.

A diagramok szerkesztésénél figyelembe vett reakciók felírásánál a következő konvenciót követtük [15].

Bármely reakció, amelynek során A anyag átalakul B anyaggá felírható olyan alakban, hogy az egyenletben az A és B anyagon kívül csak vízmolekulák, hidrogénionok és elektronok szerepelnek.

Az így felírt egyenletek általános alakja, ha a jeleket baloldalra csoportosítjuk:

$$aA + bB + cH_2O + mH^+ + ne^- = 0 \quad (II.11.)$$

Összegezve:

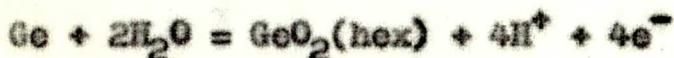
$$\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} M_{\gamma} + ne^- = 0 \quad (II.12.)$$

ahol: M_{γ} = a reakcióban résztvevő komponensek

ν_{γ} = a komponensek molszáma

e^- = elektronok

Pl.



Az egyensúlyi potenciál és az egyensúlyi állandók kiszámításához elektrokémiai reakcióról lévén szó, a következő feltételből kell kiindulni:

$$-\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma} + 23060n \varepsilon = 0 \quad (II.13.)$$

A II.13. egyenletben a kémiai potenciálok kalória/g mól értékekben, az elektródpotenciál voltban van kifejezve. Egy γ komponens μ_{γ} kémiai potenciálja, μ_{γ}° standard kémiai potenciálja, valamint aktivitása és fugacitása között a következő összefüggés áll fenn, ha az aktivitást és a fugacitást közösen γ -val jelöljük

$$\mu_{\gamma} = \mu_{\gamma}^{\circ} + RT \ln a_{\gamma} \quad (II.14.)$$

Ennek bevezetésével a II.13. egyenlet a következőképpen is felírható:

$$RT \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \ln a_{\gamma} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ} + 23060 n \epsilon \quad (\text{II.15.})$$

Ha a hőmérséklet $T = 298,15^{\circ}\text{K}$ (vagyis $t = 25^{\circ}\text{C}$), a II.15. egyenlet átalakítható ($R = 1,987$ cal/fok):

$$592,5 \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \ln a_{\gamma} = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ} + 23060 n \epsilon \quad (\text{II.16.})$$

Tizes alapú logaritmusra áttérve és figyelembe véve, hogy

$$\ln a_{\gamma} = 2,3026 \lg a_{\gamma} \quad (\text{II.17.})$$

a következő egyenletet kapjuk:

$$1363 \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \lg a_{\gamma} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ} + 23060 n \epsilon \quad (\text{II.18.})$$

vagy

$$\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \lg a_{\gamma} = \frac{- \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ}}{1363} + \frac{n \epsilon}{0,0591} \quad (\text{II.19.})$$

illetve

$$\frac{0,0591}{n} \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \lg a_{\gamma} = \frac{\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ}}{23060 n} + \epsilon \quad (\text{II.20.})$$

Az utóbbi két egyenletet a következő alakban is felírhatjuk:

$$\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \lg a_{\gamma} = \lg K + \frac{n \epsilon}{0,0591} \quad (\text{II.21.})$$

és

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \lg a_{\gamma} \quad (\text{II.22.})$$

amelyekben $\lg K$ és ε° értékei a reakcióban résztvevő anyagok standard kémiai potenciáljainak segítségével a következő kifejezésekkel adhatók meg:

$$\lg K = - \frac{\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ}}{1363} \quad (\text{II.23.})$$

$$\varepsilon^{\circ} = \frac{\sum_{\gamma} \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ}}{23060n} \quad (\text{II.24.})$$

A II.21 és II.23. egyenletekben szereplő K egyensúlyi állandó az oxidáció nélkül lezajtszódó reakciónál ($n=0$) megfelelő homogén rendszereknél a Guldberg-Ostwald állandónak, szilárd-/oldat típusú heterogén rendszereknél a Henry-féle állandónak. A II.22. és II.24. egyenletekben szereplő ε° a kérdéses reakció standard egyensúlyi potenciálja.

Az előbbieket alapján megvizsgálva a II.11. általános egyenletet, látható, hogy a II.21. és II.22. egyensúlyi feltételek lineáris összefüggésre utalnak az A. és B. reakciókomponensek aktivitásának, vagy fugacitásának logaritmusára, a p_H és ε egyensúlyi potenciál között:

$$a \lg a_A + b \lg a_B = \lg K + m p_H + \frac{n \varepsilon}{0,0591} \quad (\text{II.25.})$$

vagy

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,0591}{n} m p_H - \frac{0,0591}{n} [a \lg a_A + b \lg a_B] \quad (\text{II.26.})$$

Az előbbi egyenletekben szereplő K egyensúlyi állandó és ε^0 standard elektródpotenciál értékeit a II.11. általános egyenletet véve alapul a következőképpen számolhatjuk ki:

$$\lg K = - \frac{a \mu_A^0 + b \mu_B^0 + c \mu_{H_2O}^0 + m \mu_{H^+}^0}{1363} \quad (\text{II.27.})$$

és

$$\varepsilon^0 = \frac{a \mu_A^0 + b \mu_B^0 + c \mu_{H_2O}^0 + m \mu_{H^+}^0}{23060 n} \quad (\text{II.28.})$$

ezen általános egyenletek alapján bármely kémiai, vagy elektrokémiai reakció egyensúlyi feltételei kiszámíthatók 25°C -ra vonatkoztatva, a reakcióban szereplő anyagok, standard kémiai potenciáljainak ismeretében. Olyan reakcióknál, melyekben elektronok nem szerepelnek, vagyis amelyeknél $n=0$, a II.25. egyenlet a következő, egyszerűbb alakban írható fel.

$$\lg a_A + b \lg a_B = \lg K + m_{PH} \quad (\text{II.29.})$$

Olyan reakcióknál, melyeknél hidrogén ionok sem vesznek részt, vagyis amelyeknél az m együttható is zéró, a II.29. tovább egyszerűsíthető:

$$a \lg a_A + b \lg a_B = \lg K \quad (\text{II.30.})$$

A II.29. és II.30. egyenletek vizes oldatokban lejátszódó folyamatok egyensúlyaira érvényesek, s alkalmazhatók elektrolytes disszociáció, gőznyomás, oldhatósági szorzat, gázok oldhatóságának vizsgálata esetében is.

Szilárd/oldat típusú heterogén egyensúlyoknál, ahol A és B komponensek közül az egyik oldatban, a másik szilárd fázisban van jelen, mint pl. oxidok, hidroxidok, szulfidok oldódása esetén, a II.29. egyenlet a következő alakban írható fel:

$$a \lg a_A = \lg K + m_{\text{PH}} \quad (\text{II.31.})$$

vagy

$$b \lg a_B = \lg K + m_{\text{PH}} \quad (\text{II.32.})$$

aszerint, hogy A vagy B alak van jelen az oldatban. A reakció a következő formában írható fel:

- 1.) mind az a mind az m együttható pozitív. Ebben az esetben A képviseli az anyag bázikusabb alakját,
- 2.) az oldott anyag sztöchiometriai együtthatójának abszolút értéke: 1, vagyis $a = +1$, ha A van jelen az oldatban, vagy $b = -1$, ha B van jelen az oldatban. Ekkor:

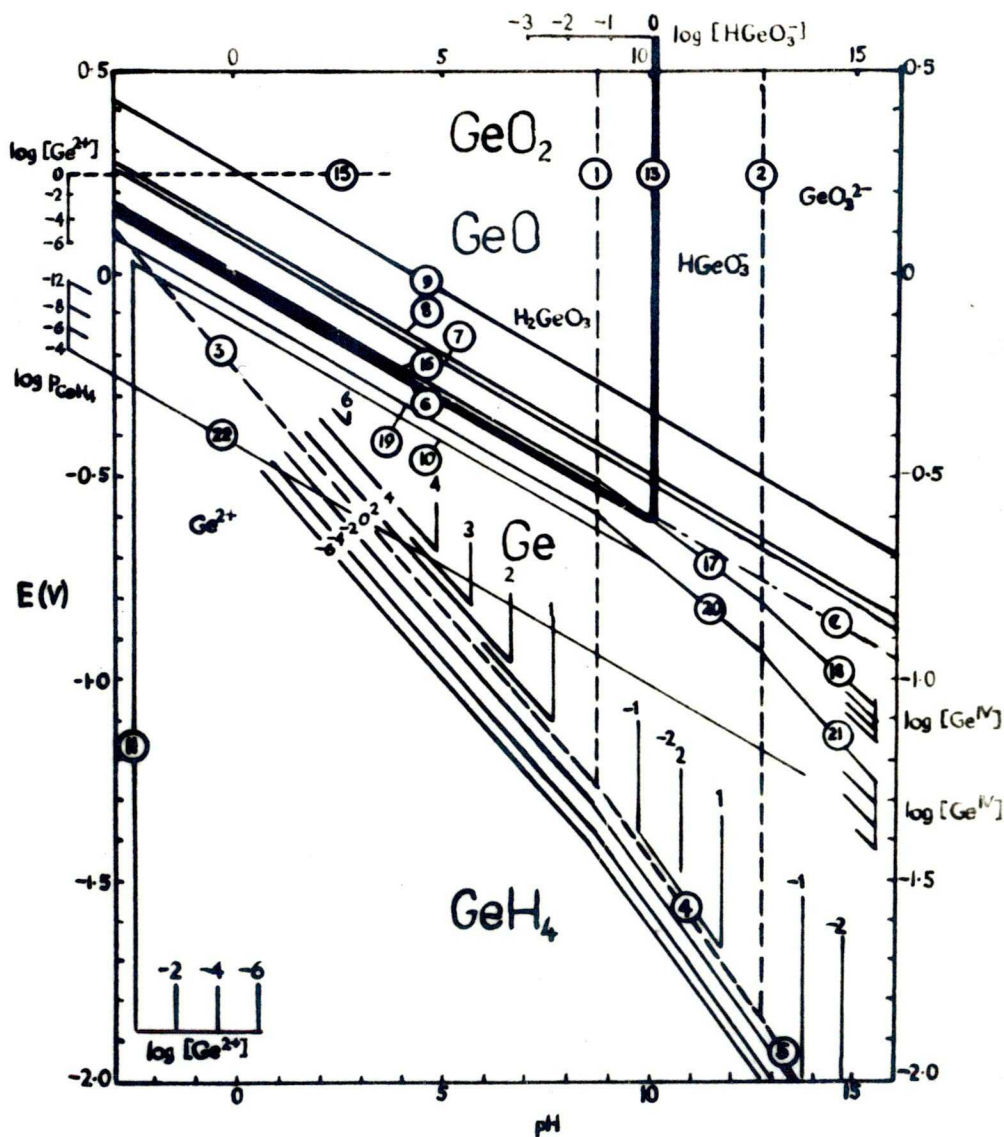
$$\lg a_A = \lg K + m_{\text{PH}}$$

vagy

$$\lg a_B = - \lg K - m_{\text{PH}}$$

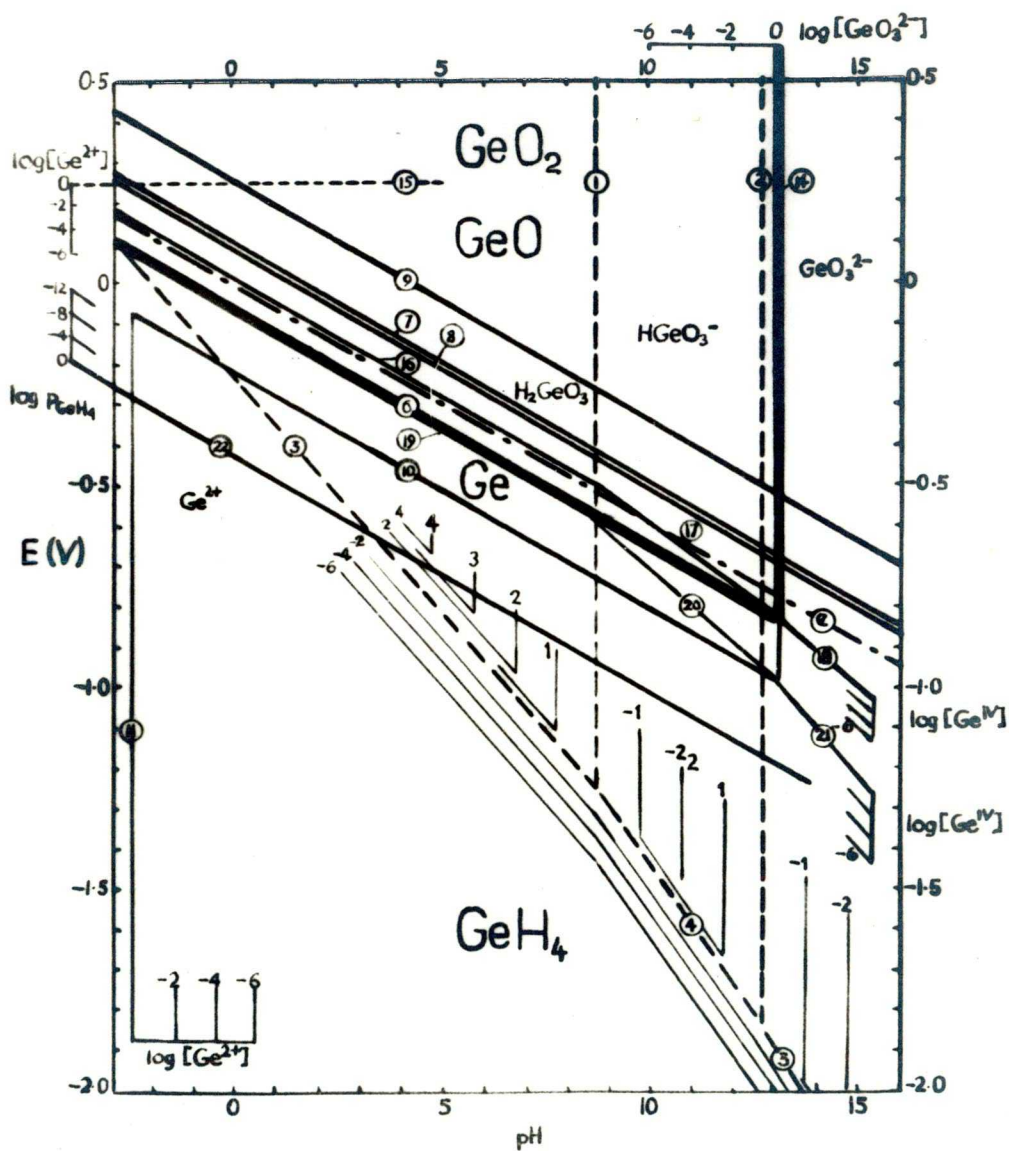
Az előbbieken ismertetett általános egyenletek felhasználásával történt a $\text{Ge-H}_2\text{O}$ biner rendszer potenciál- p_{H} egyensúlyi diagramjainak szerkesztése.

A dolgozatban ismertetett potenciál/ p_{H} egyensúlyi diagramok 25°C -on érvényesek. A potenciálokat mindvégig voltban, normál hidrogénelektrodra vonatkoztatva adjuk meg.



3. ábra

Potenciál/pH egyensúlyi diagram Ge-H₂O rendszerben 25°C-on hexagonális GeO₂-ra és GeO(barna)-ra.



4. ábra

Potenciál/ pH egyensúlyi diagram Ge-H₂O rendszerben. 25°C-on tetragonális GeO_2 -ra és GeO (barna)-ra.

A diagramban a különböző egyenesek egy-egy reverzibilis átalakulás egyensúlyára utalnak. Azon folyamatok egyensúlyai, amelyekben töltésátmenet nem szerepel, a potenciál-tengellyel párhuzamos - potenciáltól független - egyenesként, amelyekben proton nem szerepel, a pH tengellyel párhuzamos - pH-tól független - egyenesként ábrázolhatók. Azokat az átalakulásokat, amelyekben mind proton, mind elektron szerepet játszik, különböző meredekségű egyenesek ábrázolják. Ezen potenciáltól és pH-tól függő átalakulások egyensúlyát jelző egyenesek meredeksége a reakcióban résztvevő protonok és elektronok számától függ. Az egyenesek által körülhatárolt felületek a germánium, valamint ionjai és vegyületei termodinamikai stabilitására jellemző tartományokat jelentik. A diagramon a szilárd fázis és a vizes oldat közötti egyensúlyok esetén a 10^{-6} mól/liter értékét tekintjük konvencionálisan a szilárd fázis - félvezető, vagy szilárd korróziótermék - termodinamikai stabilitásának határául[15].

A 3. és 4. ábrán bekarikázott számok a következő reakciókra utalnak:

a.) Homogén reakciók:

Oxidáció nélkül:

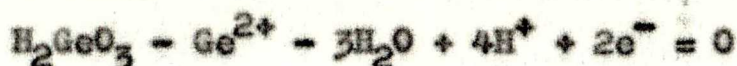


$$\log \frac{[\text{H}_2\text{GeO}_3]}{[\text{HGeO}_3^-]} = 8,72 - \text{pH} \quad (1)$$



$$\log \frac{[\text{HGeO}_3^-]}{[\text{GeO}_3^{2-}]} = 12,70 - \text{pH} \quad (2)$$

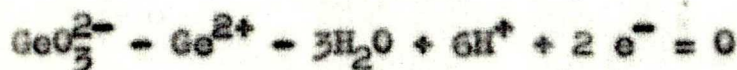
Oxidációval:



$$E = -0,223 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{[\text{H}_2\text{GeO}_3]}{[\text{Ge}^{2+}]} \quad (3)$$



$$E = + 0,035 - 0,1477 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{[\text{HGeO}_3^-]}{[\text{Ge}^{2+}]} \quad (4)$$



$$E = + 0,410 - 0,1773 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{[\text{GeO}_3^{2-}]}{[\text{Ge}^{2+}]} \quad (5)$$

b.) Két szilárd fázist tartalmazó heterogén reakciók.

Oxidációval:



$$E = -0,009 - 0,0591 \text{ pH} \quad (6)$$



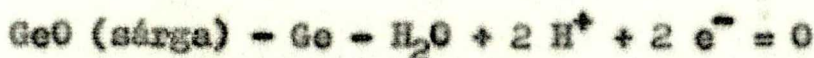
$$E = - 0,057 - 0,0591 \text{ pH}$$



$$E = + 0,089 - 0,0591 \text{ pH} \quad (7)$$



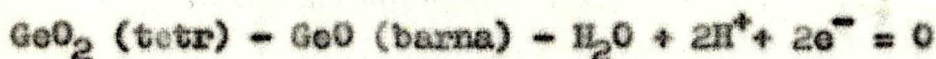
$$E = + 0,1000 - 0,0591 \text{ pH} \quad (8)$$



$$E = + 0,256 - 0,0591 \text{ pH} \quad (9)$$



$$E = -0,117 - 0,0591 \text{ pH} \quad (10)$$



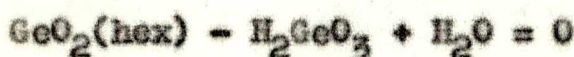
$$E = -0,215 - 0,0591 \text{ pH}$$

c.) Egy szilárd fázist tartalmazó heterogén reakciók.

Oxidáció nélkül:



$$\log [\text{Ge}^{2+}] = -4,99 - 2\text{pH} \quad (11)$$



$$\log [\text{H}_2\text{GeO}_3] = -1,39 \quad (12)$$



$$\log [\text{H}_2\text{GeO}_3] = -4,7$$



$$\log [\text{H GeO}_3^-] = -10,1 + \text{pH} \quad (13)$$

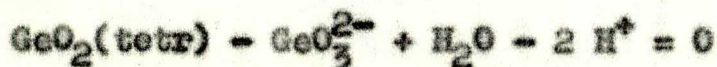


$$\log [\text{H GeO}_3^-] = -13,4 + \text{pH}$$



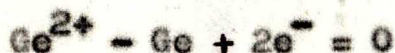
$$(14)$$

$$\log [\text{GeO}_3^{2-}] = -22,8 + 2\text{pH}$$



$$\log [\text{GeO}_3^{2-}] = -26,1 + 2\text{pH}$$

Oxidációval:



$$E = 0,247 + 0,0295 \log [\text{Ge}^{2+}] \quad (15)$$



$$(16)$$

$$E = 0,012 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log [\text{H}_2\text{GeO}_3]$$



$$(17)$$

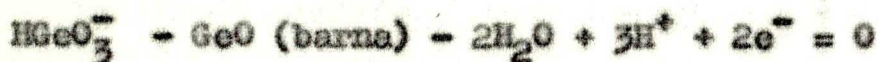
$$E = 0,141 - 0,0738 \text{ pH} + 0,0148 \log [\text{HGeO}_3^-]$$



$$E = 0,328 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0148 \log [\text{GeO}_3^{2-}] \quad (18)$$



$$E = -0,076 - 0,0591 \quad (19)$$



$$E = 0,182 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \log [\text{HGeO}_3^-] \quad (20)$$



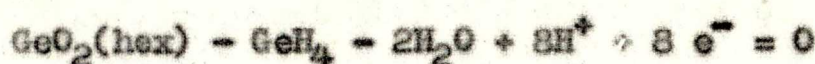
$$E = 0,557 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \log [\text{GeO}_3^{2-}] \quad (21)$$

d.) Gázt tartalmazó heterogén reakciók:

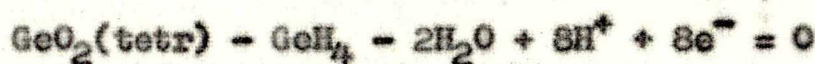
Gáz-szilárd:



$$E = -0,422 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0148 \log P_{\text{GeH}_4} \quad (22)$$

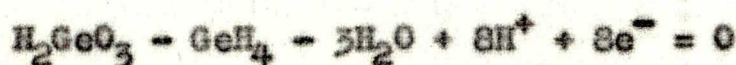


$$E = -0,216 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0074 \log P_{\text{GeH}_4} \quad (23)$$

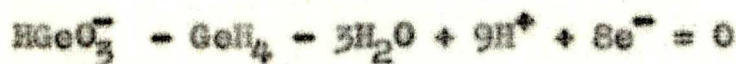


$$E = -0,240 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0074 \log P_{\text{GeH}_4}$$

Gáz-oldat:



$$E = -0,205 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0074 \log \frac{[\text{H}_2\text{GeO}_3]}{P_{\text{GeH}_4}} \quad (24)$$



$$E = -0,141 - 0,0665 \text{ pH} + 0,0074 \log \frac{[\text{HGeO}_3^-]}{P_{\text{GeH}_4}} \quad (25)$$



$$E = -0,047 - 0,0739 \text{ pH} + 0,0074 \log \frac{[\text{GeO}_3^{2-}]}{P_{\text{GeH}_4}} \quad (26)$$

A víz stabilitásának alsó határa:



$$E = 0,000 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log P_{\text{H}_2}$$

A diagramok csak komplex képző anyagok távollétében érvényesek, így kloridok [16], fluoridok [17], szulfidok [18],

tartarátok [19], oxalátok [20] és polialkoholok [21] nem lehetnek jelen a rendszerben. A nehéz fém kationok, amelyek oldhatatlan germanátokat adnak [22], [23], [24] szintén nem lehetnek jelen.

A diagramok legpontosabb részei a következők:

- a.) a disszociálatlan germániumsav és annak egyszeresen és kétszeresen ionizált anionjai közötti egyensúlyok 1-es, ill. 2-es vonalak, amelyeket P.J. ANTIKAIHN [25] és W. FUGH [26] határoztak meg.
- b.) 10-es vonal, amely a $\text{GeO}_2(\text{hex})/\text{GeO}(\text{barna})$ átalakulásnak felel meg, melyet W.L. JOLLY és W.M. LATIMER [27] potenciálmérései alapján nyertek.

A diagramok további részeit fenntartással kell elfogadnunk, míg pontosabb termodinamikai adatok nem lesznek a szóbanforgó vegyületekről.

II.3. A Germánium stabilitása.

Az elemi Ge termodinamikailag instabilis a víz jelenlétében, mivel a két anyagnak nincs közös tartománya. A Ge tartomány felső határát a 6, 17, 18 vonalak adják meg, amelyek felett az elem 4 elektronos oxidációt szenved el és GeO_2 -ot és ennek oldási termékét H_2GeO_3 -at, HGeO_3^- és GeO_3^{2-} -ot ad. Az elem képes metastabilis létezésre is, egészen a 8, 9 vonalak által képviselt potenciálokig, ahol 2 elektronos oxidációt szenved el GeO -dá (barna, vagy sárga módosulatba.) B. LOVRECK

és J.O'M. BOCKRIS elektródpotenciál mérései szerint [12] a 8-as vonallal jelölt egyensúly a potenciál meghatározó folyamat a Ge felületén alacsony pH tartományban. Erős redukáló hatás a Ge-nak a hidridjét adja GeH_4 formájában (14.22 vonal). Az immunitási tartománya Ge-nak a 16; 17; 18. és 22 vonalak által határolt. Az anódos és katódos korrózió tartomány az immunitási tartomány felett, illetve alatt található. A passzivációs tartomány meghatározása nehéz, mivel a GeO_2 -ok könnyen oldódnak, ugyanakkor kedvező kinetikai körülmények között védő réteget képeznek [13].

II. 4. Alapvető elektród-folyamatok az elektrokémiai korróziónál félvezető elektródok esetén.

A korróziós reakció-folyamat két, egymástól térbelileg elválasztott részfolyamatból tevődik össze. Az elektrokémiai korróziós reakcióban stacionárius állapotban egy anódos és katódos részfolyamat sebessége egymással egyenlő, így a rendszerben bármely változás, amely megváltoztatja az egyik részfolyamat sebességét, szükségképpen megváltoztatja (növeli, vagy csökkenti) a másik részfolyamat sebességét is.

$$i_a = -i_k = i_{\text{korr}} \quad (II.33.)$$

ahol i_a és i_k anódos és katódos áramsűrűség.

A félvezetők korróziós folyamatai [28] a fémekhez hasonlóak abban, hogy szabad töltéshordozók segítségével játszódnak le, ezen túlmenően azonban figyelembe kell venni a rekombinációs folyamatokat, és a szabad töltéshordozók generációját.

Példaként tekintsük a Ge oldódását: az anódos reakciót leírhatjuk a következőképpen:



Egyidejűleg a katódos reakció is játszódik a vezetési és a valencia sávon keresztül (általános esetben). Határ-esetben a katódos folyamat csak szabad elektronok, vagy csak lyukak révén folyik le.

A korrózió folyamata tehát:



vagy



Az első esetben (II.35.) a reakció minakét fajta töltéshordozó révén játszódik le, a 2. esetben (II.36.) a reakciótermékként szabad töltéshordozók képződnek. A katódos reakció a valencia elektronok részvételével folyik le, és ilyen módon "táplálja" az anódos folyamatot lyukakkal. Ezért n-típusú félvezetőn lejátszódó anódos folyamat sebessége függ a reakció injekciós koefficiensétől.

Általános esetben:

$$i_a = i_p \cdot a' \quad (\text{II.37.})$$

$$i_{ps} = -i_k \cdot \gamma + i_p^{(\text{határ})} \quad (\text{II.38.})$$

ahol γ = a valencia elektronok száma a katódos áramban,

α' = az áram növelésének koefficiense a Ge anódos oldódásánál, i_{ps} = lyukáram a felületen.

α' és γ értékeinek viszonyától függően a folyamatot különböző tényezők determinálják:

Ha a.) $\gamma = 0$, a katódos folyamatban csak elektronok vesznek részt. Akkor $i_a = i_{korr} = i_p^{hat.} \cdot \alpha'$, vagyis a korróziós sebességet a lyukak határárama szabja meg.

b.) $\gamma < \frac{1}{\alpha'}$, a korrózió árama:

$$i_{korr} = \frac{i_p^{hat.}}{\frac{1}{\alpha'} - \gamma} \quad \text{mint a.)}$$

de a folyamatot a töltések felület felé való áramlása irányítja.

c.) $\gamma = \frac{1}{\alpha'}$, a lyukak felületi koncentrációja itt egyensúly jellegű, és $i_{ps} = 0$

d.) $\gamma > \frac{1}{\alpha'}$

Az oxidok redukciójakor képződött lyukak száma nagyobb, mint az anódos folyamatban felhasznált lyukak száma. Az elektród felületétől a Ge belseje felé ("térfogatba") folyik a felesleges lyukáram és egyenlő a szabad elektronok áramával.

$$i_{ps} = i_{korr} \left(\gamma - \frac{1}{\alpha'} \right) \quad (11.39.)$$

Ezek a nem egyensúlyi töltéshordozók rekombinálnak a kvázi neutrális tartományban. Következésképpen a félvezetők korróziójakor elektron és lyukpárok képződnek. A különbség a (II.38.) és (II.39.) egyenletekkel leírható folyamatok között abban áll, hogy az első esetben az egyensúlyi töltéshordozók csak a felületen, míg a második esetben a félvezető belsőjében képződnek.

1.) Katódos folyamat

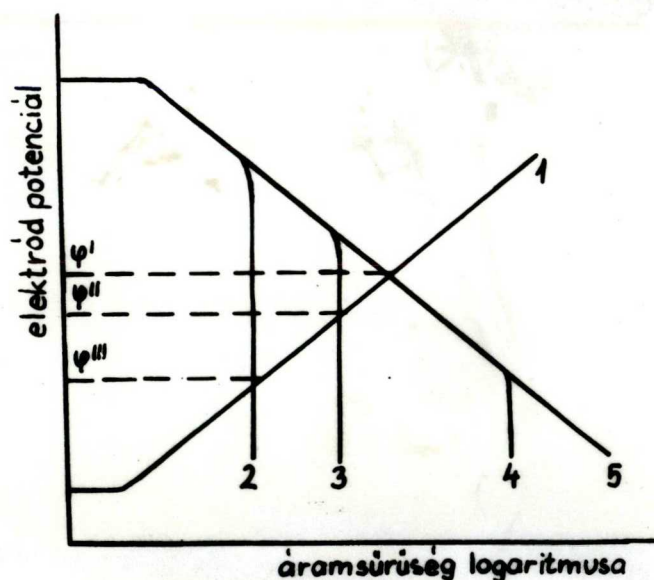
2.) Anódos folyamat

$r = 0$ esetén

3.) $r < \frac{1}{\alpha'}$

4.) $r > \frac{1}{\alpha'}$

5.) $r = \frac{1}{\alpha'}$



5. ábra

III. Az alkalmazott vizsgálati módszerek.

A félvezető - elektrolit határfelületek fizikai és elektrokémiai vizsgálata sokban hozzájárult a félvezető felületek fizikai tulajdonságainak megismeréséhez. A vizsgálatok a félvezető tértöltési rétegének, a felület energetikai állapotainak, valamint a félvezető és az elektrolit kölcsönhatása révén kialakuló köztes rétegek jellemzőinek meghatározását célozzák. E cél elérése érdekében több mérési eljárást dolgoztak ki, amelyek főleg egy-egy paraméter pontos meghatározására alkalmasak, - több paraméter egyidejű mérésére célszerű a módszereket kombinálni.

A potenciál/pH egyensúlyi diagramok termodinamikai alapot nyújtanak a $\text{Ge} - \text{H}_2\text{O}$ rendszerben lejátszódó folyamatok értelmezéséhez.

A $\text{Ge} -$ elektrolit határfelületekre alkalmaztuk: megszagatott galvanosztatisz polarizációs módszert, potenciosztatisz módszert, megszagatott galvanosztatisz módszert kombinálva a mozgó fényfolt módszerrel.

III. 5. Megszaggatott galvanosztatisz polarizációs módszer.

A megszagatott galvanosztatisz polarizációt K. NAGEL, E. LANGE és R. GÖHR [29,30,31] alkalmazták először a különböző fém- viz biner rendszerekkel kapcsolatban, a módszer elméleti alapjait Lange és R. GÖHR [32] tárgyalta részletesen.

A vizsgálandó fémből, vagy félvezetéből készült elektródot olyan összetételű elektrolit oldatba merítjük, amelynek a kérdéses fémrel, vagy félvezetővel való kölcsönhatását vizsgálni kívánjuk. Egy indifferens ellenelektród alkalmazásával elektrolizist hajtunk végre galvanosztát által szabályozott elektrolizáló árammal és az elektródpotenciált regisztráljuk.

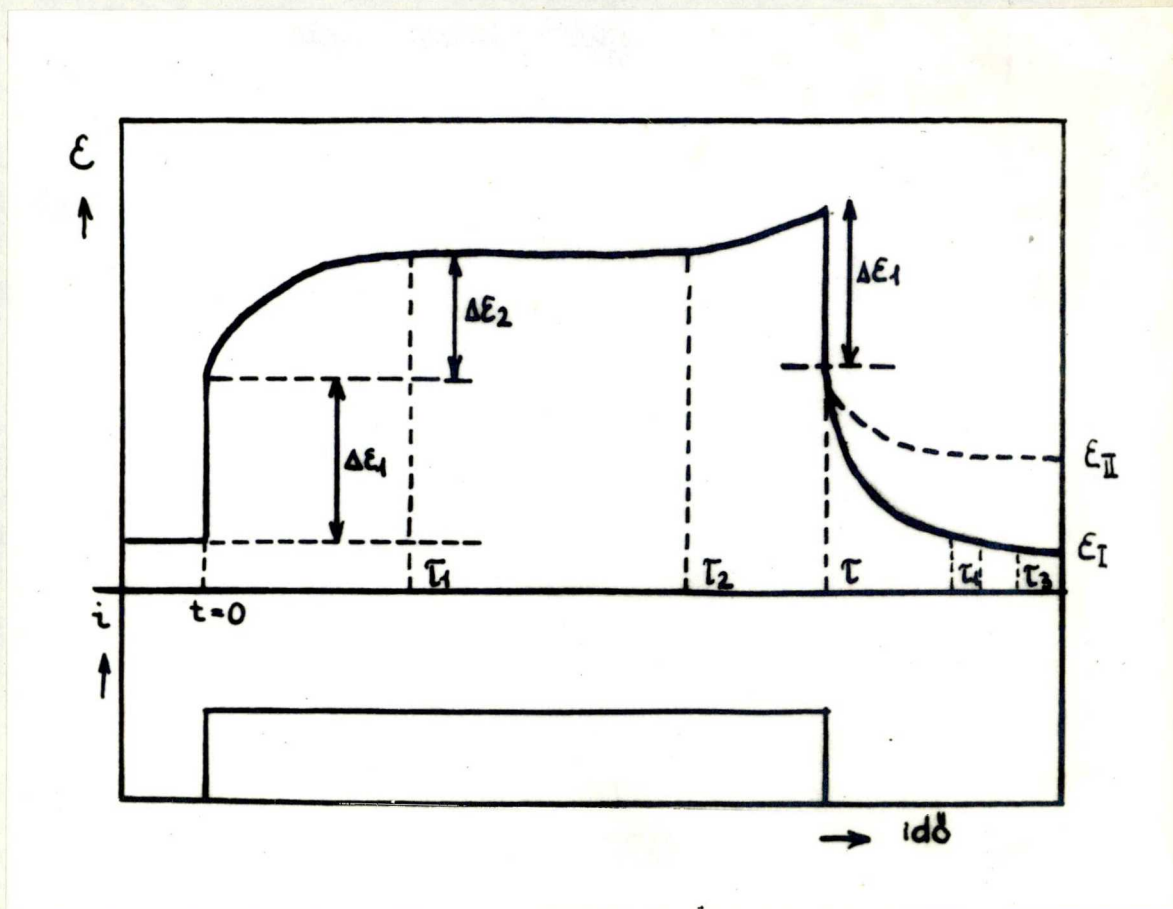
Ha az áram intenzitás változása folyamatos és a kialakuló elektródpotenciált regisztráljuk az áram intenzitás, ill. az áramsűrűség függvényében, akkor "intenzió-dinamikus"-nak nevezhetjük a módszert. A tényleges galvanosztátikus módszer nem stacionárius. Utóbbi esetben konstans áramintenzitás, ill. áramsűrűség alkalmazása mellett vizsgálhatjuk a potenciál időbeli lefutását. Galvanosztátikus módszerrel vizsgálhatjuk a kezdeti transziens folyamatok lezajlása után a kialakuló stacionárius állapotra jellemző elektródpotenciált is. A szakaszosan, ill. folyamatosan változtatott áramsűrűséggel végzett, galvanosztátikus polarizációs kísérleti módszer fejlődését és alkalmazhatósági területeit újabban M. POURBAIX és P. VANDERVELDEN [33] elemezte részletesen.

Megszaggatott galvanosztátikus polarizációs módszerrel konstans áramintenzitás mellett potenciál-idődiagramok vehetők fel, s az áram megszakításakor kialakult nyugalmi potenciál szinteket, valamint a sávok szélességét értékeljük. Az egyes be- és kikapcsolási periódusokban bekövetkező potenciál-változás követése nem cél, azonban a potenciál-idődiagramokon látható sávok értelmezéséhez vázolni kell az áram be- és kikapcsolása utáni elektródpotenciál-változás főbb jellemző

szakaszait, melyek kialakulását részletesen W. LORENZ [34] tárgyalta.

Konstans polarizáló áram bekapcsolása után az áram hatására bekövetkező potenciál változás időbeni lefutását regisztrálva a polarizáló áram intenzitásától függően egy stacionárius potenciálszint, vagy egymást követő többé-kevésbé jól kirajzolódó potenciálszintek sorozata figyelhető meg. Ezen szinten egy-egy elektródreakció lejátszódását jelzik. Ismert termodinamikai adatokból számított egyensúlyi potenciálokkal való azonosítása, azonban bizonytalan a különböző, - viszonylag nehezen ellenőrizhető - polarizációs tényezők, mint pl. a koncentrációs, vagy ellenállási polarizáció miatt. [35].

Az elektrolit oldatba merített vizsgálandó elektródból és ellenelektrodból álló cellára állandó intenzitású áramot kapcsolunk és azt τ idő után kikapcsoljuk, ezen áram impulzus hatására a vizsgálandó elektród és az oldat között kialakuló potenciál időbeni lefutása vázlatosan az 6. ábrán látható görbével szemléltethető.



6. ábra

Az elektrolit oldat és a félvezetőn, vagy fémen esetleg jelenlévő fedőréteg tiszta ohmikus ellenállásából eredetű potenciál változás az áram bekapcsolása után néhány μ sec alatt bekövetkezik. τ_1 idő szükséges a fém, vagy félvezető és az oldat határfelületén egy elektrokémiai kettős réteg kialakulásához, ill. feltöltődéséhez τ_1 időtől τ_2 -ig az elektródpotenciál közelítőleg állandó, értékét a gyorsan lejátszódó elektródfolyamat áram - feszültség összefüggése határozza meg. τ idő után a potenciál változását a koncentrációs polarizáció mértéke szabja meg. Az áram kikapcsolásakor

az előzőekben leírt folyamatok fordítottja játszódik le. Az ε_1 tiszta ohmikus potenciál esés néhány μ sec alatt eliminálódik. τ^* idő után felbomlik a kettős réteg és a potenciál a koncentráció kiegyenlítődése után állandósul.

A polarizáló áramimpulzus hatására megváltozik az elektród nyugalmi potenciálja, amely az elektród és saját ionjait tartalmazó oldat közötti egyensúlynak megfelelő reverzibilis potenciál. Ha a külső áram hatására az elektród felületén nem indul meg egy új, a stacionárius állapotban lejátszódó folyamatoktól eltérő potenciált meghatározó folyamat, az áram kikapcsolása után az elektródpotenciál τ_3 idő eltelte után az eredeti ε_1 stacionárius állapotnak megfelelő értékre esik vissza. Ha az áram hatására az elektród felületén egy elektród reakció, pl. oxidréteg képződése indul meg, a kikapcsolás után közelítőleg τ_3 idő elteltével a potenciál nem ε_1 -re, hanem az új elektród reakció egyensúlyi potenciáljára, ε_2 -re tér vissza. A megszegatott galvanosztatikuss polarizációnál a külső polarizáló áramtól mentes időperiódusokban kialakuló potenciál-szint tehát az elektród felületén lejátszódó elektrokémiai folyamatok egyensúlyi potenciáljainak felelnek meg. Mivel ezen potenciál szintek mentesek más, nem kémiai természetű polarizációs tényezőtől, összehasonlítható az adott rendszerben lejátszódó elektrokémiai folyamatok termodinamikai adataiból számított egyensúlyi potenciáljaival.

Ha az áramot szabályos időperiódusokban megszegatjuk, és az elektródpotenciált az idő függvényében regisztráló

műszer papírjának előtolási sebességét olyan lassúra választjuk, hogy a potenciál változás egy-egy be- ill. kikapcsolás alatt csak egy közelítőleg függőleges vonalként jelentkezzen, a kapott vonalsorozat olyan sávokat képez, amelyekben az árammentes időperiódusokban a potenciál nívó a kérdéses folyamat egyensúlyi potenciáljának felel meg, a bekapcsolási periódusban kapott szint pedig a polarizáció mértékére ad felvilágosítást.

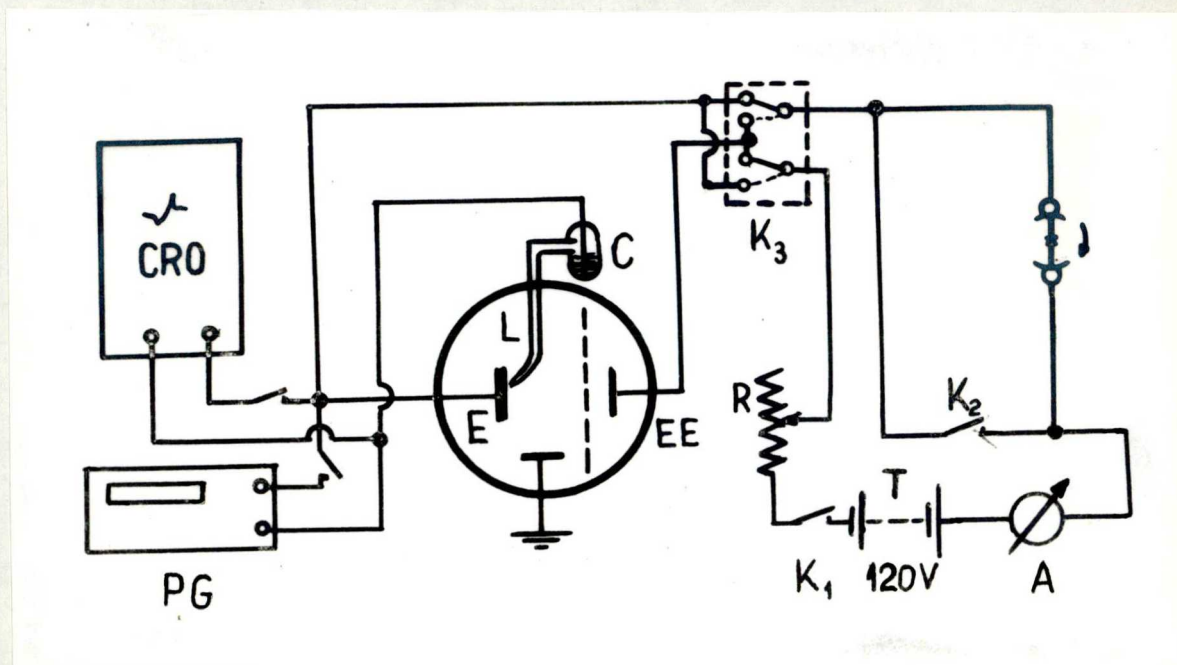
Az egyes potenciál szinteknek megfelelő sávok szélességéből, tehát az elektród polarizálhatóságára következtethetünk. A nagy ellenállási polarizáció általában tömör, összefüggő fedőrétegek képződésére utal, amelyek összefüggésben állhatnak anódos polarizáció esetén a passzív állapot kialakulásával, vagy katódos polarizáció esetén a katódos túlfeszültség mértékével.

Az alkalmazott kvázi-galvanosztatikus polarizációs vizsgálatokhoz áramforrásként 120 V-os anódtelepet, a kívánt áramsűrűség beállítására $M\Omega$ nagyságrendtől 1Ω -ig terjedő ellenállás sorozatot alkalmaztunk. A tapasztalatok szerint az áramsűrűség ingadozása a polarizációs kísérletek alatt nem volt nagyobb, mint 0,05 %. A periodikus áram-megszaggatáshoz egy motorikus szaggatót építettünk, mely úgy volt beállítva, hogy az áram áthaladás periódusa 0,8 sec, az áram-megszakítás periódusa 1,1 sec volt, ugyanis ilyen megszakítási időekkel legkedvezőbbek a polarizációs viszonyok. Ha ezen optimális szaggatási időtől mintegy $\pm 0,5$ sec-mal eltérünk, akkor az áram-megszakítás periódusában az elektródpotenciál a kérdéses elektródfolyamat nyugalmi

potenciáljának elérése után tovább halad a rendszerben spontán lejátszódó elektród-folyamatok által meghatározott stationárius potenciál irányába, ill. másik esetben nem éri el a nyugalmi potenciált. Másrészt nagyobb áramsűrűségeknél az áramáthaladás periódusában a kezdeti tranzien্স folyamatok után számottevő koncentrációs polarizáció jelentkezhethet, ami a sávok szélességét befolyásolja.

A galvanosztatisztikus potenciál-időgörbék regisztrálását Methrom Type E-336 Potentiograph segítségével végeztük. Ezen műszer alkalmazása jelen esetben előnyösebb, mint az oszcilloszkópé, mivel a Methrom Potentiograph egyrészt közvetlen regisztrálja a görbéket - és ez gyorsabb kiértékelhetőséget biztosít a fotoregisztráláshoz képest, - másrészt, a diagramokat közvetlenül, vékony vonalakkal rajzolja és lehetővé teszi finomabb rajzolatok kiértékelését is. A mechanikus regisztrálás kisebb érzékenysége ellenére is kielégítőnek látszik az egyensúlyi potenciálok és a polarizációs viszonyok vizsgálatánál [36,37]. Meg kell azonban jegyezni, hogy ugyanezen reakciók kinetikájának tanulmányozásához oszcillografikus regisztrálás szükséges.

A kísérleteknél alkalmazott berendezés kapcsolási vázlata.



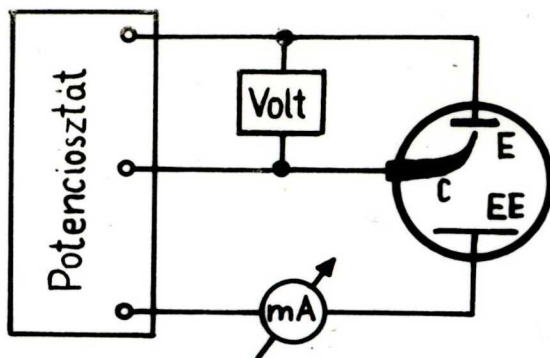
7. ábra

Az anódos és katódos polarizációt $1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ - től $2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ -ig terjedő áramsűrűség alkalmazásával végeztük. A kis áramsűrűséggel kapott potenciál-idődiagramok viszonylag szűk potenciál skálára terjednek ki, a potenciálszintek azonban jól kirajzolódnak. Nagy áramsűrűségeknel a potenciál-idődiagramok széles potenciál skálára terjednek ki, az egyes potenciálszintek azonban általában kevésbé jól definiáltak, s némileg emelkedő tendenciát mutatnak. Ez összefügg a potenciál meghatározó ionok aktivitásának fokozatos változásával az elektródfelület közvetlen közelében. Az aktivitás változása az egymás után következő be- és kikapcsolásoknál a nyugalmi potenciálok fokozatos elto-

lódását, összességükben a nyert sávok ferde lefutását eredményezi. A potenciál szintek ferde lefutása nagymértékben csökkenthető az oldatnak, az elektród forgatása által történő keverésével. Az oldat keverése mellett azonban a potenciálszintek száma kevesebb lehet a keverés nélküli oldatokban kapott szintek számához viszonyítva, mivel az egyes laza termékek a forgatás hatására lesodródhatnak az elektród felületéről.

III. 6. Potenciostatikus módszer.

Indifferens ellen - elektród alkalmazásával az adott elektrolit oldatban - melynek a kérdéses félvezetővel való kölcsönhatását vizsgálni kívánjuk - potenciostáttal szabályozott elektródpotenciállal is végezhetjük az elektrolízist, amikor is az áram-intenzitást regisztráljuk a potenciál függvényében. A szabályozott elektródpotenciállal kivitelezett méréseknél a görbék felvétele elvégezhető az elektródpotenciál folyamatos változtatásával, ez esetben potenciódinamikus, ill. potenciokinetikus módszerről beszélünk. Ha az elektródpotenciált szakaszosan változtatjuk, s minden egyes potenciálértéknél az áramsűrűséget csak ennek állandósulása után olvassuk le, - ténylegesen potenciostatikus a módszer. A kísérleti elrendezés elvi rajzát lásd a 8. ábrán.



E; vizsgálandó elektród
C; összehasonlító elektród
EE; ellen-elektrod

8. ábra

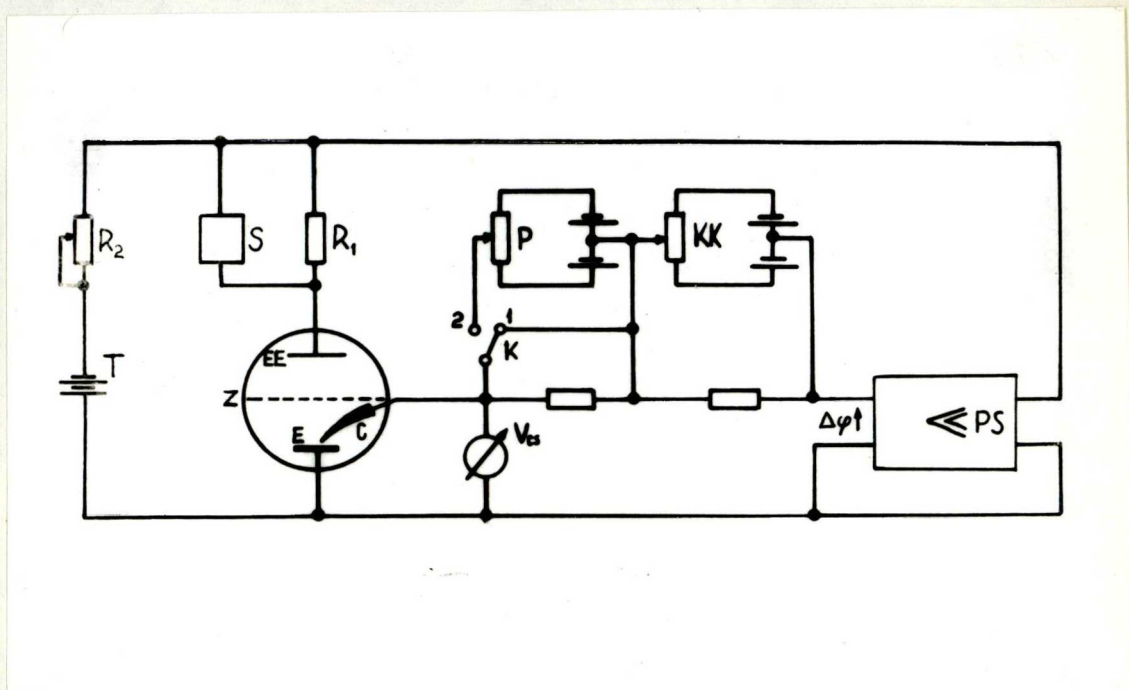
A potenciosztát leírása:

A potenciosztát egy olyan elektronikus berendezés, amely mindig annyi áramot küld át a fém, vagy félvezető-elektrolit fázishatáron, amennyi ott egy konstans potenciál fenntartásához szükséges.

A berendezés a következő fő részekből áll:

PS potenciosztát
KK kompenzáló kör
P programfeszültség adó
 V_{cs} csővoltmérő
 R_1 és R_2 mérőellenállások
S regisztráló

- T ellenkör áramforrása
- Z elektrolizáló cella, amelyben az EE ellenelektrod, az E vizsgálandó elektród és a C referens elektród van elhelyezve.



9. ábra.

A potenciosztát egyenáramú erősítésből és végerősítő fokozatból áll. A bemenő káposokra a C referens elektród és az E vizsgálandó elektród ("munkaelektrod") köti potenciálkülönbség, a KK kápenzáló és a P programfeszültség eredője jut. A potenciosztát a bemenetére jutó $\Delta\varphi$ potenciálkülönbséggel arányos áramot bocsát át a vizsgálandó rendszeren. A mérés kezdetekor K kapcsoló 1. állásban van.

Ekkor a kompenzáló kör feszültségét úgy állítjuk be, hogy a bemenetre jutó $\Delta\varphi$ potenciálkülönbség zéró legyen. Ezután a K kapcsoló 2. állásában beállíthatjuk a programfeszültség adó körön a kívánt konstans potenciált. Ez a feszültség először a potenciosztát bemenetén jelenik meg, és így a végerősítőn, illetve a cellán át egy ezzel arányos intenzitású áram folyik. Ennek hatására a vizsgálandó elektród polarizálódik, és a polarizáció során az elektród és az oldat között feszültségkülönbség alakul ki. Ezen polarizáció az áram hatását csökkenteni igyekszik és végeredményben ellentétes polaritású a programfeszültséghez viszonyítva, tehát azt mind jobban kompenzálja. Így a potenciosztát bemenetére jutó feszültségkülönbség ($\Delta\varphi$) a polarizáció mértékének megfelelően csökken, majd nullává válik, ha az elektród-elektrolit fázishatáron a programfeszültségnek megfelelő nagyságú feszültségkülönbség létrejött. Ez a polarizáció során kialakult "potenciálfallal" összeomlását vonja maga után, ami azt jelenti, hogy a programfeszültség újból megjelenik a potenciosztát bemenetén, ez pedig újbóli áramfolyást idéz elő, ami ismételt polarizációt eredményez. Hosszabb idő-intervallumot tekintve, tehát a vizsgálandó és a referens elektród között a programfeszültségnek megfelelő potenciál uralkodik, és ezen potenciállal fenntartásához szükséges áram folyik át a cellán. A programfeszültség és a polarizált elektród potenciálja közti feszültségkülönbség az, ami a cellán átfolyó áram erősségét meghatározza. Ez a feszültségkülönbség az ugynevezett "hibafeszültség". Nagy erősítésű erősítő alkalmazásával ez az érték még Amper erősségű áramoknál is 1-10 mV értékre szorítható le.

A fent leírt berendezéssel csak egyirányú polarizáció valósítható meg. Ha azonban induláskor T telep R_2 ellenállás segítségével beállított áramát a potenciosztát áramával ellentétes irányban bocsátjuk át a rendszeren, akkor ilyen módon mindkét irányú polarizáció megvalósítható.

A cellán átfolyó áram Ohm törvénye értelmében az R_1 ellenállással arányos feszültségesést eredményez. Ezen feszültségesést az S kompenzográf segítségével regisztrálhatjuk. A kalomel elektród, mint összehasonlító elektród és a vizsgálandó elektród közötti potenciálkülönbséget V_{cs} cső-voltmérővel mérjük.

A potencioáram jellemző tartományai és ezek kialakulásának értelmezése.

Ha egy elektródot megfelelő negatív katódos potenciáltól kiindulva egyre pozitívabb potenciálok felé polarizálunk, azaz anódos polarizációs görbét veszünk fel, akkor a kapott áramsűrűség-feszültség diagram a potenciál tengely mentén jellemző tartományokra osztható. Az anódos polarizációs görbék különböző zónáinak értelmezésében véleménykülönbségek vannak. Ez részben az elektródon lejátszódó folyamatok értelmezésének nehézségében, részben pedig az ezekre számos tényező által gyakorolt befolyás ismeretlenségében keresendő.

M. PRAZAK [38] a polarizációs görbén három fő jellemző szakaszt tüntet fel:

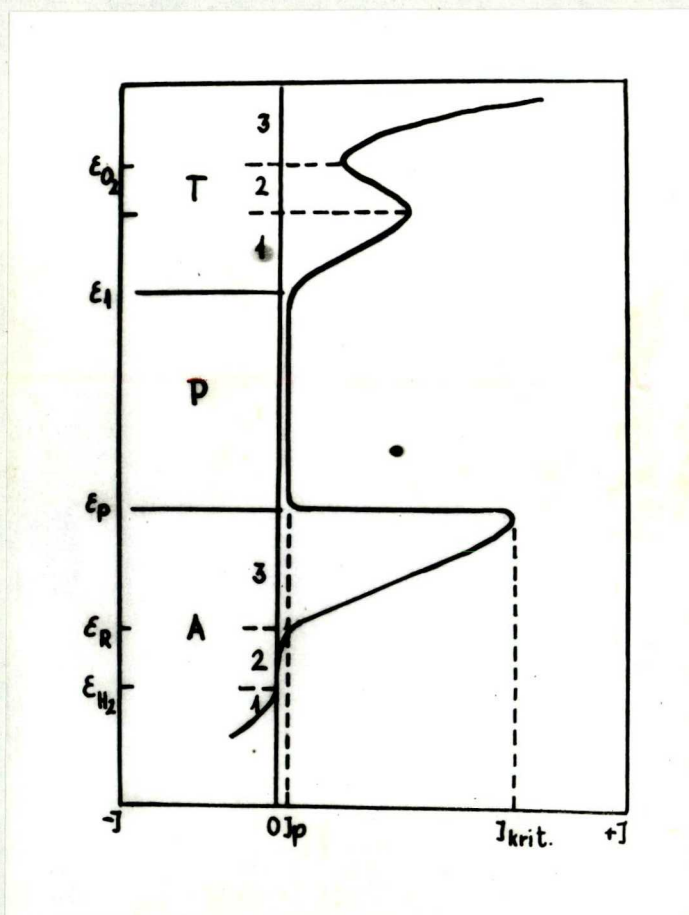
A. Aktiv szakasz

1. hidrogén fejlődés tartománya
2. immunitási tartomány
3. korrózió aktív állapotban

P. Passzív szakasz

T. Transzpasszív szakasz

1. korrózió passzív területen
2. szekunder passziválódás
3. oxigén fejlődés



10. ábra

A potenciogramokban az elektród oldódásának sebessége a potenciál pozitív irányba való eltolásakor az anódos áramsűrűség változásában jut kifejezésre. Az aktív szakaszban az elektród oldódásának sebessége, s ennek megfelelően az áramsűrűség a potenciál növelésével nő. Az áramsűrűség növekedésének azonban határt szab a felületen már az aktív szakaszban kialakuló, az átlépett fém- vagy félvezető ionoknak az elektrolittal való kölcsönhatásából származó, többé-kevésbé laza szerkezetű fedőréteg. Egy adott potenciálnál - melyet N.D. GREENE [39] primer passzív potenciálnak nevez - az áramsűrűség maximális értéket ér el, ez a kritikus anódos áramsűrűség. A primer passzív potenciál elérése után gyakorlatilag pórusmentes réteg képződik az oxid-elektrolit fázishatáron, - K.J.VETTER [35] szerinti Flade potenciálnál - az áramerősség ugrásszerűen lecsökken, bekövetkezik a passziváció. A korrózió sebessége egy I_p korróziós áramsűrűséggel mérhető, amely I_p áramsűrűségnek a passzív rétegen keresztül kell folynia a passzív állapot fenntartásához. Ez a anódos áramsűrűség a réteget ugyanolyan sebességgel képezi újra, mint amilyenrel az oldódik. Azok az ionok, melyek mozgékonyaságuk következtében az oxid-elektrolit határfelülethez jutnak, a fázishatáron át az elektrolitba vándorolnak. Ez az I_p áramsűrűség Prazak [38] szerint fontos a vizsgálandó elektród korróziós sajátságainak meghatározásánál, mivel arányos a korrózió sebességével, és a passzív állapot stabilitásának mértéke. A korróziós áramsűrűség kis értéke stabil passzív állapotot jelent a passzív film lebomlásának lassúsága miatt.

A korrózió szempontjából előnyös, ha a passzivációs tartomány olyan széles, amennyire csak lehetséges, azaz a primer passzív potenciál minél messzebb van a transzpasszív szakasz kezdetétől.

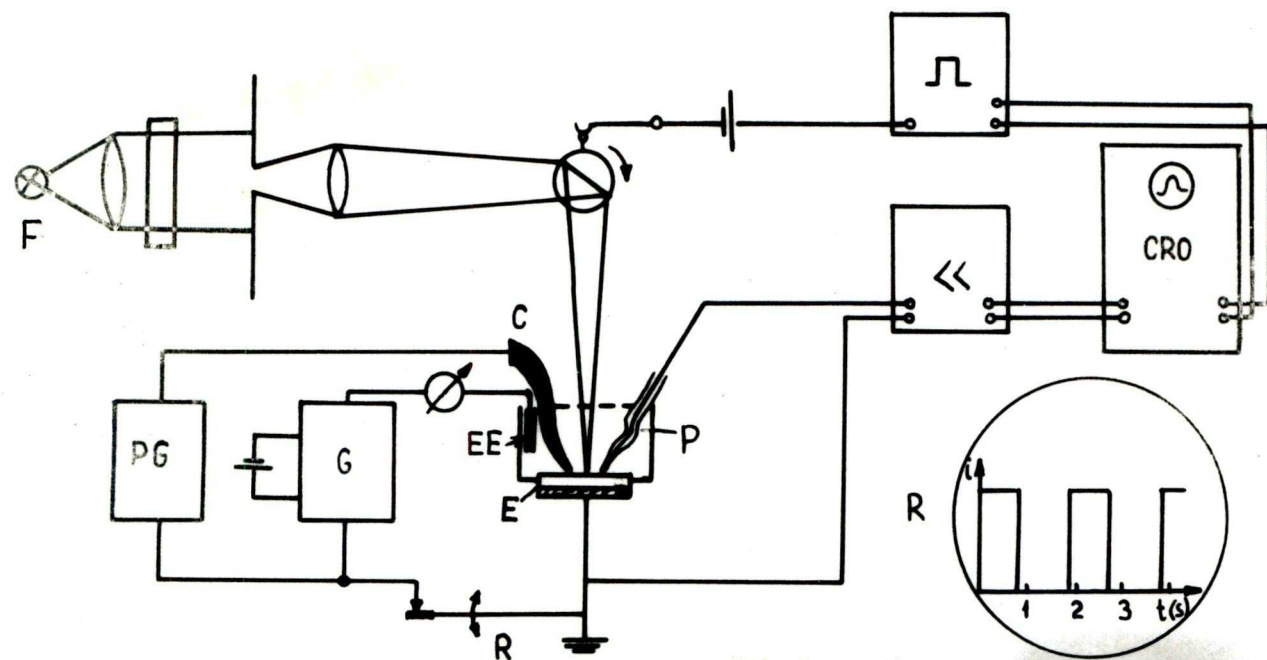
A transzpasszivációs potenciálnál pozitívabb potenciál értékeknél újra a vizsgálandó elektród elektrokémiai oldódása játszódik le. Ez a tartomány viszonylag ritkán található meg. A szekunder passzivitás, mely közvetlenül az oxigénfejlődési potenciálok előtt alakul ki, gázalakú oxigén adszorpciójának tulajdonítható. A szekunder passziválódás kevésbé stabil, mint a primer passzivitás, sőt ezen tartományban jelentős sebességű korrózió is lejátszódik.

Amint az anódpotenciál eléri az oxigénfejlődésnek megfelelő potenciált, az oxigénfejlődés kinetikájának megfelelően az áramsűrűség a polarizációs potenciál növekedtével nő.

III. 7. A felületi rekombinációs sebesség mérése mozgó fényfolttal történő generálás esetén; elektrolit alatti méréseknél kombinálva a megszaggatott galvanosztikus polarizációs módszerrel.

A mozgó fényfolt módszer lényege a következő [40]: egy y -irányú vonalszerű fényfolt c = konstans sebességgel pásztázza a félternék képzelt félvezető felületét (x, y sík) a félvezető $x > 0$ - félterében. Az origóban lévő túlkontaktuson fellépő fotofeszültséget regisztrálva a D_0 ambipoláris diffúziós és $s = 0$ esetben a τ térfogati élettartam meghatározható.

A megoldás alapjául az a meggondolás szolgált, hogy a fényfolt mozgása révén az egyes (x , z) pontokban történő elemi generálásokból származó töltéshordozók - diffúziójuk miatt - a detektálás helyén fotofeszültséget eredményeznek, s a teljes hatás ezen elemi hatások szuperpozíciója. A módszer részletes leírása és alkalmazhatósága a [41], [42] munkákban található meg. Vizsgálatainkban csak az elektrolit alatti folyamatokkal foglalkozunk. [43]. A módszer elektrolit alatti kéréséknél csak árammentes esetben szabad alkalmazni (azaz a megszaggatott galvanosztátikus módszer esetén a kikapcsolott helyzetben fellépő jelet kell figyelembe venni), s a Pt- tűkontaktust a (11. ábrán P) - a csúcsától eltekintve polietilénnel szigetelni kell. A 11. ábra jobb oldalán látható a mérés blokksémája, ahol az erősítőn kívül még a CHO oszcilloszkóp szinkronizálására szolgáló áramkört is feltüntettük.



11. ábra

IV. Kísérleti rész.

IV. 8. Minta előkészítés.

A kísérleteket 25Ω cm-es fajlagos ellenállású [111] kristallográfiai síkban metszett n-Ge-mal megvilágítás nélkül 25°C -on végeztük. A kör alakú Ge mintát a KPG-keverő tengelyére illesztettük fel, s polietilénnel rögzítettük. A kontaktust higany biztosította. Az elektród szabad felülete 1 cm^2 volt.

Az elektród felületét minden egyes kísérlet előtt políroztuk, frissen marattuk 25°C -on 2 percig a következő összetételű maratóval:

30 mg J_2 11 ml jégacetben oldva

5 ml HF

10 ml HNO_3

Ezt követően kétszer desztillált vízzel és a kísérleti elektrolittal leöblítettük.

IV. 9. Kísérleti elrendezés leírása.

A kísérleti cella vázlatos rajza a 12. ábrán látható.

M = motor

GB = gáz bevezető

GK = gáz kivezető

C = kalomel

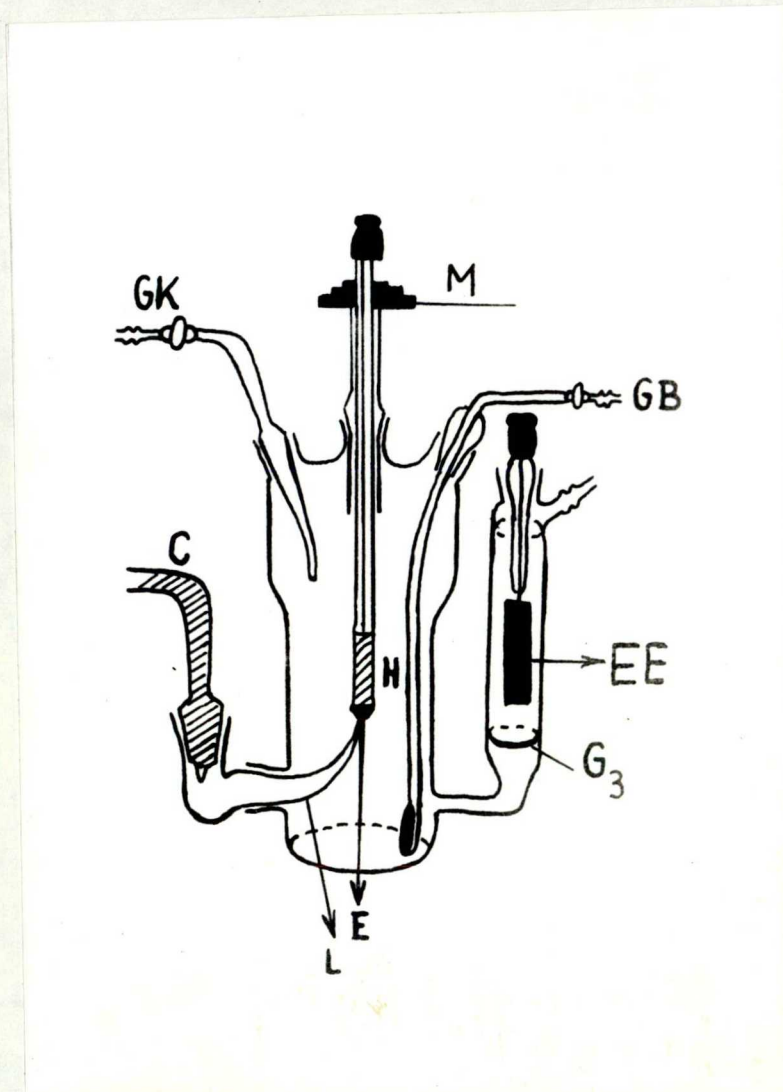
L = Luggin-kapilláris

EE = ellenelektród, Pt elektród

E = Ge minta.

$G_3 = G_3$ üvegcsűrő

H = higany



12. ábra

Ellenelektrodként 4 cm^2 felületű platina lemezt alkalmaztunk. Vonatkosztatási elektrodként telített kalomel elektród szolgált. Az oldatban kialakuló Ohm-féle potenciálesés hatásának lehető kiküszöbölésére - az elektród felületétől kb $0,5 \text{ mm}$ távolságban végződő saját elektrolittal töltött kapil-

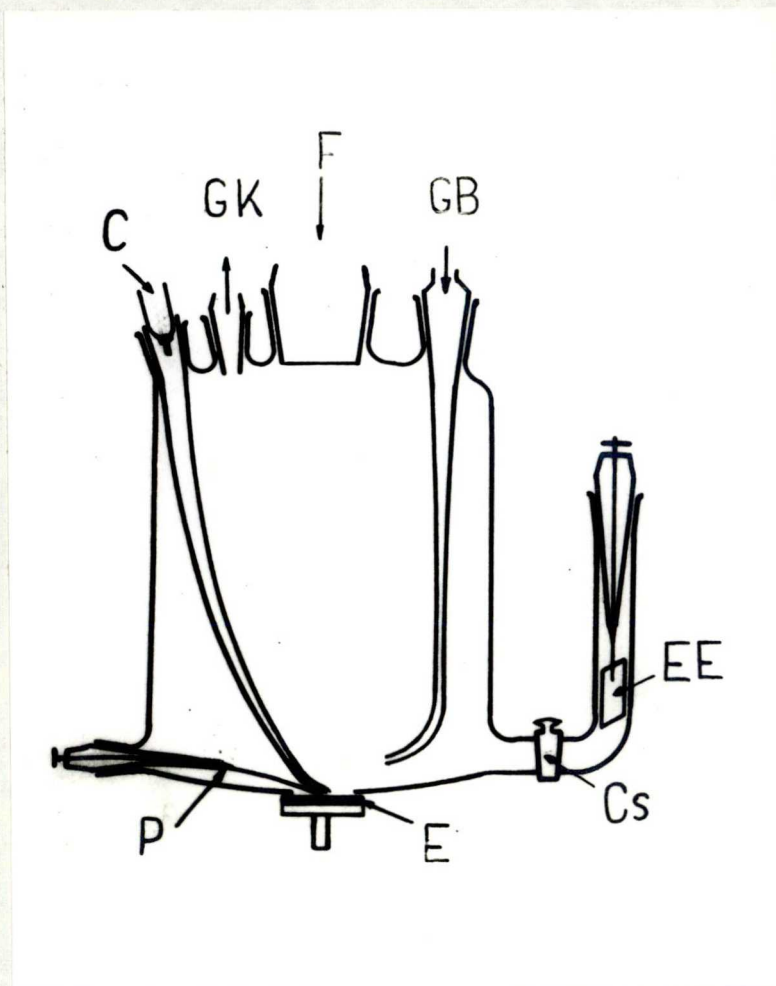
lárís, (az u.n. Luggin-féle kapilláris) képez elektrolit hidat a minta és a kalomel elektród között. A Luggin-kapillárist és az ellenelektrodot normál csiszolattal illesztettük a kísérleti cellába. Az elektródtereket G_3 üvegcsőre választotta szét abból a célból, hogy a polarizáló elektródon képződő reakciótermékek a Ge elektród terében lévő elektrolitot ne szennyezzék.

Az ábrán bemutatott elrendezést használtuk a megszaggatósos galvanosztatisz polarizációs és potenciosztatisz kísérleteinknél. Keveréssel végzett kísérleteknél a vizsgálandó elektródot forgattuk.

A megszaggatott galvanosztatisz módszerrel kombinált felületi rekombinációs sebesség méréséhez a mozgófényfolt módszerrel alkalmaztuk [41]. Ezen vizsgálatokhoz a 13. ábrán látható készüléket használtuk, amely elvileg a fentebb leírt készülékkel azonos azsal a különbséggel, hogy az elektródtereket a Cs csiszolatos csap választja széjjel, melyen keresztül egy folyadékfilm biztosítja az elektródterek kapcsolatát.

- F = megvilágítás
- GB = gáz bevezető
- GK = gáz kivezető
- C = kalomel
- EE = ellenelektrod, Pt. elektród
- E = Ge minta
- P = Pt-tűkontaktus
- L = Luggin-kapilláris





13. Ábra.

Az alkalmazott törzsoldat 3 % nátriumsulfátot tartalmazott. A savas és lúgos elektrolit oldatokat H_2SO_4 , illetve NaOH hozzáadásával állítottuk be. Az adott pH-jú oldatokat Ge porral összekeverve 24 órán keresztül ülepítettük, majd dekantáltuk és pH-t ismét ellenőriztük [28]. A cella lezárása után az oldaton 2 óráig nitrogéngázt buborékolattunk át. Az oldatok pH-ját a mérések előtt és után ellenőriztük.

V. A kísérleti eredmények és azok értékelése.

V.10. Megszaggatott galvanosztatisz polarizációs módszerrel nyert mérési eredmények és azok értékelése Ge/H₂O rendszerben.

Az 1,3-as pH-jú elektrolit oldatban, a dolgozatban bemutatott ábrákra vonatkozó kísérletek körülményei a következők:

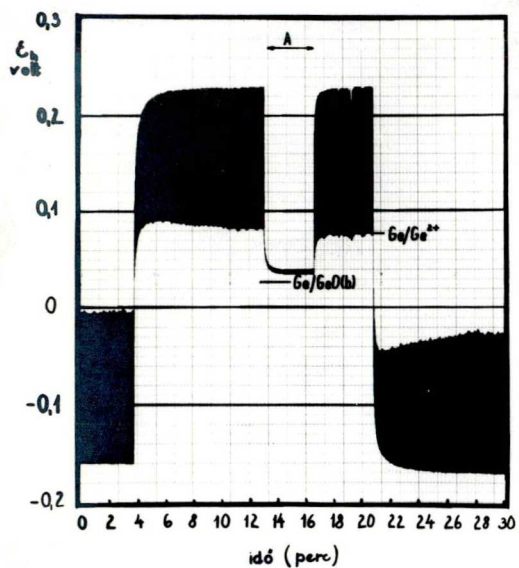
Ábra-szám:	jel	áramsűrűség A/cm ²	kezelés
14	-	10 ⁻⁶	keverés nélkül
15	-	10 ⁻⁶	keverve
16	-	10 ⁻⁵	keverés nélkül
17	a b	10 ⁻⁴	keverve keverés nélkül
18		2.10 ⁻³	keverve

10⁻⁶ A/cm²-es áramsűrűség mellett, keverés nélkül felvett potenciál- idő diagramot a 14. ábrán láthatjuk. Anódos polarizációnál + 0,025 V-nál a GeO(barna) képződése termodinamikailag végbemehet. Áram hatására azonban a potenciál a Ge/Ge²⁺ egyensúlyi potenciáljára emelkedik ([Ge²⁺] = 10⁻⁶). Az áram kikapcsolás periódusában a potenciálszint ingadozik (csipkézett), ami arra utal, hogy ilyen körülmények között a GeO(barna) kis mennyiségben képződik, de a rövid kikapcsolási

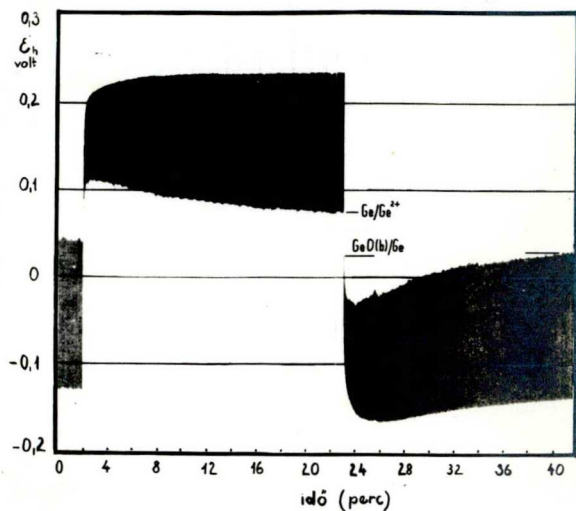
idő nem teszi lehetővé a spontán végbemenő folyamat [12] - GeO (barna) képződés - lejátszódását. Viszont hosszabb idejű árammentes állapotban a potenciál közel a Ge/GeO (barna) stationárius értékére áll be (A szakasz).

Kevert elektrolitban anódos polarizációval ugyanezen áramsűrűség mellett az előzőekkel megegyező eredményt kaptunk. (15. ábra.) Katódos polarizáció esetén, kevert oldatban az árammegszakítás periódusában a stationárius potenciál-érték ugyancsak a Ge/GeO (barna) átalakulásra állt be hosszabb idő után. Katódos polarizációnál az áram bekapcsolási periódusában hidrogén fejlődik az oxid felületén. A H_2 fejlődés következtében átmenetileg felületi pH-eltolódás következhet be. A pH magasabb értékek felé való eltolódásával magyarázható, hogy a katódos polarizációs szakasz kezdetén a GeO (barna)/ Ge átmenet potenciálja negatívabb az 1,3-as pH-nak megfelelő értéknél. Keverés nélkül ezen pH eltolódás maradandóbb, s így az ennek megfelelő GeO (barna)/ Ge stationárius potenciál alakul ki.

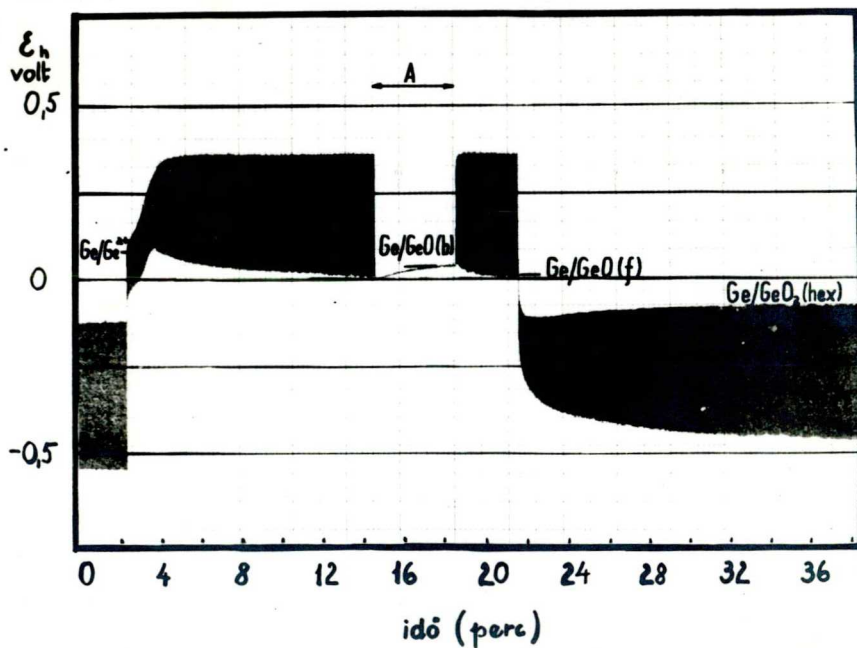
10^{-5} A/cm^2 -es áramsűrűség mellett keverés nélküli oldatban anódos polarizációval kezdetben a Ge oldódása indul meg. A potenciálszint csökkenése az árammentes periódusban a GeO (barna), ill. a GeO (fekete) módosulatban való fokozatos átmenetre utal. A nagyobb áramsűrűség az oxidképződés sebességét növeli, s lehetőség van az instabilabb GeO (fekete) képződésére is, amely nem képes a rövid kikapcsolási idő alatt a stabilabb GeO (barna) átalakulni. Ha az áramot hosszabb időre kikapcsoljuk, a potenciál a Ge/GeO (barna) egyensúlyi potenciáljára emelkedik (16. ábra A szakasz). Katódos polarizáció esetén GeO_2 hexagonális módosulata képződik.



14. ábra



15. ábra



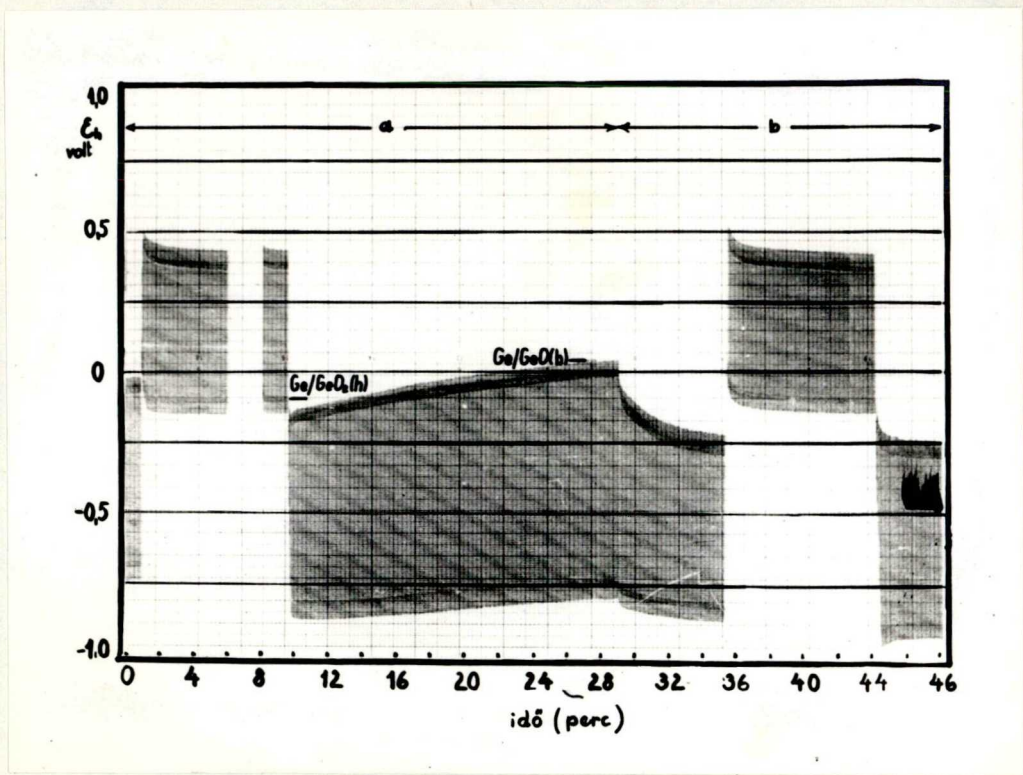
16. ábra

Nagyobb, 10^{-4} A/cm²-es polarizáló áramsűrűség esetén a sáv szélesség nőtt, ami az ellenállási polarizáció növekedését mutatja, s ez a rétegvastagság növekedésének felel meg (17. ábra). Az anódos polarizáció esetén GeO₂ (hexagonális) képződhet. Ennek a létét azonban kétségesse teszi az, hogy katódosan polarizálva a rendszert, a nyugalmi periódusban kialakuló potenciálszint fokozatosan a GeO(barna)/Ge átmenet reverzibilis egyensúlyi potenciáljára tolódik el. Ugyanakkor a GeO₂ keletkezése mellett szól, hogy a potenciálszint a polarizáló áram hosszabb idejű kikapcsolásakor a Ge/GeO₂ egyensúlyi potenciáljára közelében marad. Míg a katódos polarizációnál kevert oldatokban a kikapcsolási periódusokban a potenciál a GeO(barna)/Ge egyensúlyi potenciálra esik vissza, addig a keverést kikapcsolva ez a potenciál kb az anódosan észlelt Ge/GeO₂ átmenet potenciálértékére tolódik.

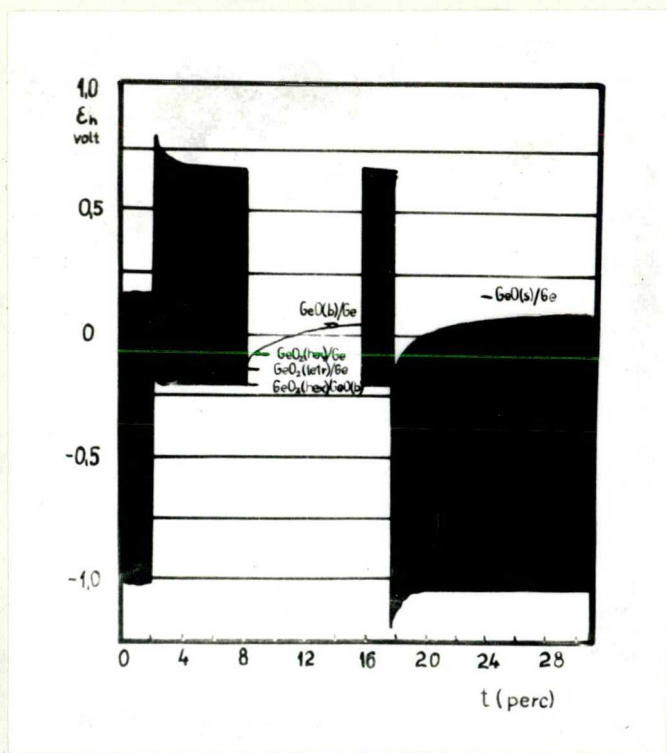
$5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² áramsűrűség esetén a mérések teljesen hasonlóak az $1 \cdot 10^{-4}$ A/cm²-esekhez. A keverés és a kikapcsolás hatása is meggyező.

$2 \cdot 10^{-3}$ A/cm²-es anódos polarizáció során (18. ábra) a nyugalmi potenciálszint a GeO(barna)/GeO₂(hexagonális) átalakulásának megfelelő értéket mutatja. Hosszabb idejű kikapcsolás során a GeO(barna) képződik.

Az $1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-3}$ A/cm² anódos polarizációs potenciogramokat összehasonlítva, a nyugalmi potenciálérték növekvő áramsűrűséggel a negatívabb potenciálok felé tolódik el. Feltehetően az áramsűrűség növekedésével az elektródfolyamatok gyorsulván, fokozatosan az instabilabb vegyületek képződnek az oxid külső felületén. A hosszabb idejű kikapcsoláskor azonban



17. ábra



18. ábra

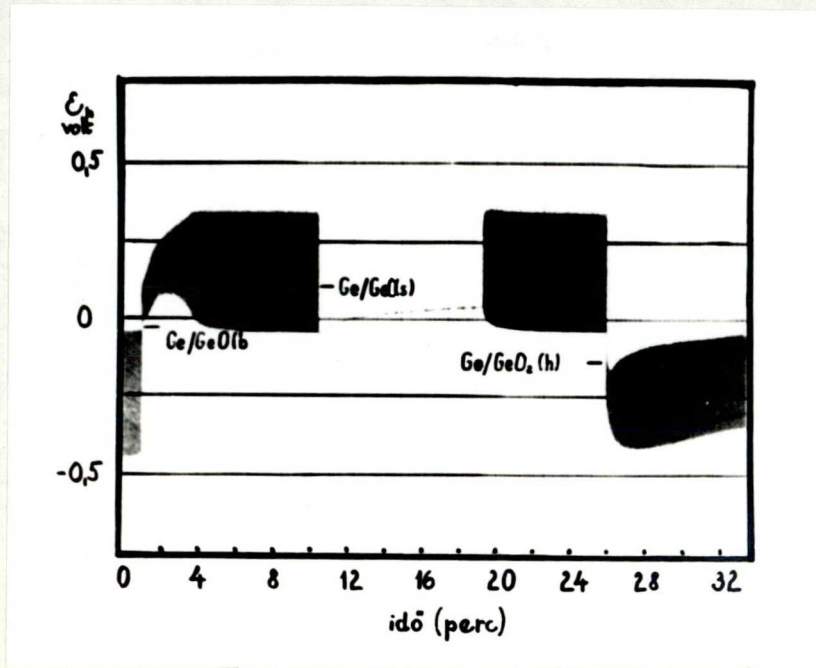
a nyugalmi potenciál értéke a Ge/GeO (barna) egyensúlyi potenciáljára tolódik el. Így pl. a $2 \cdot 10^{-3}$ A/cm²-es áramsűrűség mellett felvett potenciogramoknál a sec-onkénti periodikusan bekapcsolt potenciál a kikapcsolási periódusban kb 1 sec alatt a GeO₂/GeO (barna) egyensúlyi potenciál értékeit veszi fel. Hosszabb idejű kikapcsolásnál a nyugalmi potenciál fokozatosan a Ge/GeO (barna) reverzibilis potenciál értékére tolódik.

A 2,2-es pH-jú elektrolitoldatra vonatkozó kísérletek körülményei a következő táblázatban láthatók:

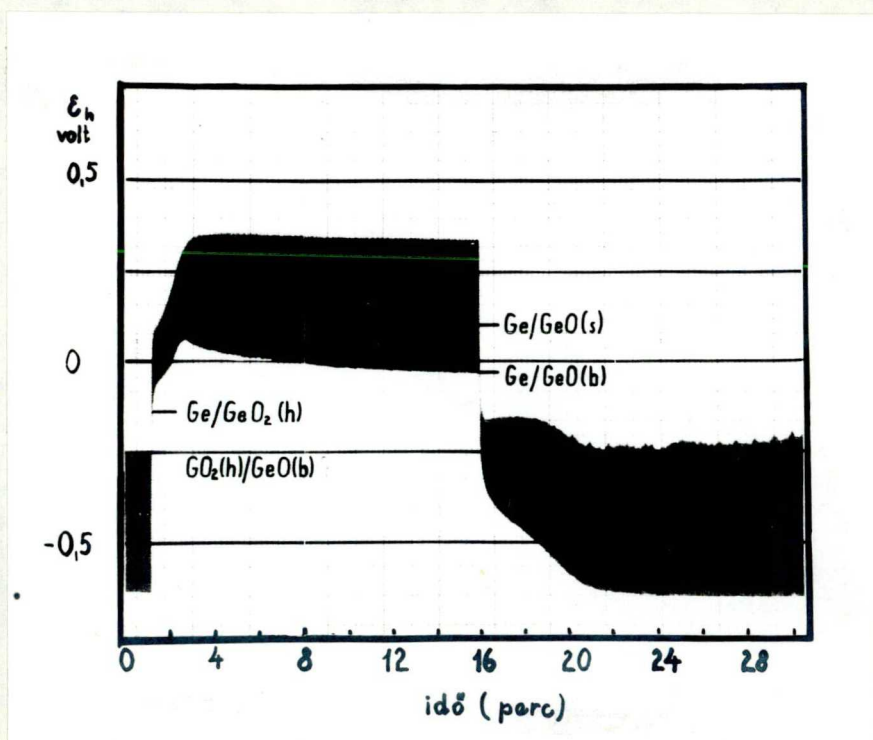
ábra- szám:	áramsűrűség A/cm ²	kezelés
19	10^{-5}	keverve
20	10^{-5}	keverés nélkül
21	10^{-4}	keverés nélkül
22	$5 \cdot 10^{-4}$	keverés nélkül

Kevert oldatban $1 \cdot 10^{-5}$ A/cm²-es árammal katódosan polarizálva az elektródot a kikapcsolási periódusban a potenciál a Ge/GeO (barna) potenciáljára áll be (19. ábra.) Anódos polarizáció kezdetén a GeO (sárga)-vá történő átalakulás indul meg, de további polarizációval az alkalmazott áramsűrűségnél visszaesik a GeO (fekete)-re, kikapcsolva a GeO (sárga) felé tolódik el a nyugalmi potenciál. Ismételt katódos polarizációval megjelenik a GeO₂ (hexagonális), azonban a potenciál fokozatosan a Ge/GeO(barna) átalakulásnak megfelelő értékre emelkedik ismét. Keverés nélkül anódos polarizá-

cióval az előzőekkel megegyező eredményt kaptunk, de a kezdeti szakaszban határozottan kialakult a Ge/GeO_2 (hexagonális)-nak megfelelő potenciál, amely katódos polarizációnál is határozottan kirajzolódik. (20. ábra.)



19. ábra



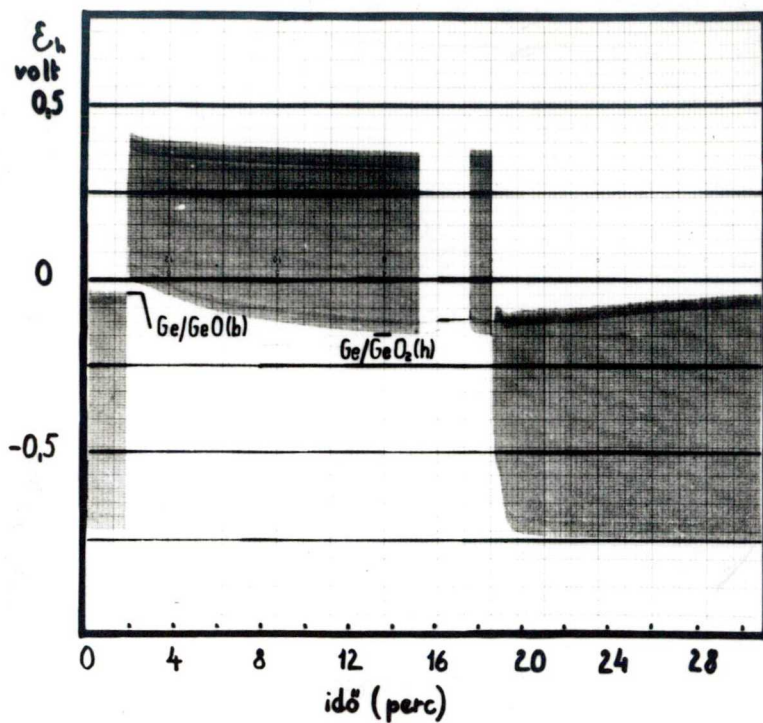
20. ábra

Keverés nélküli oldatban 10^{-4} A/cm²-es katódos polarizáció esetén stationárius potenciálként a Ge/GeO (barna) potenciál áll be (21. ábra). Anódos polarizációkor a nyugalmi potenciál szint a Ge/GeO (barna)-ról fokozatosan a Ge/GeO₂ (hexagonális) potenciáljára tolódik el. A 22. ábrán $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²-es áramsűrűség mellett keverés nélküli elektrolitban kapott eredmény látható. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy az áramsűrűség növekedésével az anódos és katódos polarizációnál nyert sávok átfedése nő. Továbbá minél nagyobb az áramsűrűség, annál nagyobb az anódos és a katódos polarizáció megkezdésekor az áram bekapcsolási periódusában megjelenő pik.

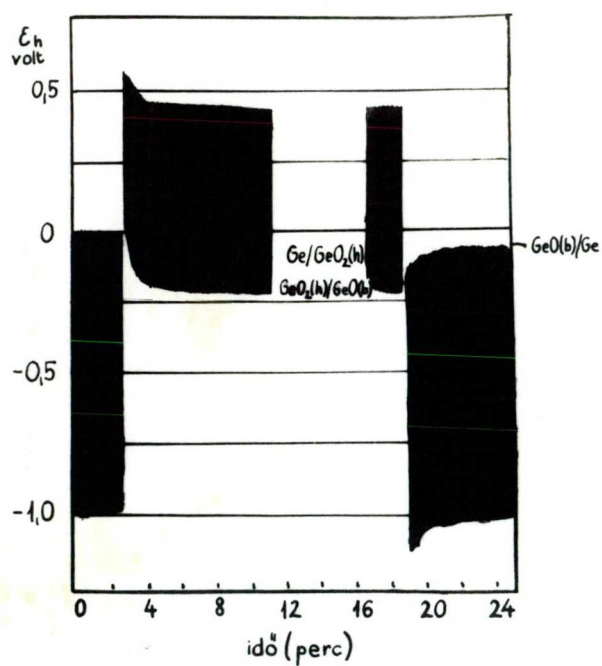
[44]. Anódos polarizációkor GeO₂ (hexagonális)/GeO (barna) átalakulás megy végbe, majd hosszabb idejű kikapcsoláskor Ge-ből képződik a GeO₂ (hexagonális), s nem a GeO-ból. Ismételt katódos polarizációkor a GeO(barna)/Ge átalakulás megy végbe.

A 3,6-os pH-jú oldatban végzett kísérletek körülményei a következők:

ábra- szám:	jel	áramsűrűség A / cm ²	kezelés
23		$2 \cdot 10^{-6}$	keverés nélkül
24		$2 \cdot 10^{-6}$	keverve
25	a	$1,5 \cdot 10^{-5}$	keverve
	b		keverés nélkül
26		10^{-4}	keverés nélkül
27	a	$5 \cdot 10^{-4}$	keverve
	b		keverés nélkül



21. ábra

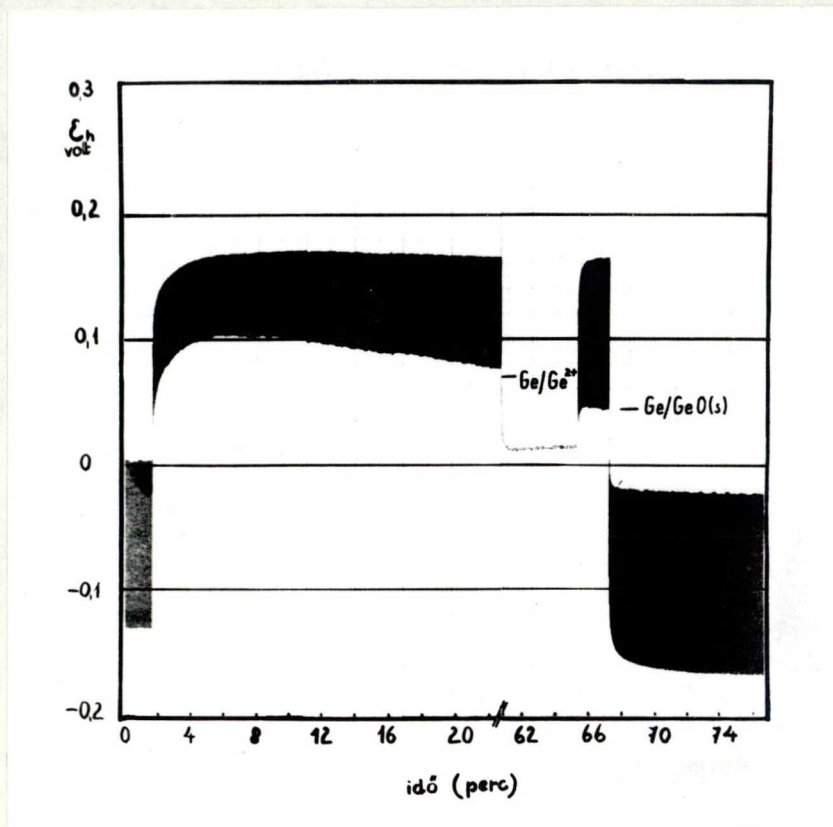


22. ábra

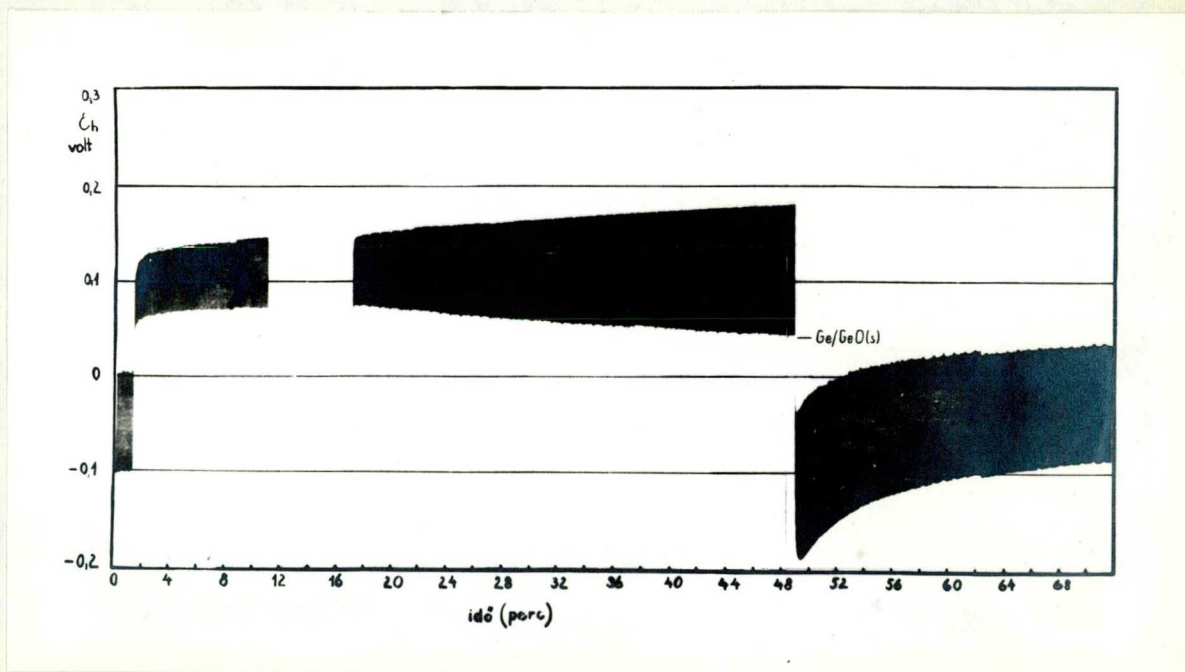
A 23. ábrán a $2 \cdot 10^{-6}$ A/cm²-es polarizáló áram mellett keverés nélküli oldatban felvett diagram látható. Katódos polarizáció során az árammegszakítás periódusában a Ge/GeO (barna) átmenet egyensúlyi potenciáljának megfelelő szint fölé alakul ki a stacionárius potenciál. Ez valószínűleg azt mutatja, hogy ilyen pH-nál kb egyenlő valószínűséggel képződhet a GeO(barna) és a GeO (sárga) módosulat.

Anódos polarizációkor a kialakuló nyugalmi potenciálszint először a GeO (sárga) módosulatsnak megfelelő egyensúlyi potenciál fölé tolódik el. Ez valószínűleg azért következik be, mert anódos polarizáció során a Ge Ge²⁺ alakban oldódik. Az áram kikapcsolása, ill. hosszabb idejű megszállgatott anódos polarizáció alkalmazása a Ge oldódásával egyidőben a GeO (sárga) képződését teszi lehetővé a felületen, s a potenciál értéke a Ge/GeO (sárga) átmenetre áll.be. Ezt bizonyítja az is, hogy kikapcsolt állapotban keverés nélkül, nyugvó elektrolitban is a kialakuló egyensúlyi potenciálszint időbeni ingadozást mutat. Kevert elektrolitban (24. ábra) lényegében ugyanaz a helyzet, mint keverés nélkül. Keveréskor az anódos polarizáció során a Ge/GeO (sárga) átmenet hamarabb alakul ki, ill. katódos polarizációkor is a nyugalmi potenciálszint ugyanezen értéket vesz fel. Ez azt mutatja, hogy kevert oldatban $2 \cdot 10^{-6}$ A-nél az ezen potenciál/pH intervallumban legstabilabb GeO(sárga) módosulat képződik, ill. megmarad mind anódos, mind katódos polarizáció során.

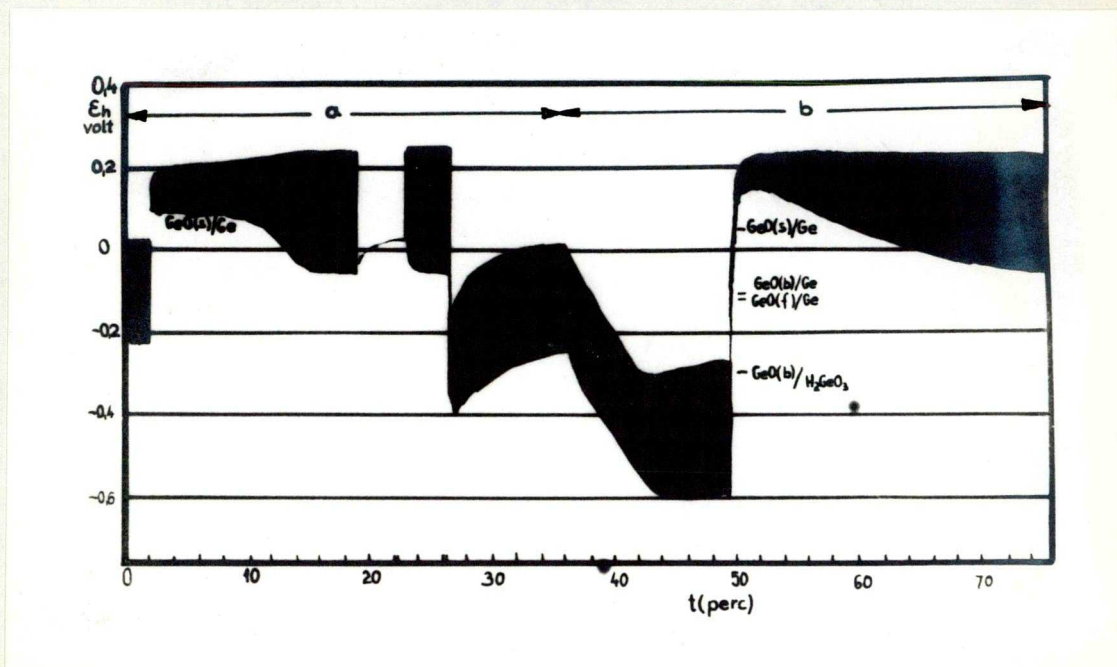
$1,5 \cdot 10^{-5}$ A/cm²-es anódos polarizáció során kevert oldatban (25. ábra) először GeO (sárga) képződik, majd - mivel ezen áram-sűrűség már nagyobb, mint ami a GeO(barna) maximális képződési sebességének megfelelne, - az alacsonyabb egyensúlyi



23. ábra



24. ábra

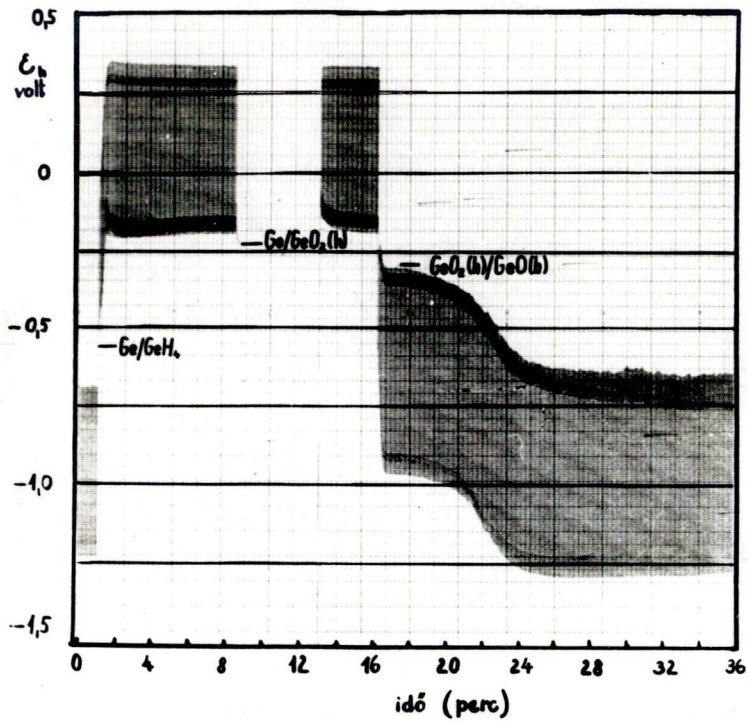


25. ábra

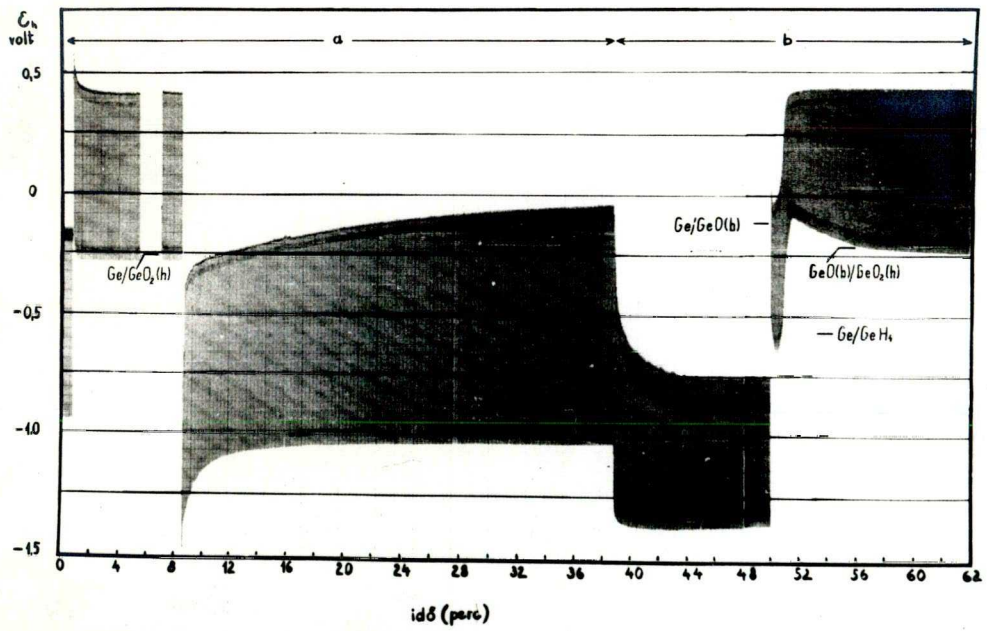
potenciálú Ge/GeO (barna) átmenet jut mindinkább előtérbe, s ennek megfelelően a potenciál is az árammentes periódusokban csökken. A GeO (sárga) képződése továbbra is lejtátszódik, ezért a stacionárius egyensúlyi potenciál nem tolódik el teljesen a tiszta GeO(barna) reversibilis egyensúlyi potenciáljára. Az anódos polarizáció során a GeO(sárga) maximális képződési sebességéhez szükséges polarizáló áramsűrűségeen felüli érték a GeO (barna) képződésére fordítódik. A kikapcsolás pillanatában tehát a felület legkülső részén GeO (barna) réteg van jelen. Az árammentes periódusban azonban ez önként GeO (sárga)-vá alakul. Ily módon azután a megszagatott polarizáció hosszabb idejű lefolytatásával sem tudunk egy összefüggő GeO(barna) réteget előállítani, tehát a Ge/GeO (barna) átmenetnek megfelelő potenciálszintet nem tudjuk elérni. Hogy ezen

pH értéknél a GeO (barna)-nak a GeO (sárga)-vá való átmenete spontán lejátszódik, az is mutatja, hogy ha az áramot hosszabb ideig kikapcsoljuk, akkor a potenciál pozitív irányban a Ge/GeO (sárga) átmenet egyensúlyának megfelelő potenciál érték közelébe tolódik el. Ugyanezen áramsűrűségnél a keverést kikapcsolva katódosan polarizálva a rendszert, a stationárius potenciál fokozatosan a GeO (barna)/ H_2GeO_3 átmenet reverzibilis egyensúlyi potenciál értékére tolódik el. Tehát a katódos bekapcsolási folyamatban alkalmazott áramsűrűség már elegendő ahhoz, hogy a Ge -oxidokat redukálja. A katódos polarizáció kikapcsolása után spontán és nagy sebességgel a GeO (barna) képződik. A polarizáció irányának megfordításával először rövid ideig a GeO (barna) és GeO (fekete) képződik, mely részint az árammentes állapotban önként, részint a polarizációkor is már GeO (sárga)-vá alakul. További polarizáció folytán ugyanazon okokból, mint a kevert oldatnál elmondottuk - fokozatosan eltérbe jut a GeO (barna) képződése a réteg külső felületén.

10^{-4} A/cm^2 -es katódos polarizáció esetén (26. ábra) a Ge/GeH_4 képződik a felületen. Ez azt jelenti, hogy ez az áramsűrűség elegendő nagy ahhoz, hogy kompenzálja az oxidok spontán képződését. A rendszer anódos polarizációjakor ezen áramsűrűségnél GeO_2 (hexagonális) képződik. Ezt a hosszabb idejű kikapcsolás is mutatja. Ismételt katódos polarizáció esetén a képződött oxidok leépülnek. A GeO_2 (hexagonális) redukálódik GeO (barnán) keresztül Ge -vá. Ha leépül a felület, megindul a GeH_4 képződése.



26. ábra



27. ábra

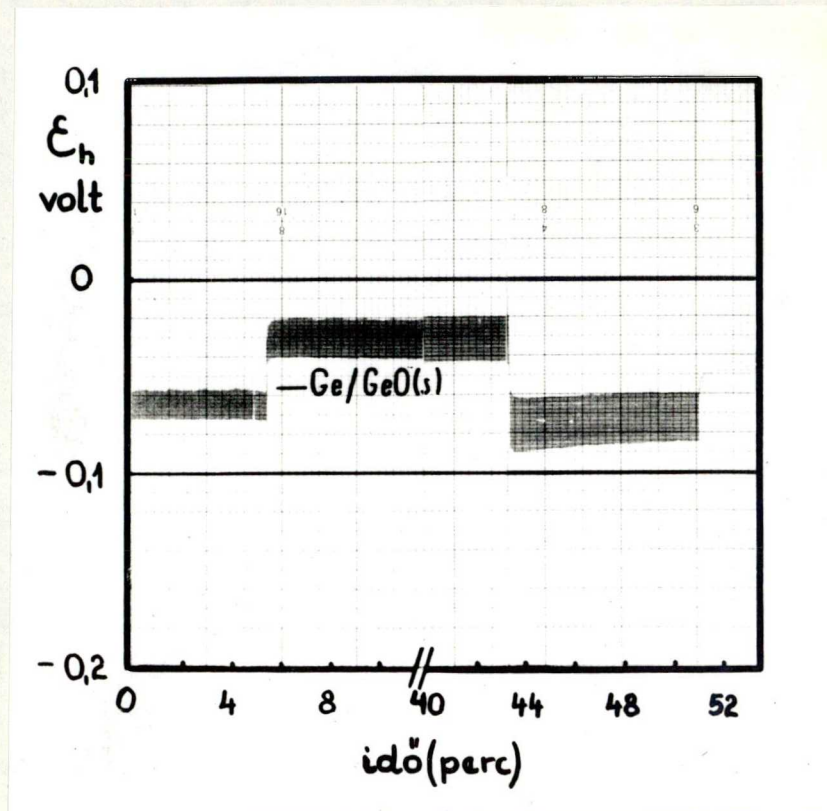
$5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²-es áramsűrűség mellett keverés nélküli oldatban (27. ábra), a képződött oxidok fokozatosan lebomlanak és hidrid alakul ki a felületen (GeH₄). Anódos polarizációval először ezen hidrid bomlik le, GeO (sárga) képződésére az áram kis része fordítódik, s zömmel GeO (barna) keletkezik. A képződött GeO (barna) a kikapcsolási periódusban önként GeO₂ (hexagonális)-sá alakul. Kevert oldatban GeO₂ képződik a felületen.

A pH = 6,6 oldatban az ábrákra vonatkozó kísérletek körülményei a következők:

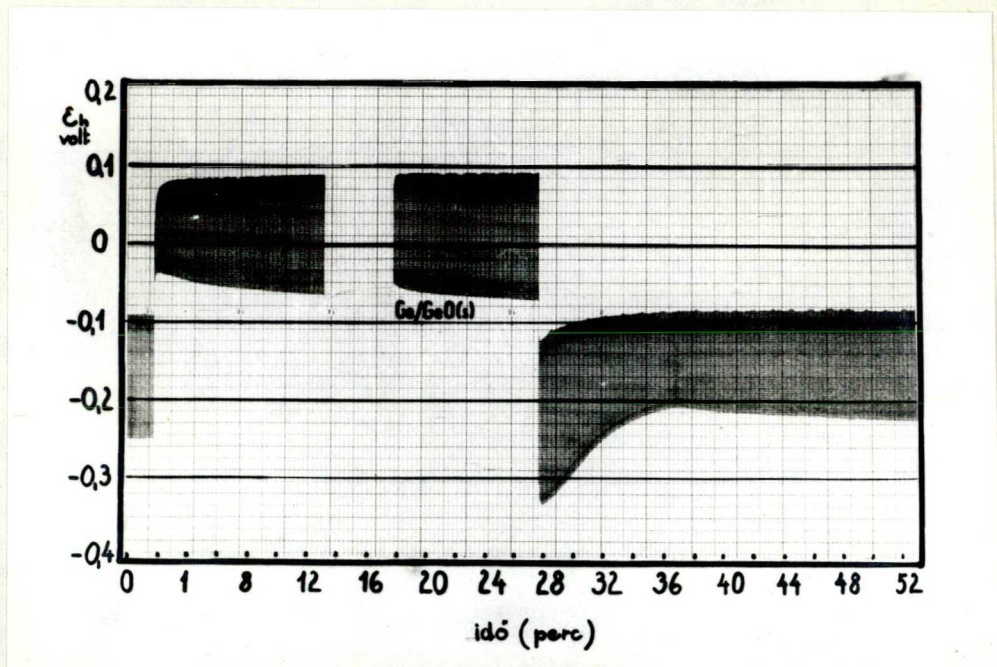
ábra-szám:	jel	áramsűrűség A / cm ²	kezelés
28		10^{-6}	keverve
29		$1,4 \cdot 10^{-5}$	keverve
30		$1,5 \cdot 10^{-4}$	keverve
31		$1,5 \cdot 10^{-4}$	keverés nélkül
32	a	$2 \cdot 10^{-3}$	keverve
	b		keverés nélkül

Kis áramsűrűségnél (10^{-6} A/cm²) az egyensúlyi potenciál valószínű a Ge/Ge²⁺ átmenetnek, katódos polarizációnál pedig az oxiddá való átalakulásnak felel meg (pl. kevert oldatban nyert eredmény a 28. ábrán látható).

Neutrális és lúgos pH- értékeknél a termodinamikailag számított potenciálhoz képest, pozitívabb értékek jelennének meg, így feltételezhető, hogy a kirajzolódó szint a Ge/GeO (sárga) másodfajú elektród stacionárius egyensúlyi potenciálja. Ezt



28. ábra

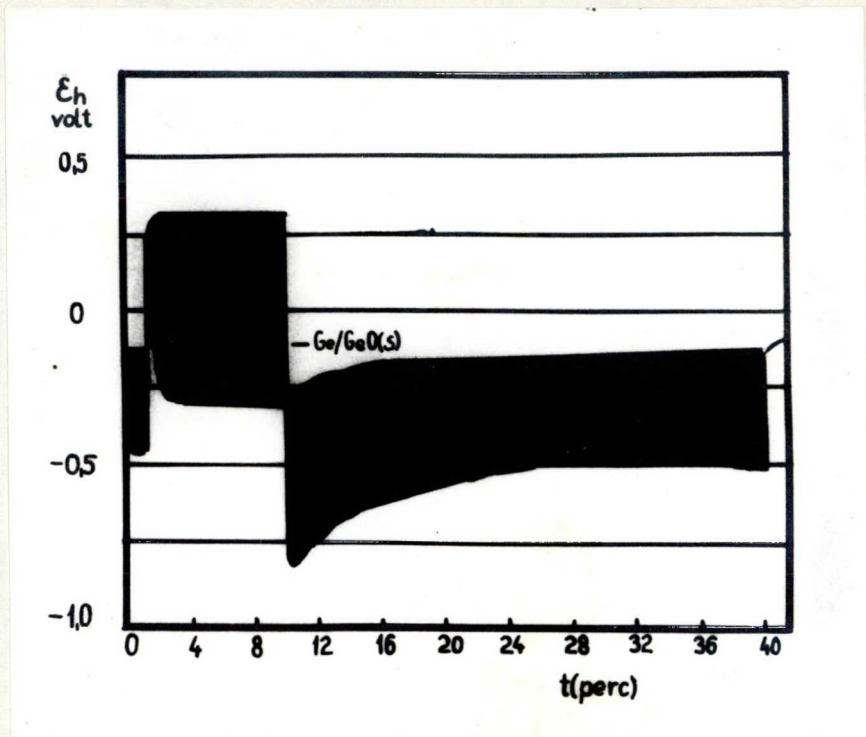


29. ábra

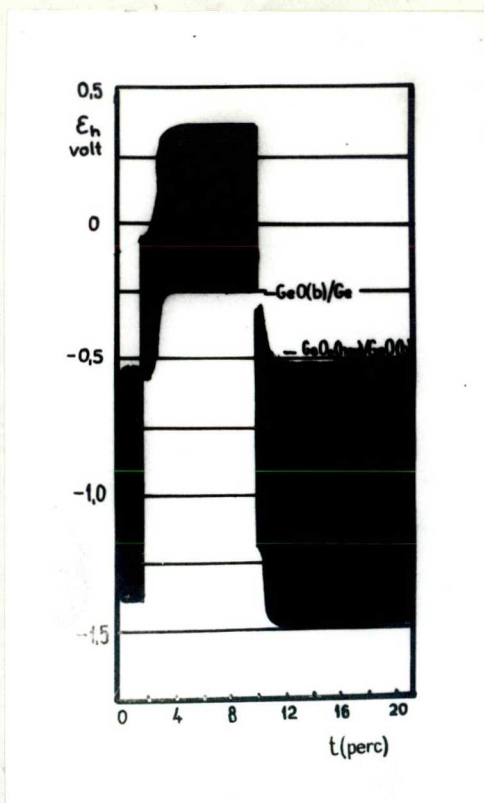
alátámasztja az is, hogy nagyobb áramsűrűséggel katódosan polarizálva a rendszert a kikapcsoláskor kialakuló potenciálszint a Ge/GeO (sárga) átmenetnek felel meg, ill. még nagyobb áramsűrűségnél az anódos polarizáció egyik átmenetileg kialakuló szintje is ugyanezen potenciál értéket vesz fel.

A $1,4 \cdot 10^{-5}$ A esetén kevert oldatban felvett potenciogramnál (29. ábra) katódos polarizációkor a kialakuló stationárius potenciál a Ge/GeO (sárga) átmenetre utal. Az anódos polarizáció során szintén GeO (sárga) képződik.

$1,5 \cdot 10^{-4}$ A mellett kevert elektrolitoldatban felvett potenciogramok (30. ábra.) azt mutatják, hogy katódos polarizációkor a Ge/GeO (barna) átmenet dominál. Anódos polarizációkor - hasonlóan a savasabb oldatokban tapasztaltakhoz - ezen áramsűrűségnél már a periodikus megterhelés során a felületi oxid legkülső részén a GeO (fekete) és GeO (barna) oxidok alakulnak ki, melyek ezen pH értéknél árammentes állapotban GeO (sárga)-vá rendeződnek át. Ezen állítás helyességét az ismételt katódos polarizációkor kialakult Ge/GeO (sárga)-nak megfelelő potenciálszint létrejötte mutatja. Keveretlen oldatban az egyensúlyi potenciálok katódos polarizációnál negatív irányba tolódnak el, és végeredményben a GeO (barna)/GeO₂ (hexagonális) átmenet egyensúlyi potenciál értéke alakul ki. Anódos polarizációkor ezen oxidok fokozatosan alakulnak GeO (barná)-vá (31. ábra.).



30. ábra

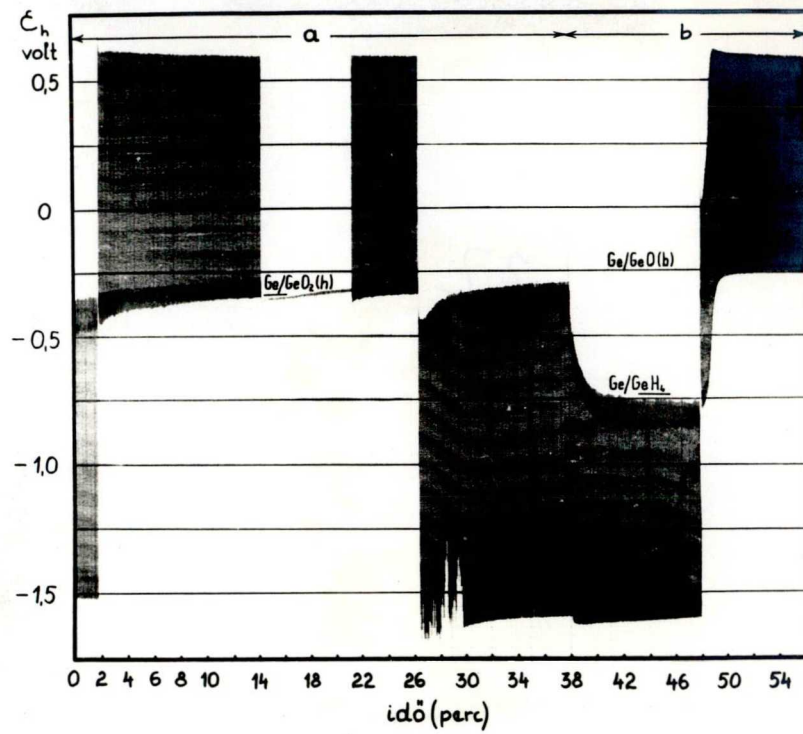


31. ábra

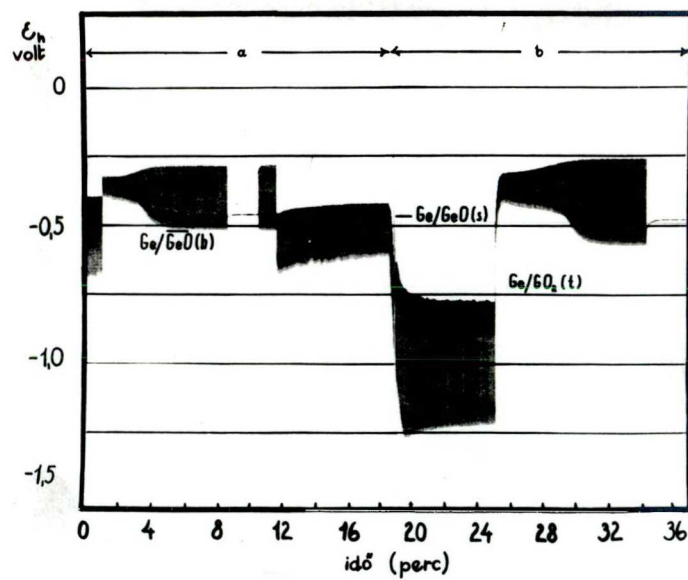
$2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ -es áramsűrűséggel polarizálva kevert oldatokban (32. ábra.) katódosan a Ge/GeO_2 hexagonálisnak megfelelő potenciálszint rajzolódik ki, mely hosszabb idejű kikapcsoláskor valószínű a Ge/GeO (barna) egyensúlyi potenciál értékére tolódik el. A GeO (barna)-nak GeO -(sárgá)-vá való átalakulása igen lassú lehet. Neutrális oldatokban a nagyobb áramsűrűségeknél kisebb átfedést tapasztalhatunk, ill. az egyes labilis rétegek stabilisabb módosulattá való átalakulása lassabban megy végbe. $2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ -es polarizációkor a keverés kikapcsolása után katódosan a Ge/GeH_4 átmenetnek megfelelő értékig tolódik el a potenciálszint. Keverés nélküli oldatban az anódos polarizáció során kialakult potenciál érték a Ge/GeO (barna) átalakulásnak felel meg. Ebből az következik, hogy GeH_4 gázállapotú termékkel fedett elektródon anódos polarizációkor közvetlenül GeO (barna) képződik a felületen.

A 11,65 pH-jú oldatban végzett kísérletek körülményei a következő táblázatban találhatók:

ábra-szám	jel	áramsűrűség A / cm^2	kezelés
33	a b	10^{-4}	keverve keverés nélkül
34		$2 \cdot 10^{-3}$	keverve



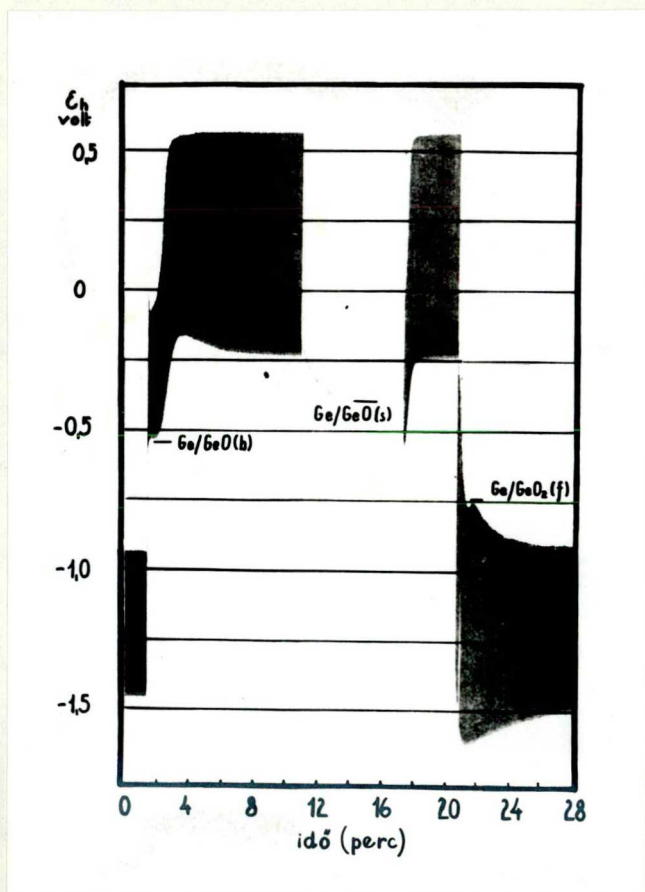
32. ábra



33. ábra

11,65-ös pH- értéknél 10^{-4} A/cm²-rel polarizálva a rendszert a kevert és keveretlen oldatok esetében (33. ábra) a kialakult stationárius potenciál szint a Ge/GeO (sárga), ill. a Ge/GeO (barna) átalakulásának felel meg.

A legfeltűnőbb az, hogy lúgos közegben az átfedés megszűnik kevert és keveretlen oldatokban egyaránt. Megállapítható, hogy a GeO (barna) és a GeO (sárga) ugyanolyan valószínűséggel képződhet. Ezt látszik bizonyítani az is, hogy kisebb áramsűrűséggel polarizálva pozitív irányban a rendszert, majd hosszabb időre kikapcsolva az áramot a GeO (sárga) átmenetnek megfelelő potenciál szint alakul ki (33. ábra). Nagyobb áramsűrűséggel ($2 \cdot 10^{-3}$ A/cm²) polarizálva főleg GeO (sárga) képződik a felületen (34. ábra), míg kezdetben GeO (barna).



34. ábra

Az egyensúlyi potenciál érték GeO (sárga) vonala fölé kerül, és csak hosszabb idejű kikapcsoláskor tolódik el a Ge/GeO (sárga) egyensúlyi potenciál értékére.

V. 11. Potenciosztatikus mérési eredmények.

Savas, semleges és lúgos elektrolit-oldatokban vizsgáltuk meg a Ge viselkedését potenciosztatikus módszerrel. A kísérleti körülmények azonosak voltak a IV. fejezet 8.9. részeiben leírtakkal. A következő ábra a $\text{pH} = 2,05$ elektrolit oldatba felvett görbét mutatja. (35. ábra.).

A görbe alapján megállapítható, hogy katódos polarizáció során GeH_4 képződik, anódos polarizációkor GeO_2 (hexagonális), GeO (sárga), majd a polarizáló potenciál növelésével megkezdődik a Ge^{2+} képződése. A Ge -anód viselkedése megegyezik F. JIRSA [45] elméletével, aki híg kénsav oldatokban hajtott végre elektrolízist, és a képződött termékeket kvalitatíve kimutatta. A Ge -anód felületén a következő reakciók játszódnak le:

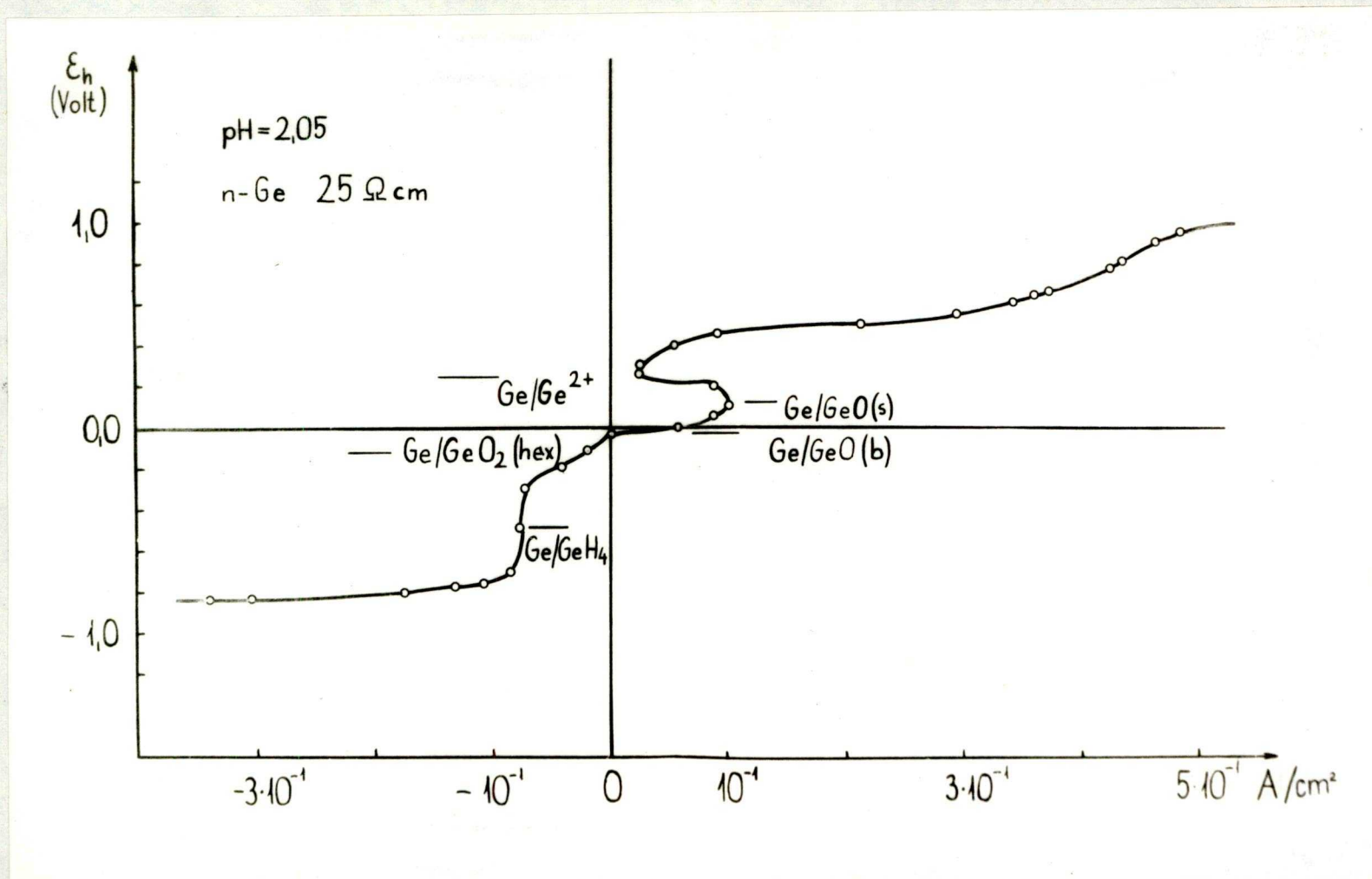


Az áramsűrűség növekedésével a reakció jobbra tolódik.

A Ge -anód először négyvegyértékűen oldódott, majd a kristálystruktúra megbomlása után a



reakció folyik le.



35. ábra

V. 12. Kombinált megszaggatott galvanosztatisz polarizációs -
mozgó fényvált módszerrel nyert kísérleti eredmények.

Az előzetesen CP-4A + W Ag-al²² 25°C-on maratott Ge mintákat a 11. ábrán látható kísérleti elrendezésben helyeztük el. Az elektrolit beöntése előtt a száraz minta felületi rekombinációs sebességét megmértük. Kísérleti körülmények azonosak voltak a IV. fejezet 8. 9. pontjaiban leírtakkal. A galvanosztátot szematikusan a 11. ábrán G-vel jelöltük, az áramszaggató működését a bekeretezett grafikon szemlélteti. A Ge és az oldat között kialakuló potenciálkülönbséget a C kalomelre vonatkoztattuk és a Pg potenciográffal regisztráltuk, majd normál hidrogénelektrodra számítottuk át.

A rekombinációs sebesség mérésére az oldattól teljesen (polietilénnel) elszigetelt P platina tűn előálló fotófeszültséget erősítés után a CRO oszcilloszkópba vezettük, majd fotografikusan regisztráltuk. A térfogat élettartam ismeretében, a fotojel meredekségének mérése után a rekombinációs sebességet [42] irodalomban található nomogram segítségével számítottuk ki.

Maratók összetétele:		Maratási idő
CP-4A	15 ml HF 25 ml HNO ₃ 15 ml jégecetben, 0,3 mg Br ₂ oldva	1,5 perc
WAg	2 ml HF 1 ml HNO ₃ 2 ml 5 % AgNO ₃ oldat	1 perc

A kísérleti eredmények az alábbi táblázatban találhatók:

K ö z e g	Áramsűrűség A/cm^2	Polarizáció	Átalakulások	s ($cm \ sec^{-1}$)
száraz Ge	-	-	-	85
pH=1,6	-	-	GeO(barna)/Ge	335
	500 μA	katódos	GeO ₂ (hex)/GeO (barna) 1800	
	500 μA	anódos	GeO ₂ (hex)/Ge	1000
pH=6,6	-	-	GeO(sárga)/Ge	igen nagy
	14 μA	katódos	GeO(sárga)/Ge	180
	14 μA	anódos	GeO(sárga)/Ge	-
	150 μA	katódos	GeO(barna)/Ge	180
	150 μA	anódos	GeO(sárga)/Ge	340 (860)
pH=11,0	-	-	GeO(sárga)/Ge	igen nagy
	500 μA	katódos	GeH ₄ /Ge	igen nagy
	500 μA	anódos	GeO(sárga)/Ge	1500

A táblázat adatai kvalitatív egyezésben vannak H. GOBRECHT O. MEINHARDT és M. LERCHE [46], valamint V.A. TAGAI és JU.V. FLEBZKOV [47] eredményeivel, amelyek szerint a katódos polarizáció rekombinációs centrumokat eredményez. Továbbá a legnagyobb felületi rekombinációt a nagy hidrogénfejlődés esetében, azaz a GeH₄/Ge reakció tartományában kaptuk.

Összefoglalás

A különböző módszerekkel kapott kísérleti eredmények ugyanazon rendszerben más-más oldalról világították meg a felvetett problémákat. Ennek megfelelően az egyes módszerek a kérdések egyikét, vagy másikat jobban tükrözik, s így kölcsönösen kiegészíthetik egymást.

A modern elektrokémiai kutatások egyre inkább szükségessé teszik a vizsgálati módszerek finomítását, tökéletesítését. A különböző elektrokémiai polarizációs módszerek együttesen kombinálva fizikai paraméterek meghatározásával igen értékes felvilágosítást adnak a polarizáció jelenségének elméleti vonatkozásairól és elősegítik a gyakorlati problémák felderítését, illetve megoldását.

Jelen disszertáció a Ge-elektrolit határfelületen lejátszódó folyamatokkal foglalkozik. E tárgykörrel kapcsolatos elméleti vizsgálatok fontosabb eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze:

A szaggatott galvanosztatisz polarizáció módszerével felvett potenciál - idő diagramoknak az árammegszakítás periódusában mért potenciál értékeiből - termodinamikai adatok alapján számolt potenciál/pH egyensúlyi diagramokkal való összehasonlítás alapján - megállapítható, hogy az alkalmazott áramerősség mellett, milyen termékek képződnek az elektród felületén.

A Ge anódos oldódása savas közegben Ge^{2+} ion alakjában csak igen kis áramsűrűség esetében figyelhető meg. Az áramsűrűség növelésével (10^{-5} A/cm^2) anódos polarizációkor GeO (barna) képződik az elektród felületén. 10^{-4} A/cm^2 áramsűrűségnél pedig GeO_2 (hex) képződik a Ge-ből, ill. GeO(barna)-ból. Ezen eredmények jól összevethetők F. Jirsa [45] eredményeivel, aki alacsony áramsűrűségeknél azt tapasztalta, hogy a Ge könnyen oldódik, míg magasabb áramsűrűségeknél fehér, ill. sárga rétegek kialakulását figyelte meg az elektród felületén. A polarizáció megszűnésével a GeO_2 (hex) feloldódik, és ismét a GeO(barna) képződése határozza meg a potenciált (18. ábra). Ezen vizsgálatok megegyeznek B. Lovrecek és J.O'M. Bockris [12] kísérleti eredményeivel is, akik kimutatták, hogy alacsony pH-tartományban a Ge/GeO (barna) folyamat a potenciál meghatározó.

Neutrális oldatokban kis áramsűrűségek esetén ($i = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$; $i = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$; $i = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) anódos, ill. katódos polarizációkor, valamint a polarizációk megszüntetésekor GeO (sárga) képződést találtunk az elektród felületén. Az áramsűrűség növelésével ($i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) keverés nélküli kísérleteknél a Ge-anód felületén Ge-nak GeO(barna)-vá való átalakulása meggyégbe.

Megállapítható, továbbá, hogy lúgos közegben GeO(barna) és a GeO (sárga) ugyanolyan valószínűséggel képződhet (ld: 33. ábra).

Eredményeink alapján látható, hogy savas közegben az anódos és katódos polarizációnál nyert sávok átfedése nő az áramsűrűség növelésével. Ez az átfedés a pH növekedésével csökken és lúgos közegben megszűnik. Hasonló jelenséget tapasztalt n-típusú Ge esetén O. Meinhardt is [48].

Potenciosztatikus módszerrel nyert kísérleti eredményeink összhangban vannak a fent említett módszerrel kapott kísérleti eredményekkel. A görbék lefutása az n-típusú félvezetőkre jellemző.

A megszagatott galvanosztatis polarizációs módszerrel kialakult rétegek tulajdonságainak jobb megismerése érdekében, egyidejűleg megmértük a felületi rekombinációs sebességeket (ld: V. fejezet 12. pont táblázata). Megállapíthatjuk, hogy a legnagyobb felületi rekombinációs sebességet a Ge/GeH_4 átalakulás esetén kaptunk.

T a r t a l o m j e g y z é k

	oldal.
I. Bevezetés.	
II. Elméleti összefoglalás.	
1. Félvezető -elektrolit határfelületen végbemenő folyamatok vizsgálata	5
2. A Ge-H ₂ O biner rendszer potenciál/pH egyensúlyi diagramja	11
3. A Ge stabilitása	24
4. Alapvető elektródfolyamatok az elektrokémiai korróziónál félvezető elektródok esetén	25
III. Az alkalmazott vizsgálati módszerek.	
5. Megszaggatott galvanosztatis polarizációs módszer	29
6. Potenciosztatis módszer	37
7. A felületi rekombinációs sebesség mérése mozgó fényfolttal történő generálás esetén; elektrolit alatti méréseknél kombinálva a megszaggatott galvanosztatis polarizációs módszerrel.	44
IV. Kísérleti rész.	
8. Minta előkészítés.	47
9. Kísérleti elrendezés leírása.	47
V. A kísérleti eredmények és azok értékelése.	
10. Megszaggatott galvanosztatis polarizációs módszerrel nyert mérési eredmények és azok értékelése Ge/H ₂ O rendszerben.	51
11. Potenciosztatis mérési eredmények	72

12. Kombinált megszaggatott galvanosztatis polarizáció - mozgó fényfolt módszerrel nyert kísérleti eredmények	
---	--

74

VI. Az eredmények összefoglalása.	
VII. Felhasznált irodalom.	

I r o d a l o m :

- [1] Copeland, A.W., G.D. Black, A.B. Garrett: Chem.Rev., 31, 177 (1942).
- [2] Brattain W.H., C.G.B. Garrett: Bell.System Tech.J., 34, 129 (1955).
- [3] Litovcsenko, V.G., A.B.Gorbany, V.J.Ljusenko: Elektronnye processzi na poverhnoshti i monokrisztallieseszkikh szlojah poluprovednikov (Nauka, Novosziborsz, 1967), 77. o.
- [4] Vasziljeva, L.L., Sz.V. Pekrovszkaja, Av.Rzsanov 1[3] 18.o.
- [5] Szünorov, V.F., A.A.Antoniskisz, A.I. Csmilsev, N.M.Alejnikov: 1[3] 153.o.
- [6] Green, M.: Electrochem of Semiconductors, London N.Y.(1962).
- [7] Wagner, C.W. Schottky: Z.Phys.Chem.B. 11, 163 (1930).
- [8] Reiss, H.C.B. Fuller; J. Metals 8, 276 (1956).
- [9] Gobrecht, H., O. Meinhardt: Physikalische Chemie 67, 151 (1963).
- [10] Boddy, P.J.; J. Elektroanal Chem. 10, 199-244 (1965).
- [11] Green M.; J.Chem.Phys. 31, 200 (1959).
- [12] Lovrecek, B., J.O'M. Bockris; J.Phys.Chem. 63, 1368 (1959).
- [13] Garasso, J.J., M.M.Faktor: Elektrochemistry of Semiconductors (P.J. Holmes) London - N.Y., Academic Press, (1962).
- [14] Fourbaix, M:Atlas D' Equilibres Electrochimiques Paris Gouthier - Villars et Cie Editeur - Imprimeur - Libraire (1963)
- [15] Fourbaix M: Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, E. E. Arnold, London (1949).
- [16] Everest, D.A., J.C. Harrison; J.Chem.Soc. 4319 /1957).
- [17] Tabahaev, J.V. K.A. Avduevskaya: Zhur. Neorg. Khim. 3, 2165 (1958).

- [18] Dennis, L.M.: Z. Anorg.Chem. 174, 97 (1928).
- [19] Johnson, O.H.: Chem. Rev. 51, 431-69 (1962).
- [20] Tananaev, J.V., K.A. Avduevakaya: Zhur. Neorg. Khim. 3, 2172 (1958).
- [21] Antikainen, P.J.: Acta Chem.Scand. 13, 312 (1959).
- [22] Pugh, W.J.Chem.Soc. 2828 (1926).
- [23] Miller, J.H.: J.Amer.Chem.Soc., 44, 2493 (1922).
- [24] Miller, J.H.: C.E. Gulezian: J.Amer.Chem.Soc. 51, 2029 (1929).
- [25] Antikainen, P.J.: Suomen Kemistilehti B. 123 (1957).
- [26] Pugh, W.: J.Chem.Soc. 1994 (1929).
- [27] Jolly, W.L., W.M. Latimer: J.Amer.Chem.Soc., 74, 5751 (1952).
- [28] Mjamlin, V.A. Ju. V. Pleszkov: Elektrokemija poluprovodnykov, Izd. Nauka Moskva, (1965).
- [29] Nagel, K., R. Onse, E. Lange: Z. Elektrochem 61, 795 (1957).
- [30] Ohse, R.: Z. Elektrochem 63, 1063, (1959).
- [31] Ohse, R.: Z. Elektrochem 64, 1171 (1960).
- [32] Lange, E., H. Göhr: "Thermodynamische Elektrochemie" Bithig Verlag GMBH, Heidelberg (1962).
- [33] Pourbaix, M., P.Vandervelden: Corr.Sci., 5, 91 (1965).
- [34] Lorenz, W.: Z. Elektrochem, 58, 912 (1954).
- [35] Vetter, K.J.: "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag Berlin (1961).
- [36] Horváth J., L. Hackl: Check of the potential/pH equilibrium diagrams of Me-S-H₂O ternary systems by intermittent galvanostatic polarization" 15 CITCE Meeting, London- Cambridge (1964).

- [37] Horváth J., L. Hackl, A. Rauscher: "Investigation of the possibilities of corrosion inhibition in metalsulphurwater ternary systems on the basis of potential/pH equilibrium diagrams" 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara (1965).
- [38] Prazak M.: Corrosion, 19, 75 (1963).
- [39] Greene H.D., R.B. Leonard: Electrochimica Acta 9, 45 (1964).
- [40] Adam, G. Z.: Naturforschg. 9a 617 (1954).
- [41] Gyulai, J.: Doktori disszertáció (1960).
- [42] Gyulai, J. L. Michailovits, E. Rauscher; Acta Phys. et Chem. 13, 99 (1967).
- [43] Gyulai, J., E. Rauscher, L. Michailovits: "Félvezető eszközök vizsgálati módszerei" Szimpózium Budapest. (1967).
- [44] Beck, F., M. Gerischer: Z. Electrochem. 63, 500 (1959).
- [45] Jirsa F.: Z. Anorg. u. Allg. Chem. 268, 84 (1952).
- [46] Gobrecht, H.O. Meinhardt, M. Lerche; Ber. Bunsenges 67, 486, (1963).
- [47] Tagai V.A., J.V. Fleszkov: Fiz. tverd. tela 4, 343, (1962).
- [48] Meinhardt O.: Doktori értekezés Berlin (1965).

A disszertáció a József Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizika, és Általános és Fizikai Kémiai Intézeteiben készült. Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Budó Ágoston akadémikus, tanszékvezető egyetemi tanárnak és Dr. Márta Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, munkám hathatós támogatásáért.

Köszönet illeti továbbá dr. Gyulai József tudományos munkatársat, munkám irányításáért és az eredmények értékelésénél nyújtott segítségéért, valamint dr. Horváth József adjunktust, a kémiai tudományok kandidátusát, a disszertáció összeállításánál nyújtott sokrétű tanácsáért.

