

О.О. Балицький¹, Н.М. Поліщук²

Вплив водню на електрохімічні властивості сплавів системи GaSe-PbSe

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, 50, факультет електроніки, вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна, e-mail: olexybal@yahoo.com

²Луцький національний технічний університет, технологічний факультет, вул. Львівська, 63, м. Луцьк, 43018, Україна, e-mail: namp@ukr.net

Проведено дослідження електрохімічних характеристик наводнених та ненаводнених сплавів системи GaSe-PbSe у середовищах демінералізованої води, сірчаної та селенистої кислот. Встановлений зв'язок фазового складу сплавів з електродним потенціалом.

Ключові слова: селеніди галію та свинцю, складні напівпровідникові сполуки, наводнювання, електрохімічний потенціал.

Стаття постуила до редакції 11.08.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

На сучасному етапі розвитку сонячної енергетики широко використовують фотомодулі на основі простих напівпровідників, таких як кремній та германій. Проте, з кожним роком зростає частка виробництва елементів на основі складних напівпровідникових структур, зокрема CIGS ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$), CdTe, органічних полімерних матеріалів.

Не дивлячись на те, що процеси отримання напівпровідникових сплавів пов'язані з певними труднощами, синтез складних напівпровідників має ряд переваг у порівнянні з простими напівпровідниками. Аналізуючи фазові діаграми та контролюючи процеси кристалізації, можна отримати сплав із заданими властивостями та мінімальною кількістю дефектів [1-3].

Халькогеніди металів знайшли застосування у фотоелектроніці. На відміну від простих напівпровідників, вони характеризуються більшою радіаційною стійкістю, іншими областями випромінювання, отриманням складних сполук при поєднанні бінарних, потрійних сполук та простих речовин. Важливою особливістю халькогенідних напівпровідників є можливість тонкоплівкових структур, що дозволяє виготовляти фотомодулі з меншою матеріалоемністю та знаходити нові сфери для їх застосування [4, 5].

Проте властивості фотомодулів на основі

халькогенідів при експлуатації деградують швидше, ніж найпоширеніших кремнієвих. Отримання та утилізація напівпровідникових матеріалів на основі складних сполук часто викликає певні труднощі через вміст токсичних речовин, таких як Cd, Ga, S, P. Отже, зусилля багатьох виробників направлені на розробку більш ефективних та екологічних сонячних модулів [6].

Електрохімічні процеси лежать в основі багатьох приладів для перетворення сонячної енергії. Особливістю електрохімічної реакції є поєднання хімічного та електрохімічного типів взаємодії. Хімічний тип взаємодії здійснюється при тісному контакті реагуючих речовин, а обмін частинок проходить хаотично, неупорядковано. Енергетичний ефект хімічної реакції виражається в формі теплоти. Електрохімічна взаємодія полягає в переході електронів через середовище, що проводить електричний струм: метал, напівпровідник, електроліт. Перехід від однієї відновника до окисника проходить по досить довгій відстані, значно більшій за розміри частинок. Рух електронів та іонів проходить направлено та упорядковано, супроводжуючись їх переходом через границю розділу електрод – електроліт. В результаті електрохімічної реакції утворюється або поглинається не тільки теплота, але й електрична енергія [7-9].

Електрохімічні реакції, що протікають у фотоелементі стимулюються енергією поглиненого сонячного випромінювання. На електроді, що

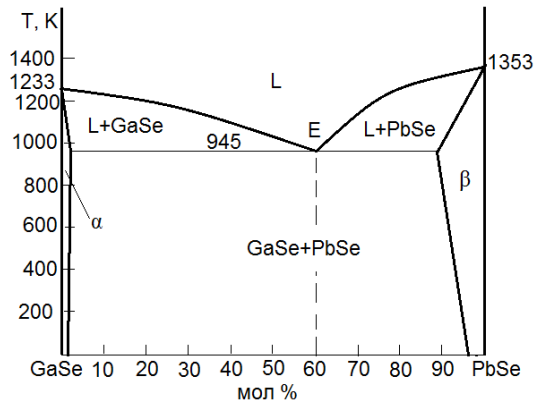


Fig. 1. The phase diagram of GaSe-PbSe.

знаходиться у рівноважному стані протікають лише хімічні реакції. Якщо збільшити чи зменшити потенціал електроду, то це зумовить виникнення електричного струму. Такий процес називається поляризацією. Після протікання нерівноважних процесів структура границі розподілу електрод – електроліт змінюється, що в свою чергу приводить до зміни електродного потенціалу електроду. Отже, електрохімічною поляризацією можна вважати відхилення потенціалу від рівноважного викликани дією зовнішнього потенціалу. Величина відхилення називається перенапруженням електроду [10].

Дослідження селеніду галію, інтеркальованого нікелем та кобальтом, приведені в роботах [11, 12] показали відчутну зміну характеру магнітних, електричних властивостей. В даній статті проведено аналіз зміни електрохімічних властивостей сплавів системи GaSe–PbSe до та після інтеркалювання воднем.

I. Матеріали та методи дослідження

Об’єктом дослідження є кристали сплавів системи GaSe–PbSe. GaSe та PbSe – бінарні селеніди. GaSe – шаруватий кристал, має 4 алотропні модифікації (β , ϵ , δ , γ) з гексагональною або ромбоєдричною ґраткою. На відміну від системи Ga – Se, в системі Pb – Se утворюється лише одна сполука з вмістом 50,0005 % Se. PbSe має кубічну ґранецентровану ґратку та не володіє поліморфізмом. Температура плавлення селеніду галію становить 960 °C, а селеніду свинцю – 1080 °C [13, 14].

Система GaSe–PbSe (рис. 1) представляє собою

ряд твердих розчинів з двома областями гомогенності при 4% GaSe та не більше ніж 1 мол % PbSe. При 40 % GaSe та температурі 945 K утворюється евтектика.

Кристали сплавів, хімічний склад яких показано в таблиці 1 були отримані сплавленням речовин високої чистоти: галію (99,999 %), селену (99,999 %) та свинцю (99,999 %).

Стехіометричну кількість вихідних компонентів поміщали в кварцеві ампули та нагрівали до температури 770 K зі швидкістю 50 K/год, а далі – зі швидкістю 100 K/год до 1450 K та витримували розплав протягом 2...3 годин, після чого повільно охолоджували. Отримані кристали піддавали гомогенізаційному відпалу протягом 150 годин і температурі 620 K.

Подібно до GaSe, сплави мають шарувату структуру та легко розщеплюються лезом на тонкі шари. Поверхня сколу не потребує додаткової механічної обробки. Кристали інтеркалювали воднем з газової фази при температурі 400 °C за тиску 10 МПа протягом 3 годин.

Наводнений та ненаводнений зразки поляризували за допомогою потенціостату Scanning Potentiostat mod. 362 EG&G PARC при кімнатній температурі у різних середовищах: у дистильованій воді, 1 M розчині H_2SeO_3 та 26 % розчині H_2SO_4 .

Перед початком електрохімічних досліджень проводили наступну підготовку: протирали зразки чистою тканиною та знежирювали розчином етилового спирту; вимірювали лінійні розміри зразка та обчислювали площу поверхні контакту з електролітом.

В якості електроду порівняння використовували хлор-срібний (Ag/AgCl) електрод Metrohm AG 9101 Herisau, допоміжним служив каломелевий електрод ЭВЛ-1М1 (Pt/Hg/Hg₂Cl₂/Cl), а робочим електродом – досліджуваний зразок.

В електрохімічну комірку заливали потрібний електроліт та вимірювали електродний потенціал і силу струму електроду при освітленні сонячними променями та у темряві. Потенціал поляризації змінювали за допомогою потенціостату ступінчасто з кроком 10 мВ в бік менших (негативніших) значень в межах ΔE / - 150 мВ.

II. Результати дослідження

Величина поляризації залежить від природи

Table 1

The chemical composition of samples of GaSe-PbSe system

Chemical formula	Contents Ga, %	Contents Pb, %	Contents Se, %
(GaSe) _{0,005} (PbSe) _{0,995}	0,12	72,22	27,66
(GaSe) _{0,025} (PbSe) _{0,975}	0,58	70,4	29
(GaSe) _{0,04} (PbSe) _{0,96}	0,9	69,3	29,7
(GaSe) _{0,1} (PbSe) _{0,9}	2,55	68,45	28,98
(GaSe) _{0,2} (PbSe) _{0,8}	5,39	64,08	30,527
(GaSe) _{0,6} (PbSe) _{0,4}	15,3	27,4	42,68
(GaSe) _{0,8} (PbSe) _{0,2}	35,4	18,2	46,5
(GaSe) _{0,9} (PbSe) _{0,1}	38,6315	12,755	48,612

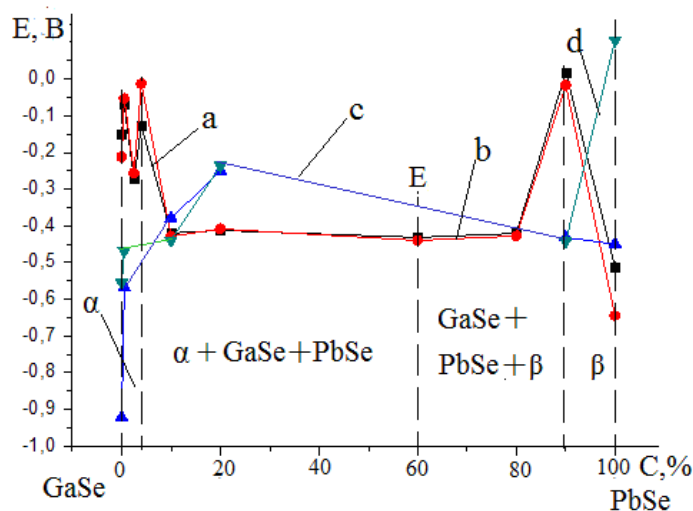


Fig. 2. The dependence of electrode potential for concentration of GaSe phase in alloys of GaSe-PbSe system in distilled water: a– clean crystals to light; b – clean crystals in darkness; c- hydrogenated crystals in the sunlight; d - hydrogenated crystals in the dark.

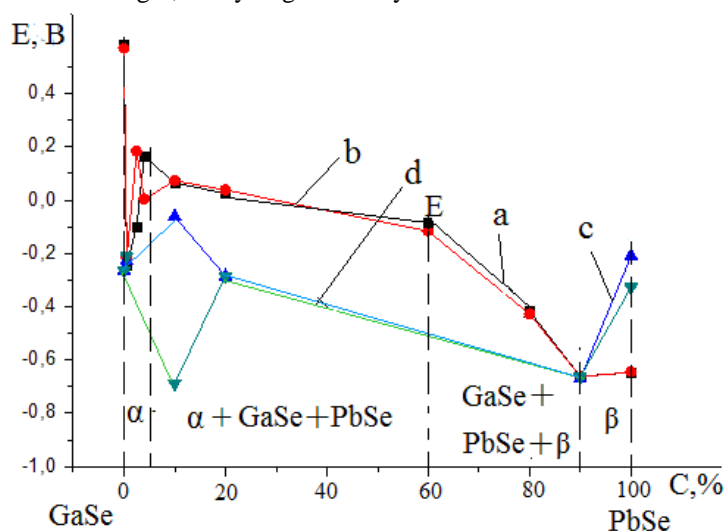


Fig. 3. The dependence of electrode potential for concentration of GaSe phase in alloys of GaSe-PbSe system in H_2SeO_3 in: a– clean crystals to light; b – clean crystals in darkness; c- hydrogenated crystals in the sunlight; d - hydrogenated crystals in the dark.

реакції та густини струму. Значення поляризації тим більше (за модулем), що більший струм, тобто що більше відхилення від рівноваги. Коли поляризацію пов'язують з конкретною електродною реакцією, її називають перенапругою – це різниця між потенціалом електрода, через який пропускають струм, та рівноважним потенціалом досліджуваної електродної реакції. Кількісною характеристикою електрохімічної реакції можна вважати поляризацію при певних значеннях густини струму або ж густину струму за визначеної поляризації [10, 16].

Проте, детальніше охарактеризувати електрохімічну реакцію можна за допомогою електрохімічних кривих, що показують залежність швидкість перебігу електрохімічної реакції (I , A/m^2) від перенапруження (E , eВ). Отриманих дані аналізували та порівнювали за допомогою графіків, побудованих в координатах величини потенціалу електрохімічної реакції (E , eВ) від концентрації (C , %) фази GaSe.

При дослідженні електрохімічних характеристик у середовищі демінералізованої (дистильованої) води було виявлено, що найбільші за модулем значення електродного потенціалу мають наводнені кристали PbSe при освітленні сонячними променями -0,92 В, а у темряві -0,55 В. Для ненаводнених зразків цієї сполуки електродні потенціали набувають значень -0,15 В при освітленні, -0,21 В у темряві.

Значення потенціалів наводненого сплаву $(GaSe)_{0,005}(PbSe)_{0,995}$ менші відносно потенціалів сполуки PbSe та становлять -0,57 В на світлі та -0,49 В у темряві. Для ненаводненого кристалу спостерігалась аналогічне зменшення потенціалу електрохімічної реакції: -0,07 В при освітленні сонячними променями та -0,05 В у темряві.

При подальшому збільшенні вмісту фази GaSe величина потенціалів електрохімічної реакції зростає і для сплаву $(GaSe)_{0,1}(PbSe)_{0,9}$ складає -0,42 В на світлі і -0,43 В у темряві для ненаводнених зразків, а для наводнених відповідно -0,37 В та -0,44 В.

Структура сплавів $(\text{GaSe})_{0,2}(\text{PbSe})_{0,8}$ та $(\text{GaSe})_{0,8}(\text{PbSe})_{0,2}$ представляє собою механічну суміш фаз, а сплав $(\text{GaSe})_{0,6}(\text{PbSe})_{0,4}$ є евтектикою для системи GaSe–PbSe. Як видно з рис. 2, значення електрохімічних потенціалів цих сплавів близькі за значенням. Так, електрохімічні потенціали ненаводнених зразків сплаву $(\text{GaSe})_{0,2}(\text{PbSe})_{0,8}$ набувають значень: -0,41 В при освітленні і -0,4 у темряві. Для наводнених зразків ці параметри становлять відповідно -0,25 В і -0,236 В. Електрохімічні потенціали сплавів $(\text{GaSe})_{0,6}(\text{PbSe})_{0,4}$ та $(\text{GaSe})_{0,8}(\text{PbSe})_{0,2}$ становлять -0,43 В і -0,42 на світлі та -0,44 В і -0,43 В у темряві.

Електрохімічні потенціали ненаводненого сплаву $(\text{GaSe})_{0,9}(\text{PbSe})_{0,1}$ становлять 0,19 В на світлі та -0,176 В у темряві, для наводненого зразка електрохімічний потенціал складає -0,43 В при освітленні та -0,44 у темряві.

Електродний потенціал ненаводнених кристалів GaSe складає -0,51 В на світлі та -0,64 В у темряві, для наводнених зразків ці значення становлять відповідно -0,45 В та 0,1 В.

При поляризації сплавів системи GaSe–PbSe у 1 М розчині H_2SeO_3 (рис. 3) потенціали ненаводнених зразків сполук GaSe та PbSe характеризувались наступними значеннями електрохімічного потенціалу: -0,65 В і 0,58 В при освітленні, -0,65 В та 0,57 В у темряві. Електрохімічні потенціали наводнених сполук досягали менших значень, ніж ненаводнених та становили -0,21 В на світлі і -0,33 В для GaSe, а для PbSe – -0,27 В і -0,26 В відповідно.

Твердий розчин $(\text{GaSe})_{0,005}(\text{PbSe})_{0,995}$ у розчині селеністої кислоти поляризується слабше, а електрохімічний потенціал реакції досягає -0,24 В на світлі і -0,21 В. Введення водню суттєво не впливає на електрохімічні потенціали реакції, що складають -0,23 В при освітленні сонячними променями і -0,21 В у темряві.

Електрохімічні криві ненаводнених сплавів $(\text{GaSe})_{0,025}(\text{PbSe})_{0,975}$ та $(\text{GaSe})_{0,04}(\text{PbSe})_{0,96}$ зміщені в

сторону додатніших значень у порівнянні з попереднім сплавом до -0,1 В і 0,16 В при освітленні променями видимого діапазону та 0,18 В і 0,005 В у темряві.

Характер зміни електрохімічного потенціалу для механічних сумішей $(\text{GaSe})_{0,1}(\text{PbSe})_{0,9}$, $(\text{GaSe})_{0,2}(\text{PbSe})_{0,8}$, $(\text{GaSe})_{0,6}(\text{PbSe})_{0,4}$, $(\text{GaSe})_{0,8}(\text{PbSe})_{0,2}$ лінійний з екстремумом в точці евтектики, де $E = -0,08$ В при освітленні та $E = -0,12$ В у темряві.

Для сплаву $(\text{GaSe})_{0,9}(\text{PbSe})_{0,1}$ характерні досить високі за модулем значення електрохімічного потенціалу, що становлять -0,66 В на світлі і -0,663 у темряві. Інтеркалювання воднем фактично не впливає на потенціал електрохімічної реакції даного сплаву та набуває значень -0,67 В при освітленні і -0,663 В без доступу сонячних променів.

Як видно з рис. 4, при електрохімічній реакції у 26 % розчині H_2SO_4 для сплавів системи GaSe–PbSe притаманний схожий до інших середовищ характер зміни електродного потенціалу, проте в цьому випадку прослідковуються певні особливості.

Найвищими значеннями електродного потенціалу характеризується ненаводнений α -твердий розчин $(\text{GaSe})_{0,04}(\text{PbSe})_{0,96}$ (0,12 В на світлі та -0,013 В у темряві).

Для сполуки PbSe характерні відносно високі значення електрохімічного потенціалу: -0,24 В при освітленні і -0,26 В у темряві. Як показують досліди, вміст водню слабо впливає на величину електродного потенціалу сполуки (-0,25 В при освітленні, -0,26 В у темряві).

Для α -твердих розчинів $(\text{GaSe})_{0,005}(\text{PbSe})_{0,995}$ і $(\text{GaSe})_{0,025}(\text{PbSe})_{0,975}$ електрохімічні потенціали значно відрізняються за значенням. Так, для першого сплаву вони становлять -0,16 В на світлі і -0,47 В у темряві, а для другого відповідно – -0,46 В і -0,48 В.

Для зразків сплаву $(\text{GaSe})_{0,1}(\text{PbSe})_{0,9}$ спостерігались найвищі за значенням потенціали електрохімічної реакції системи GaSe–PbSe, що становили 0,017 В -0,12 В відповідно при освітленні та без доступу сонячних променів. Електрохімічні

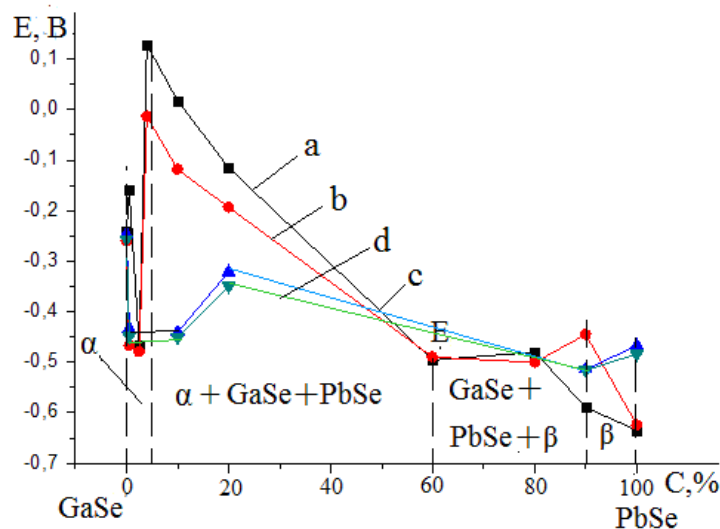


Fig. 4. The dependence of electrode potential for concentration of GaSe phase in alloys of GaSe–PbSe system in H_2SO_4 in: a – clean crystals to light; b – clean crystals in darkness; c – hydrogenated crystals in the sunlight; d – hydrogenated crystals in the dark.

характеристики наводнених зразків складала $-0,44$ В на світлі і $-0,45$ у темряві.

Значення електрохімічного потенціалу ненаводненого сплаву $(\text{GaSe})_{0,2}(\text{PbSe})_{0,8}$ становлять $-0,115$ В і $-0,19$ В. Вміст водню змінює електрохімічний потенціал зразків в сторону від'ємніших значень до $-0,32$ В при освітленні і $-0,35$ у темряві.

Потенціали електрохімічної реакції сплавів $(\text{GaSe})_{0,6}(\text{PbSe})_{0,4}$ та $(\text{GaSe})_{0,8}(\text{PbSe})_{0,2}$ близькі за значеннями: $-0,49$ В і $-0,48$ В на світлі, $-0,49$ В і $-0,5$ В у темряві. А для сплаву $(\text{GaSe})_{0,9}(\text{PbSe})_{0,1}$ набувають значень відповідно $-0,58$ В та $-0,45$ В. Електродний потенціал наводненого зразка відчутно не змінюється і становить $-0,51$ В при освітленні, $-0,52$ В у темряві.

Сполука GaSe характеризується високими за модулем значеннями електрохімічного потенціалу: $-0,63$ В і $-0,62$ при освітленні та без доступу сонячного випромінювання. Введення водню в ґратку сполуки змінює потенціали в сторону додатніших значень відповідно до $-0,47$ В на світлі і $-0,48$ В у темноті.

Висновки

Встановлено, що освітлення зразків системи GaSe – PbSe інтенсифікує електрохімічні реакції. Електродний потенціал сплавів мав найменші значення при поляризації у нейтральному середовищі дистильованої води.

Потенціали електрохімічної реакції сполук GaSe та PbSe, а також твердих розчинів на їх основі характеризуються відносно більшими значеннями ніж механічні суміші системи GaSe – PbSe. Очевидно, це пов'язано з тим, що ґратка сполук та

твердих розчинів менш щільна і тому транспортні процеси перенесення електронів та іонів протікають швидше.

Інтеркалювання воднем спричинює зміну електрохімічної поведінки сплавів. Зокрема, у дистильованій воді спостерігалось зміщення електродних потенціалів в сторону додатних значень, а у середовищі селенистої та сірчаної кислот електродний потенціал прямував до більш від'ємних значень.

Перенапряга електрохімічної реакції наводнених сполук та твердих розчинів Ga та Pb набувала більших величин ніж перенапряга механічних сумішей. Молекули водню легко проникають у пористі ґратки сполук та твердих розчинів системи GaSe–PbSe на насичують матрицю воднем. Характерною рисою водню є аномально висока рухливість у ґратці, що дає змогу йому проникати в глибокі шари інтеркалюваного матеріалу та легко виходити з нього, не порушуючи кристалічної ґратки.

Отже, електрохімічні властивості шаруватих напівпровідників залежать від фазового складу сплаву. Система GaSe – PbSe характеризуються наявністю обмежених областей твердих розчинів, де електрохімічні характеристики сплавів змінюються за лінійним законом, а в областях обмеженої розчинності компонентів – закону ланцюгової реакції.

Балицький О.О. - доктор фізико-математичних наук, професор, доцент кафедри системного проектування;
Поліщук Н.М. - аспірант кафедри матеріалознавства та пластичного формування конструкцій машинобудування.

- [1] S. M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Handbook of layered materials (Marcel Dekker, New York, 2004).
- [2] M. Bouroushian, Electrochemistry of Metal Chalcogenides: monography (Verlag Berlin Heidelberg Springer, Berlin, 2010).
- [3] B. Subramanian, S. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Bulletin of Electrochemistry 18, 349 (2002).
- [4] A.P. Rotinjan, K.I. Tihonov, A.I. Shokina, Teoreticheskaja jelektrohimija (Himija, Leningrad, 1981).
- [5] S.E. Aleksandrov, Grekov F.F, Tehnologija poluprovodnikovyh materialov (Lan', Sankt- Peterburg, 2012).
- [6] utem.org.ua, Solnechnaja jenergetika – vashi novye vozmozhnosti.
- [7] Ju.Ja. Gurevich, Ju.V. Pleskov, Fotojelektrohimija poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1983).
- [8] B.B.Damaskin, O.A. Petrij, Jelektrohimija: uchebnoe posobie (Vysshaja shkola, Moskva, 1987).
- [9] Je. Mattson, Jelektrohimija (Metallurgija, Moskva, 1991).
- [10] Ju.V. Pleskov, Fotojelektrohimicheskoe preobrazovanie solnechnoj jenerгии (Himija, Moskva, 1990).
- [11] N.T. Pokladok, I.I. Grigorchak, B.A. Lukijanec, D.I. Popovich, Fizika tverdogo tela 49(4), 681 (2007).
- [12] Z.D. Kovaljuk, V.B. Boledzjuk, V.V. Shevchik, V.M. Kaminskij, A.D. Shevchenko, Fizika tverdogo tela 46 (8), 995 (2012).
- [13] N.C. Fernelius, Properties and bibliography of GaSe/ N.C. Fernelius (Material Directotate Wright Laboratory, 1994).
- [14] B.J. Sealy, A.J. Crocker, Journal of Materials Science 12(8), 1737(1973)
- [15] A.I. Balickij, N.Ju. Lucyk, I.M. Stahira, Neorganicheskie materialy 17(11), 1988 (1981).
- [16] Ralph E. White, C.G.Vayenas, Maria E., Modern aspects of electrochemistry № 39 (Gamboa-Adelco Kluwer Published, 2006).

О.О. Балицький, Н.М. Поліщук

О.А. Balitskii¹, N.M. Polishchuk²

Electrochemical Investigation of Hydrogen Influence on GaSe–PbSe System

¹*Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanova str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: olexybal@yahoo.com*

²*Lutsk National Technical University, Department of Materials of Science, Lvivska str.63, Lutsk, 43018, Ukraine, e-mail: nampa@ukr.net*

It has been investigated the electrochemical characteristics of gallium and lead selenides, depending on electrolyte type with and without the presence of solar irradiation. During the sunlight irradiation polarization takes place at the low values of current density and more positive value of potentials in comparison with the result obtained in darkness.

Keywords: selenides of gallium, selenide of lead, difficult systems of semiconductos, electrochemical potential.