

ствующую убыли анода. Затем навеску растворяли в концентрированном растворе соляной кислоты при нагревании. Полученный раствор и твердый остаток анализировали. Количество твердого остатка составляло в среднем 31—32 % от веса образца, содержание марганца и железа, определенное на атомно-адсорбционном спектрометре, — приблизительно 65.0 и 7.0 % соответственно, что совпадает с данными табл. 1. Затем определяли суммарное количество марганца в анолите, католите и в твердом остатке. Результаты расчета показали, что материальный баланс по марганцу в основном сходится с точностью 3—5 %. Значительные расхождения, составляющие 13—14 %, наблюдались при непродолжительном электролизе и могут быть связаны с неравномерностью его распределения по объему образца. Можно также показать, что при анодном растворении ферромарганцевого сплава твердый остаток (шлам) составлял в среднем около 40.0 % по сравнению с 32.0 % при его химическом растворении. Это, очевидно, связано с тем, что при электролитическом растворении сплава в шлам попадает около 10 % марганца, остальные 90 % переходят в раствор.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности применения электролиза с использованием хлораммонийных электролитов при переработке высокофосфористых ферромарганцевых сплавов.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 02.08.99

УДК 541.13

Г. Я. Колбасов, И. А. Русецкий

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ИМПЕДАНС И ШУМЫ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ $\text{InP}$ -ЭЛЕКТРОДЕ

Исследована фоточувствительность  $\text{InP}$ -электрода; для определения механизма фотостимулированного переноса заряда на межфазной границе раздела изучены импеданс и электрохимический шум. Установлено, что перенос заряда происходит с участием каталитических центров, образующих поверхностные электронные состояния (ПЭС); определены плотность ПЭС и степень их заполнения электронами.

Одним из основных требований, предъявляемых к полупроводниковым электродам электрохимических солнечных элементов, является оптимальная ширина запрещенной зоны и высокий квантовый выход фототока в широком спектральном диапазоне. Этим требованиям удовлетворяют

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено анодне розчинення високофосфористого сплаву феромарганцю в хлоридноамонійнім розчині в залежності від кількості струму. Обчислено виходи за струмом марганцю та заліза. Встановлено, що при анодному розчиненні феросплаву 90 % марганцю, а також домішки заліза, кобальту, нікелю та міді переходять у розчин, а кремній, фосфор, титан, кальцій та інші залишаються в твердому осаді.

**SUMMARY.** The anodic dissolution of high-phosphorus iron-manganese alloy in an ammonium chloride solution as a function of the quantity of electricity has been studied. The current yields of manganese and iron have been calculated. It has been found on the anodic dissolution of iron-manganese alloy, 90 % of manganese as well as iron, cobalt, nickel and copper as impurities pass into solution, and silicon, phosphorus, titanium, calcium, etc. remain in the solid precipitate.

1. Зосимович Д. П., Шваб Н. А., Белинский В. Н. // Гидроэлектрометаллургия хлоридов. -Киев: Наук. думка, 1964. -С. 84—87.
2. Агладзе Р. И., Джинчарадзе М. Д. // Сообщение АН ГССР. -1967. -47, вып. 1. -С. 71—75.
3. Джинчарадзе М. Д., Басманова С. Н. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Изд-во "Мецниереба". -1969. -Т. IV. -С. 196—201.
4. Агладзе Р. И., Мучаидзе Н. Н. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, 1957. -С. 339—342.
5. Басманова С. Н. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, 1963. -С. 235—241.
6. Зосимович Д. П., Белинский В. Н., Шваб Н. А. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР, 1967. -Т. III. -С. 246—249.
7. Информационный листок НЗХ Никопольского завода ферросплавов, 1996.

многие полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$ , в частности  $\text{InP}$  [1, 2]. Основными источниками потерь фотогенерированных носителей заряда в системе полупроводник—электролит являются их рекомбинация на межфазной границе раздела и в полупроводниковой обкладке двой-

© Г. Я. Колбасов, И. А. Русецкий, 2000

ного электрического слоя, а также перенос основных носителей заряда (например, электронов для полупроводника *n*-типа) в электролит [3—5]. При изучении спектральной фоточувствительности электродов необходимо определить влияние этих факторов на разных участках спектрального диапазона.

В данной работе исследована фоточувствительность InP-электрода в области длин волн 350—980 нм ( $h\nu = 3.54 \div 1.27$  эВ), ограниченная в коротковолновой части спектра поглощением электролита и в длинноволновой — шириной запрещенной зоны полупроводника. Для определения механизма фотопереноса заряда на межфазной границе раздела проведены исследования импеданса и электрохимического шума.

При изучении свойств InP-электрода использованы подходы, разработанные нами совместно с академиком А. В. Горыдыским и обобщенные в монографии [1].

Для измерений использовали монокристаллы *n*-InP с ориентацией поверхности (100) и концентрацией электронов  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Перед измерениями образцы обрабатывались в анизотропных травителях состава HNO<sub>3</sub>:HCl (1:1) и HCl:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и концентрированных кислотах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [6]. Спектральные зависимости фототока измеряли на установке, описанной в [6], в состав которой входил монохроматор "МДР-2", а источником света являлась ксеноновая лампа "ДКСШ-1000" со стабилизированным током разряда. Количество квантов света, падающих на электрод, определялось при помощи термоэлектрического преобразователя "РТН-10С". Для электрохимических измерений использовали потенциостат "ПИ-50-1" с программатором "ПР-8"; импеданс электродов измеряли мостом переменного тока "ВМ 401". Экспериментальная установка для измерений электрохимического шума содержала предварительный усилитель шума с входным сопротивлением 2 МОм и эквивалентным шумовым сопротивлением, приведенным ко входу усилителя,  $R = 1.3$  кОм при  $f > 1$  кГц и  $R = 7$  кОм при  $f = 20$  Гц [7]. Потенциал электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве электролита использовали водный раствор KCl, в котором InP стабилен [8]. При определении квантового выхода фототока учитывали поглощение электролита, измеренное спектрофотометром "СФ-26".

Спектральные зависимости квантового выхода фототока  $\eta$  при различных значениях потенциала электрода приведены на рис. 1. Получено, что величина  $\eta$  при больших значениях энергии

квантов света сильно зависела от потенциала электрода. В анодной области потенциалов коротковолновый спад фототока достигал 60—70 % от его максимального значения и слабо зависел от рН раствора. Для объяснения наблюдаемых зависимостей  $\eta(h\nu)$  в коротковолновой области спектра можно предположить, по аналогии с контактом GaAs—электролит [3, 4], что коротковолновое уменьшение фототока может быть вызвано увеличением потока основных носителей заряда (электронов) через межфазную границу по мере увеличения доли поверхностно поглощаемого света. Выражение для дырочного фототока  $I_p$  [3, 4] в этом случае можно привести к следующему виду:

$$I_p = e\Phi \frac{1 - \frac{e^{-Kl}}{(1 + KL_p)} + I_2}{1 + I_1} - \frac{S_n D_n e^{-eK/kT}}{S_p(S_n + V_n)L_p(1 + I_1)} I_n. \quad (1)$$

Здесь последний член в правой части уравнения (1) описывает катодный фототок  $i_c$ , связанный с переносом электронов через межфазную границу раздела;  $\Phi$  — интенсивность генерации электронно-дырочных пар,  $K$  — коэффициент поглощения света (зависящий от значений  $h\nu$ ),  $L_p$ ,  $D_n$  — длина диффузии дырок и коэффициент диффузии электронов соответственно,  $S_n$ ,  $S_p$  — скорости поверхностной рекомбинации электронов и дырок,  $V_n$  — скорость эмиссии электронов через межфазную границу ( $10^5$ — $10^6$  см/с),  $l$  — толщина области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника,  $I_n$  — ток электронов через межфазную границу. Величины  $I_1$ ,  $I_2$  учитывают дрейфовую составляющую фототока.

Нами был проведен расчет величины  $\eta(h\nu)$  для InP-электрода; суммарная эффективная скорость поверхностной рекомбинации оценивалась согласно [1]; изгиб энергетических зон на поверхности GaAs определялся из высокочастотных ( $f = 35$  кГц) измерений емкости слоя Шоттки на поверхности полупроводника [8]. Величина  $I_n$  принималась равной максимальному значению  $e\Phi/2$ . На рис. 1 (кривые 2, 4) приведены результаты такого расчета, показывающие, что выражение (1) удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость  $\eta(h\nu)$  при отрицательных потенциалах (кривые 1, 2), где скорость поверхностной рекомбинации обычно сильно возрастает и уменьшается абсолютная величина квантового выхода фототока  $\eta$ . В то же время при анодных потенциалах, когда значения  $\eta$  увеличивались

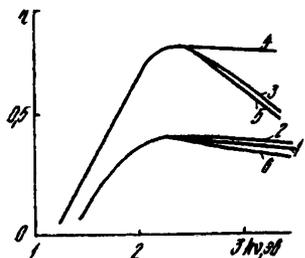


Рис. 1. Экспериментальные (1, 3) и теоретические (2, 4—6) зависимости квантового выхода фотоэлектрохимического тока  $\eta$  от энергии  $h\nu$  при  $E = -0.35$  (1) и  $+0.15$  В (3); поверхность InP травлена в концентрированной  $H_2SO_4$ . 2, 4 — теоретические зависимости  $\eta(h\nu)$ , рассчитанные из выражения (1); 5, 6 — рассчитанные из выражений (1), (2) с учетом условий (3).

(кривая 3), а сама величина  $\eta$  слабо зависела от потенциала в коротковолновой части спектра, рассчитанная форма кривой  $\eta(\nu)$  не согласовывалась с экспериментально наблюдаемой (кривая 3). Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что перенос заряда через межфазную границу раздела происходит с участием каталитических центров, связанных с так называемыми поверхностными электронными состояниями (ПЭС), существующими на многих полупроводниковых электродах [1, 2], плотность которых увеличивается при увеличении анодного потенциала. В этом случае выражение для катодного фототока (правая часть уравнения (1)) будет иметь следующий вид [1, 5]:

$$i_c = \frac{e\Phi K}{K + eF/kT} \left[ 1 + \frac{eF_s D_n}{kT(S_n + k_s^c)} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где  $F_s$  — электрическое поле на поверхности InP,  $k_s^c$  — константа скорости катодной электрохимической реакции. Получено, что в анодной области при  $E = +0.15$  В  $F_s = 6 \cdot 10^4$  В/см; в этом случае расчетные и экспериментальные зависимости  $\eta(h\nu)$  (рис. 1, кривые 5, 6) согласуются при условиях [1, 5]:

$$\left( \frac{S_n + K_s^c}{D_n} \right) > \left[ \frac{eF_s}{kT} \right], \quad (3)$$

$$K_s^a > S_p, \quad \left( \frac{D_p}{L_p} \right) e^{-\frac{eE}{kT}},$$

то есть, при больших скоростях катодной и анодной ( $K_s^a$ ) реакций и поверхностной рекомбинации электронов.

Для определения плотности ПЭС нами была измерена частотная зависимость емкости  $C$  и проводимости  $G$  InP-электрода в анодной области

потенциалов (рис. 2). Видно, что емкость InP-электрода уменьшается, а проводимость растет с увеличением частоты  $f$ ; для такого характера изменения импеданса электрода можно использовать эквивалентную схему, рассмотренную в монографии [1] (рис. 2, а), где  $R_{ss}$  — сопротивление электронного перехода между зоной проводимости полупроводника и каталитическим центром (ПЭС);  $R_{ll}$  — сопротивление электронного перехода между каталитическим центром и ионами в растворе;  $C_{ss}$  — емкость, связанная с поверхностными состояниями:

$$C_{ss} = \frac{e^2}{KT} N_t \theta (1 - \theta), \quad (4)$$

где  $\theta$  — степень заполнения электронами ПЭС,  $N_t$  — плотность ПЭС.

Для определения величины  $\theta$ , входящей в уравнение (4), воспользуемся измерениями эффективного коэффициента дробового шума  $\gamma$ , значения которого зависят от величины  $\theta$  [1, 7]:

$$\gamma = 1 - 2\theta. \quad (5)$$

На рис. 3 представлены измеренные значения  $\gamma$  для InP-электрода при потенциалах  $+0.05 + +0.15$  В. Видно, что величина  $\gamma$  стремится к высокочастотному значению  $\gamma = 0.5$ , что, согласно выражению (5), приводит к значению  $\theta = 0.25$ . Отметим, что в работе [7] для InP-электрода нами получено, что при высоких анодных потенциалах ( $E \geq +0.6$  В), когда происходит его интенсивное фототравление, значение  $\eta$  близко к 1, то есть, в этом случае  $\theta \rightarrow 0$ . Используя результаты измерения емкости, приведенные на рис. 2, а, а также определенное нами значение  $\theta = 0.25$ , мы получи-

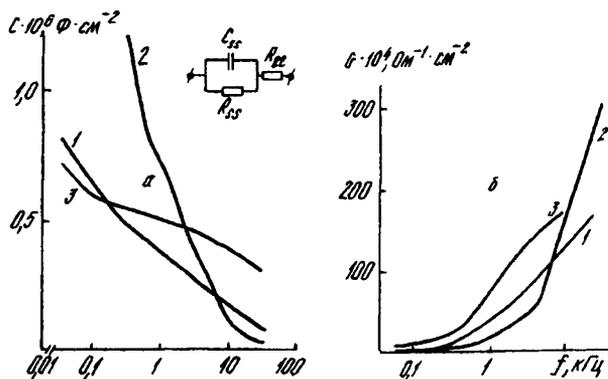


Рис. 2. Частотные зависимости емкости (а) и проводимости (б) InP-электрода, измеренные по параллельной схеме замещения импеданса, при  $E = +0.15$  В после обработок поверхности в  $HCl:HNO_3 = 1:1$  (1);  $H_2SO_4$  (конц.) (2);  $HCl$  (конц.) (3). Вверху (а) представлена эквивалентная схема импеданса InP-электрода.

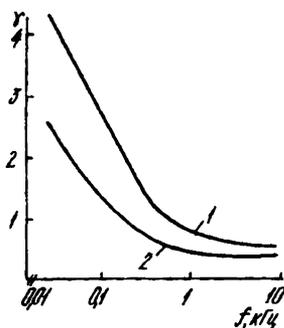


Рис. 3. Частотная зависимость эффективного коэффициента дробового шума  $\gamma$  для  $E = +0.15$  В (1) и  $+0.05$  В (2).

ли, согласно уравнению (4), что максимальное значение плотности ПЭС  $N_t^{\max}$  зависит от способа обработки поверхности электродов и составляет  $N_t^{\max} = (1.8 \div 5.6) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, в данной работе показано, что комплексные измерения спектральных характеристик фотоэлектрохимического тока, импеданса и электрохимического шума полупроводникового электрода позволяют установить механизм фотостимулированного переноса заряда через межфазную границу раздела и определить некоторые параметры каталитических поверхностных центров.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 07.03.2000

УДК 541.135

А. А. Андрийко, А. П. Менько, Э. В. Панов, П. В. Руденко, С. К. Чунг

## МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОБРАТИМОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В КАТОД ИСТОЧНИКА ТОКА

Установлено, что процесс электрохимического внедрения лития в твердый электрод литиевых ХИТ с жидким электролитом хорошо описывается простой моделью сплошного беспористого электрода с одним подгониочным параметром — эффективным коэффициентом диффузии внедренного лития. Получены рабочие формулы для определения оптимальных режимов заряда вторичных литиевых ХИТ и показано, что применение заряда линейно уменьшающимся током позволяет уменьшить время заряда по сравнению с постоянным током, как минимум, в 2.5 раза при сохранении заданной глубины заряда.

Электрохимическое внедрение лития в твердый электродный материал является главным процессом, на котором основана работа литиевых аккумуляторов нового поколения — литий-ионных химических источников тока (ХИТ) [1]. Поэтому оптимизация условий протекания этого процесса — важнейшая задача, стоящая перед

исследователями и разработчиками вторичных литиевых ХИТ.

Наиболее эффективный путь для этого — построение математической модели обратимой интеркаляции лития в твердый электрод при его заряде-разряде. Основные требования к такой модели, по нашему мнению, должны быть следу-

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено фоточутливість InP-електроду. Для визначення механізму фотостимульованого переносу заряду на міжфазній межі поділу вивчені імпеданс та електрохімічний шум. Встановлено, що перенос заряду відбувається за участю каталітичних центрів, що утворюють поверхневі електронні стани (ПЕС). Визначено густину ПЕС та ступінь їх заповнення електронами.

**SUMMARY.** The photosensitivity InP-electrode is investigated. For determination of the mechanism of photostimulated charge transfer on an interface the study an impedance and electrochemical noises were carried out. It is determined, that charge transfer occur with participation of catalytic centres that generated the surface electronic states (SES); the SES density and degree of occupancy by electrons are determined.

1. Колбасов Г. Я., Городыский А. В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -Киев: Наук. думка, 1993.
2. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. -М.: Химия, 1990.
3. Дмитрук Н. Л., Борковская О. Ю. // Укр. физ. журн. -1979. -224, № 11. -С. 1343—1347.
4. Дмитрук Н. Л., Борковская О. Ю. // Микроэлектроника. -1979. -28, № 1. -С. 64—66.
5. Дмитрук Н. Л., Колбасов Г. Я., Тараненко Н. И., Карпов И. И. // Поверхность. Физика, химия, механика. -1985, № 11. -С. 34—38.
6. Kublanovsky V.S., Kolbasov G. Ya., Litovchenko K. I. // Polish J. Chem. -1996. -270, № 11. -P. 1453—1458.
7. Колбасов Г. Я. // Электрохимия. -1993. -229, № 1. -С. 106—109.
8. Dmitruk N. L., Basiuk E. V., Kolbasov G. Ya. et al. // Appl. Surf. Sci. -1995. -290, № 1. -P. 489—495.