

Nombre de charges et épaisseur de l'électrode semiconductrice InP-n photodissoute dans l'acide

A. TROKOUREY¹, O. POLIAKOFF², T. DIACO¹, C. D. CHOUVY¹, M. HERLEM², Y. BOKRA¹ et A. ETCHEBERRY²

1. Laboratoire de chimie physique, UFR SSMT, université de Cocody-Abidjan, 22 B.P. 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire), e-mail : labchphy@netafic.ci

2. Institut de réactivité, électrochimie et microporosité, université de Versailles, Bât. Lavoisier, 45, Avenue des États-Unis, 78035 Versailles-Cedex (France).

Introduction

La jonction de l'électrode semiconductrice de phosphure d'indium, de type n/solution acide, est soumise à un éclairage d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu > E_g$) et est utilisée en régime d'appauvrissement. La zone de charge d'espace est appauvrie en électrons, d'où la présence d'un excès de trous (h^+) (LEGROS, 1974). Il se crée alors un photocourant anodique qui conduit à un affaiblissement, allant jusqu'à une rupture des liaisons interatomiques du matériau. Il s'ensuit une photodissolution de l'espèce métallique du semiconducteur InP faisant passer l'indium de l'état In(0) à l'état In(3). Les mécanismes de dissolution anodique d'une entité élémentaire de InP impliquent un certain nombre de charges, principalement des trous lorsque l'on considère uniquement la bande de valence. Des travaux antérieurs (KHOUMRI, 1993), (PREUSSER, 1992) ont

montré que pour le semiconducteur GaAs - n en milieu acide chlorhydrique, les expériences s'accordent sur six trous engagés dans le mécanisme réactionnel. En outre, d'autres investigations (MARIN, 1994), (ROTHSCHILD, 1997) ont été menées dans le cas des électrolytes à base d'acide sulfurique mais celles-ci n'ont pu fixer de façon précise le nombre de charges.

Une contribution à la détermination du nombre de trous mis en jeu lors de la photo-oxydation de InP-n dans les électrolytes HCl 1 M, et notamment H₂SO₄ 0,5 M, fait l'objet de ce travail. Il s'en suivra la détermination de l'épaisseur dissoute de InP, permettant ainsi d'effectuer de la microgravure assez précise sur ce matériau très utilisé en photoélectronique.

Par suite, une esquisse de mécanisme réactionnel est proposée, puis l'évolution des courants et des potentiels de demi pic de l'indium photodissous analysée en fonction des concentrations des acides.

Conditions expérimentales

Une partie du dispositif (photoélectrochimie) comprend :

- une lampe électrique d'une puissance de 250 W fournissant une lumière monochromatique de longueur d'onde 633 nm ;
- des atténuateurs de luminosité de densités optiques connues ;
- une cellule électrochimique dans laquelle se trouvent :
 - un électrolyte support (H₂SO₄ 0,5 M Normadose ou HCl 1 M, préparé avec de l'eau Millipore de résistance 18,2 MΩ.) ; le volume prélevé étant égal à 40 cm³,

- une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESM),

- une électrode auxiliaire en platine,

- une électrode de travail, constituée du semiconducteur InP de type n. Sa surface S est d'environ 10 mm² et son épaisseur e de l'ordre de 1mm. La masse volumique du phosphure d'indium $\rho = 4,81 \text{ g/cm}^3$;

- un potentiostat EG & G Princeton Applied Research (Model 362 Scanning Potentiostat).

L'autre partie du dispositif (polarographie) comprend essentiellement :

- une électrode à goutte de mercure (goutte pendante) ; le mercure est hexadistillé ou ultrapur et contenu dans

un capillaire de verre de diamètre de 50 μm ;

- une électrode auxiliaire en platine ;
- une électrode de référence Ag/AgCl/KCl 3M.

Tous ces éléments sont contenus dans une cellule de mesure polarographique, commandée par le stand polarographique MD 150 qui fonctionne à partir du logiciel Trace Master. L'appareillage est couplé à un micro-ordinateur et à une imprimante pour l'acquisition des données.

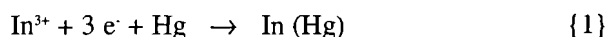
Méthodologie

On éclaire l'interface semiconducteur/solution acide avec un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$, puis on polarise l'électrode semiconductrice anodiquement entre -600 mV et le potentiel 0 mV, dans le souci d'éviter le dégagement de l'hydrogène qui apparaît aux environs de -1,1 V/ESM, conduisant à la décomposition anodique du matériau. On suit le courant au cours de l'électrolyse, en général au moyen d'un enregistreur à base de temps. L'aire de la courbe, courant en fonction du temps d'éclairement, obtenue en imposant ce photocourant de 0,3 mA pendant 30 minutes, permet de déterminer expérimentalement la quantité de charge Q à la fin de l'électrolyse ; la vitesse de balayage étant fixée à 20 mV/s.

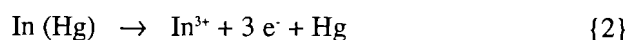
Dans le but d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures et d'améliorer la précision des résultats, le décapage de l'électrode de travail s'est effectué par une méthode de polissage chimio-mécanique avec un mélange 5 % de brome et de méthanol. Par la suite, la surface de l'électrode semiconductrice a été pulvérisée avec une pression de 2 bars d'azote de très bonne qualité.

La quantité de substance dissoute (C_o^*) dans le volume V d'électrolyte est détectée par la méthode de polarographie impulsionnelle différentielle qui présente le double avantage d'amenuiser considérablement le courant capacitif, afin d'accroître la détection du courant faradique et également de faire surimposer des impulsions de faible amplitude constante à la tension de balayage, dans le but d'améliorer la précision du pic de l'élément recherché. Le principe utilisé est celui de la redissolution anodique sur électrode de mercure à goutte pendante. Deux étapes sont alors nécessaires (BARD, FAULKNER, 1983) :

1^{re} étape : formation de l'amalgame



2^e étape : redissolution du dépôt



Il s'en suit un phénomène de diffusion sphérique semi-infinie conduisant à un courant de pic i_p (BARD, FAULKNER, 1983) :

$$i_p = AD_o^{1/2} C_o^* \left[2,69 \cdot 10^5 z^{3/2} v^{1/2} + \frac{0,725 \cdot 10^5 z D_o^{1/2}}{r_o} \right] \quad (1)$$

avec :

- i_p : courant de pic (A)
- A : aire de la goutte (cm^2)
- D_o : coefficient de diffusion dans Hg (cm^2/s)
- v : vitesse de balayage (V/s)
- z : nombre de charges
- r_o : rayon de la goutte (cm)
- C_o^* : concentration de l'élément dosé (mol/cm^3).

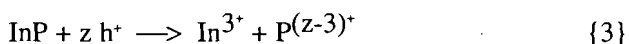
La concentration de l'élément recherché, C_o^* , est mesurée par la méthode des ajouts dosés.

Dans cette méthode, on limite les erreurs dues à la dilution (on ne renouvelle pas le contenu de la cellule de mesure entre 2 ajouts, contrairement à la méthode utilisant une droite d'étalonnage). Cette méthode présente d'autres avantages tels que la rapidité de la mise en œuvre, l'utilisation d'un seul volume d'électrolyte support (POINTEAU, BONASTRE, 1970).

Par suite, en connaissant la quantité de charge, le volume d'électrolyte (V) et la constante de Faraday (F), le nombre de charges z est calculé par la relation :

$$z = \frac{Q}{FC_o^* V} \quad (2)$$

L'épaisseur e , usée lors de la photodissolution, est obtenue à partir de la réaction :



En notant n le nombre de moles de InP, la quantité de charge est $Q = z n F$. Connaissant la masse volumique a de InP, la surface S de l'électrode semiconductrice et en faisant intervenir le nombre de moles $n = m/M$ (m étant la masse photodissoute d'indium), la quantité de charge a pour expression $Q = \rho S e z F / M$. L'épaisseur de InP enlevée est, par conséquent, calculée par la relation :

$$e = \frac{QM}{z\rho SF} \quad (3)$$

avec :

Q : quantité de charge

M : Masse molaire de InP

ρ : masse volumique de InP

S : surface de InP

F : constante de Faraday

z : nombre de charge.

Résultats

La surface de l'électrode de mercure à goutte pendante est d'environ $1,96 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$.

Dans les électrolytes à « blanc », il apparaît un pic à -380 mV /Ag/Ag^+ dans H_2SO_4 0,5 M (figure 1) et à -415 mV /Ag/Ag^+ dans HCl 1 M.

Par ailleurs, au cours de l'analyse des solutions photoélectrolysées, il apparaît, pour chaque type d'acide, deux pics. Le premier pic apparaît à -470 mV /Ag/Ag^+ dans H_2SO_4 0,5 M et à -570 mV /Ag/Ag^+ dans HCl 1 M. Le deuxième pic a pour potentiel de demi-vague -380 mV /Ag/Ag^+ dans H_2SO_4 0,5 M et -415 mV /Ag/Ag^+ dans HCl 1 M.

La précision des mesures est de l'ordre de 4 %.

Nature des pics

Le premier pic est caractéristique de l'indium et le second est dû au plomb.

Dans H_2SO_4 0,5 M, le pic de l'indium apparaît à -470 mV /Ag/Ag^+ ; celui du plomb apparaît au potentiel de -380 mV /Ag/Ag^+ .

Dans HCl 1 M, le pic de l'indium apparaît à -570 mV /Ag/Ag^+ ; celui du plomb apparaît au potentiel de -415 mV /Ag/Ag^+ .

Polarogrammes dans H_2SO_4 0,5 M

Les polarogrammes de l'indium, dans cet électrolyte, présentent des pics assez arrondis (figure 2). Le pic de l'indium (le premier) apparaît à -470 mV /Ag/Ag^+ avec une densité de courant moyenne de $1,52 \cdot 10^5 \text{ nA/cm}^2$ soit un courant de 3 nA. Le second pic se situe à -380 mV /Ag/Ag^+ et présente une densité de courant plus élevée, de l'ordre de $5,09 \cdot 10^5 \text{ nA/cm}^2$, soit 10 nA.

Polarogrammes dans HCl 1 M

Les pics sont assez aigus et reviennent complètement à la ligne de base (figure 3). Le pic de l'indium, contenu dans l'échantillon, a une densité de courant de $5,09 \cdot 10^5 \text{ nA/cm}^2$, soit un courant de 10 nA et une aire moyenne de $2,90 \cdot 10^{-7} \text{ AV}$. Celui du plomb a une densité de cou-

rant moyenne de $5 \cdot 10^2 \text{ nA/cm}^2$ et une aire de $4,13 \cdot 10^{-10} \text{ AV}$.

Les polarogrammes, dans cet électrolyte, présentent le pic de l'indium à -570 mV et le second pic, qui apparaît à -415 mV , est indiqué par les données acquises par le logiciel utilisé.

La courbe notée (0) indique le polarogramme obtenu à partir de l'échantillon; celle indiquée (1) représente le polarogramme tracé après un premier ajout d'une solution étalon d'indium. (2) et (3) sont respectivement les courbes des 2^e et 3^e ajouts. Chaque ajout est obtenu en versant $20 \mu\text{l}$ de solution étalon d'indium 10^{-5} M ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$) dans 10 ml de solution photoélectrolysée. Chaque ajout a donc une concentration de $0,525 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Mélange des deux acides : effet d'exaltation du pic d'indium dans HCl

Dans H_2SO_4 0,5 M, le courant de pic de l'indium est de 3 nA.

Le mélange des deux acides est opéré en ajoutant 1 ml de HCl 2 M dans 10 ml de la solution photoélectrolysée à partir de H_2SO_4 0,5 M. Les concentrations de H_2SO_4 et de HCl dans le mélange sont respectivement 0,454 M et 0,181 M.

Dès qu'on ajoute dans la cellule polarographique HCl 2 M en proportion 1/10, le pic de l'indium atteint un courant d'environ 470 nA (figure 4). Soit environ 150 fois la valeur précédente.

Le courant de pic de Pb^{2+} demeure pratiquement le même (10 nA).

Le potentiel de pic de l'indium dans H_2SO_4 0,5 M qui était de -470 mV devient dans le mélange -550 mV par rapport à la même référence Ag/Ag^+ .

Détermination des concentrations de l'indium, du nombre de charges et de l'épaisseur de InP dissoute

Les teneurs de l'indium C_0 ont été déterminées graphiquement par extrapolation (figures 5a et 5b) après avoir effectué les mesures par la méthode des ajouts dosés.

Les valeurs de C_0 , de z et de e , obtenues dans H_2SO_4 0,5 M et dans HCl 1 M à partir de la quantité de charge $Q = 0,54 \text{ C}$, sont consignées dans le tableau I de mesures (p. 38).

Les résultats du tableau montrent que :

• dans H_2SO_4 0,5 M, la concentration moyenne de In^{3+} est de $1,95 \cdot 10^{-5}$ M, le nombre de charge varie entre 7 et 8 et l'épaisseur moyenne est de 2,35 nm.

• dans HCl 1M, la concentration moyenne de In^{3+} est de $2,43 \cdot 10^{-5}$ M, le nombre de charge est de l'ordre de 6 et l'épaisseur moyenne est de 2,93 nm.

Performance de la polarographie impulsométrique différentielle

Les courbes de la figure 6 sont obtenues à partir d'un polarogramme dans HCl 1 M, après une dilution d'un facteur d'environ 500.

Nous avons procédé à une dilution de facteur environ égal à 500 d'une photoélectrolyse à base HCl 1 M dans laquelle la concentration de l'indium est de $2,30 \cdot 10^{-5}$ M.

Après l'analyse polarographique, la concentration de la solution-fille est de $4,60 \cdot 10^{-8}$ M.

Discussions

Détection de l'indium

La longueur d'onde de 633 nm, utilisée à l'interface de InP-n/solution acide, produit une énergie suffisante de 1,91 eV, capable d'engendrer le processus photoélectrochimique, compte tenu de l'énergie de bande interdite du semiconducteur InP qui est de 1,45 eV. Il est par conséquent possible de détecter l'élément métallique qui est l'indium.

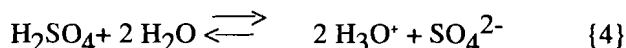
L'indium appartient au groupe IIIA du tableau de la classification périodique des éléments chimiques. Son degré d'oxydation est + 3 ; les autres nombres d'oxydation possibles (+1 et +2) engendrent des composés très instables et ne peuvent que constituer des intermédiaires dans des étapes de réactions chimiques ou électrochimiques (CHARLOT, 1957).

In^{3+} apparaît à $-0,55$ V par rapport à l'électrode au calomel en milieu HNO_3 ou HCl (BUSEV, 1962). En tenant compte du décalage de potentiel entre l'électrode Ag/Ag^+ et l'électrode au calomel qui est de l'ordre de $-0,02$ V, nous pouvons affirmer que l'élément dont le pic apparaît à -570 mV/ Ag/Ag^+ dans HCl est bel et bien l'indium sous sa forme la plus stable. L'ion détecté au cours de l'analyse polarographique est par conséquent In^{3+} .

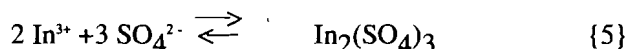
Polarogrammes dans H_2SO_4 0,5 M

Le processus chimique qui a lieu pourrait s'expliquer par les réactions suivantes.

La dissociation de l'acide sulfurique a lieu selon la réaction :



En tenant compte des espèces ioniques en solution aqueuse, on peut supposer la présence de l'entité moléculaire $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ formée suivant la réaction :



Cette espèce chimique serait à l'origine de la faiblesse du courant de pic observé. Par ailleurs, la forme arrondie et l'étalement du pic de l'indium seraient dus à l'encombrement stérique des ions SO_4^{2-} . Ceux-ci présentent de grands rayons ioniques et par conséquent, engagent de faibles liaisons chimiques avec In^{3+} . Ces entités moléculaires contribueraient à générer un système lent et irréversible pendant l'électrolyse, en milieu acide sulfurique (BARD, 1976).

Les traces de plomb pourraient provenir des électrolytes qui présentent ce pic, même en traçant le polarogramme à blanc c'est-à-dire avec l'électrolyte seul (H_2SO_4 ou HCl) (PEKER, 1964).

La nature de l'élément caractéristique du 2^e pic est déterminée à partir des valeurs de potentiel de pic. Quelles que soient les précautions de propreté et d'ultrasonation de la cellule polarographique, il apparaît un pic à un potentiel de -380 mV/ Ag/Ag^+ dans H_2SO_4 0,5 M à « blanc », comme l'indique la figure 1.

Polarogramme dans HCl 1M

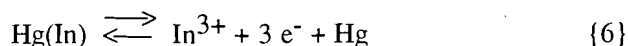
Le courant de pic de l'indium est exprimé en μA .

Le courant du second pic qui demeure égal à 10 nA n'est plus perceptible sur la figure, en raison de l'échelle. En effet, le pic de l'indium est environ 1000 fois plus élevé que celui du plomb dont le pic est mesuré en nA. Il s'en suit que sur une même échelle, le pic du plomb, bien que présent, ne soit visible, l'échelle du polarogramme étant exprimée en μA .

Effet d'exaltation du pic d'indium dans HCl 1M

Les ajouts de HCl 2 M en rapport 1/10, dans des électrolytes de H_2SO_4 0,5 M, ont pour effet d'exalter la hauteur du pic de l'indium (Figure 4). En effet, lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique, on note un accroissement de l'intensité du pic de l'indium (POINTEAU, 1970). L'ajout des chlorures permet donc de déterminer la concentration de l'indium avec une meilleure précision.

En fait, l'indium libéré à l'étape de la redissolution anodique suivant la réaction chimique :



formerait, avec l'ion Cl^- , InCl_3 , selon la réaction



serait responsable de l'exaltation de la hauteur du pic et pourrait s'expliquer aussi par l'effet complexant des ions chlorure, vis-à-vis de l'indium (BARD, 1976).

En outre, en milieu chlorhydrique, cette détermination est d'autant plus aisée que le polarogramme revient totalement à la ligne de base et que le pic du plomb, apparaissant à 155 mV après celui de l'indium, est négligeable. Les pentes assez élevées des polarogrammes ($\mu\text{A}/\text{mV}$) amènent à suggérer la présence d'un système rapide et réversible (BARD, 1980). De plus, le courant résiduel, résultant soit de l'oxydation ou de la réduction de traces d'impuretés dans l'électrolyte (par exemple des ions de métaux lourds), est plus faible dans HCl 1 M que dans H_2SO_4 0,5 M (CACHET, 1984).

Performance de la polarographie impulsionnelle différentielle

C'est en raison des valeurs assez élevées de l'intensité du courant dans HCl 1 M que la dilution d'un facteur d'environ 500 a été effectuée dans cet électrolyte. La teneur d'indium C_0^* de la solution diluée est de l'ordre de $5 \mu\text{g}/\text{l}$, montrant que le milieu chlorhydrique présente une meilleure précision lors de l'analyse chimique quantitative de l'indium. Toute autre dilution d'un facteur plus élevé ne peut permettre d'accéder à une mesure fiable de l'intensité de courant ; les bruits de fond de l'appareillage devenant prépondérants.

La méthode de polarographie impulsionnelle différentielle nous permet donc d'accéder à des teneurs de l'ordre du ppb et est bien indiquée pour analyser les éléments à l'état de traces dans le domaine de la chimie analytique.

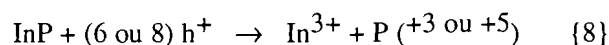
Proposition de mécanismes réactionnels

Lors de la photo-oxydation de InP-n , le mécanisme est partiellement photoassisté (JAUME, 1994). En effet, le caractère injectant du phosphore conduirait à une forte contribution de la bande de conduction au processus de la photodissolution. Le courant d'injection d'électrons peut être expliqué par la présence d'un ou plusieurs états électroniques à la surface du semiconducteur. Le processus d'injection d'électrons doit être décrit comme une émission spontanée d'un électron, présent sur cet état, vers la bande de conduction.

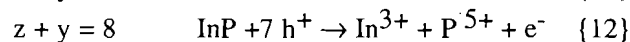
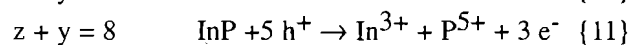
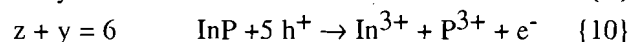
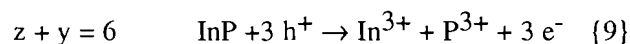
Ce saut ne peut être thermiquement activé que s'il existe un état proche de la bande de conduction ou un état résonnant avec la bande de conduction (GUYOMAR, 1986). Les phénomènes d'injection ne peuvent être spontanés. Ils nécessitent toujours la présence d'une étape d'excitation pourvoyeuse d'espèces minoritaires (h^+) qui déclenche le phénomène d'oxydation. La situation de non équilibre à l'interface, lorsqu'il existe un enrichissement en trous, conduit à la déstabilisation de l'édifice chimique superficiel et conduit à la dissolution de l'élément métallique du semiconducteur (SPICER, 1985).

En tenant compte des degrés d'oxydation du phosphore (+3 et +5), les mécanismes réactionnels pouvant être proposés sont :

Mécanisme 1 : intervention unique de la bande de valence



Mécanisme 2 : intervention des deux bandes : une ou plusieurs étapes d'injection d'électrons (avec z et y respectivement le nombre de trous et d'électrons)



Conclusion

L'éclairement de l'interface semiconducteur/électrolyte, par une lumière d'énergie suffisante pour créer des paires électron-trou, a permis de dissoudre l'élément à caractère métallique (indium) du semiconducteur étudié (InP de type n).

Les mesures ont montré que le dosage de l'indium, In^{3+} , dans H_2SO_4 0,5 M met en oeuvre un système lent et irréversible, alors qu'avec HCl 1 M le système est rapide et réversible. Les courants de pic d'indium sont faibles dans l'acide sulfurique. Par contre, avec l'acide chlorhydrique, le pic apparaît à environ -570 mV et son courant exprimé en μA est assez élevé.

Les valeurs élevées de courants de pic sont un atout important pour la détermination des teneurs d'éléments, à l'état de trace de l'ordre de $5 \mu\text{g}/\text{l}$ d'indium. Le dosage polarographique dans cet électrolyte est d'autant plus aisé que le second pic apparaît avec un écart de potentiel, suffisamment grand par rapport à celui de l'élément dosé.

Cette étude a permis d'expliquer la dispersion des résultats de photodissolution du matériau InP-n selon le milieu choisi, sulfurique ou chlorhydrique. Le nombre de charges impliquées est soit 6 (acide HCl) soit 7 ou 8 (acide H₂SO₄) et influencé par l'effet d'anions. Le meilleur milieu électrolytique, pour effectuer l'analyse chimique quantitative et la microgravure, semble bien être l'acide chlorhydrique.

Références bibliographiques

- BARD A. J., 1976.** Encyclopedia of electrochemistry of elements, Volume 6, A. J. Bard (Editor) p. 396-399.
- BARD A. J., BOCARSLY A. D., FAN F. R. F., WALTON E. G., 1980.** J. Am. Chem. Soc. 102 p. 3671.
- BARD A. J. et FAULKNER L. R., 1983.** Electrochimie : principes, méthodes et applications, Editions Masson p. 678-691.
- BUSEV A. I., 1962.** Translated from the russian by J.T. Greaves - The analytical chemistry of indium, Volume 5, Pergamon Press, New York, p. 256-263.
- CACHET H., 1984.** L'interface semiconducteur/électrolyte. Ecole d'Hiver Aussois, 9-15 décembre, pp. 19-23.
- CHARLOT G., 1957.** L'analyse qualitative et les réactions en solution. Ed. Masson, pp. 56-63.

GUYOMARD D., 1986. Journal de chimie physique. 83-6, pp. 355-388).

JAUME J., CHOUVY C. DESBIEMME, VIGNERON J., HERLEM M., KHOUMRI E. M., SCULFORT J. L., LE ROY D. et ETCHEBERRY A., 1994. J. Phys. III France 4, pp. 273-291.

KHOUMRI E. M., 1993. Thèse de Doctorat de l'université de Strasbourg p. 68-75.

LEGROS R., 1974. Physiques des semiconducteurs : Techniques – Diodes. Éditions Eyrolles, Paris pp. 124-135.

MARIN F. I., CHOUVY C. D., HERLEM M., SCULFORT J. L. and ETCHEBERRY A., 1994. Electrochemical techniques for the elucidation of the interface structure of the n-InP/aqueous electrolyte junction : Journal of Electroanalytical Chemistry 365, p. 283-287.

PEKER C., 1964. Polarographie à impulsion, Thèse de l'université de Paris VI, pp. 23-35.

POINTEAU R. et BONASTRE J. E., 1970. Éléments de polarographie : théorie, technique expérimentale, applications analytiques. Éditions Masson Paris, pp. 123-128.

PREUSSER S., HERLEM M., ETCHEBERRY A. et JAUME J., 1992. Electrochimica Acta 37-2, pp. 289-295.

ROTHSCHILD A., 1997. Thèse de Doctorat de l'université de Versailles, Saint Quentin-en-Yvelines, pp. 56-63.

SPICER W. E., NEWMAN N., KUNDELEWICK T., PETRO W. G., WILLIAMS M. D., CANTS C. E. Mc., 1985. J. Vac. Sci. Technol. B3, p. 1178.

Résumé Le nombre de charges mis en jeu et l'épaisseur enlevée lors de la photodissolution de l'électrode semiconductrice de InP de type n dans deux électrolytes acides ont été déterminés.

Ces résultats ont été obtenus en combinant la méthode de coulométrie et celle de la polarographie impulsionnelle différentielle, puis en utilisant le principe de la redissolution anodique.

En outre, l'évolution du courant de pic et les potentiels de demi-vague ont été analysés en fonction du potentiel de balayage, aussi bien dans chacun des électrolytes H₂SO₄ 0,5 M et HCl 1 M que dans le mélange de ces milieux aqueux.

Mots-clés : nombre de charges, épaisseur, photodissolution, électrode semiconductrice, coulométrie, polarographie impulsionnelle différentielle, redissolution anodique, courant de pic, potentiel de demi-vague.

Abstract Number of charges and depth of the semiconductor electrode InP-n the acidic media

The number of charges and the depth required in the photodissolution process on the interface semiconductor electrode n- InP / acid electrolyte have been determined by using the combination of coulometry and pulse differential polarography measurements, applied to anodic redissolution.

In the other hand, the evolution of peak current and the half-peak potentials are analysed in two electrolytes as H₂SO₄ 0.5 M and HCl 1 M against the sweep potential into each electrolyte and into their mixing.

Keywords : Number of charges, photodissolution, semiconductor electrode, interface, coulometry ; Pulse differential polarography , anodic redissolution, peak current, half-peak potential.

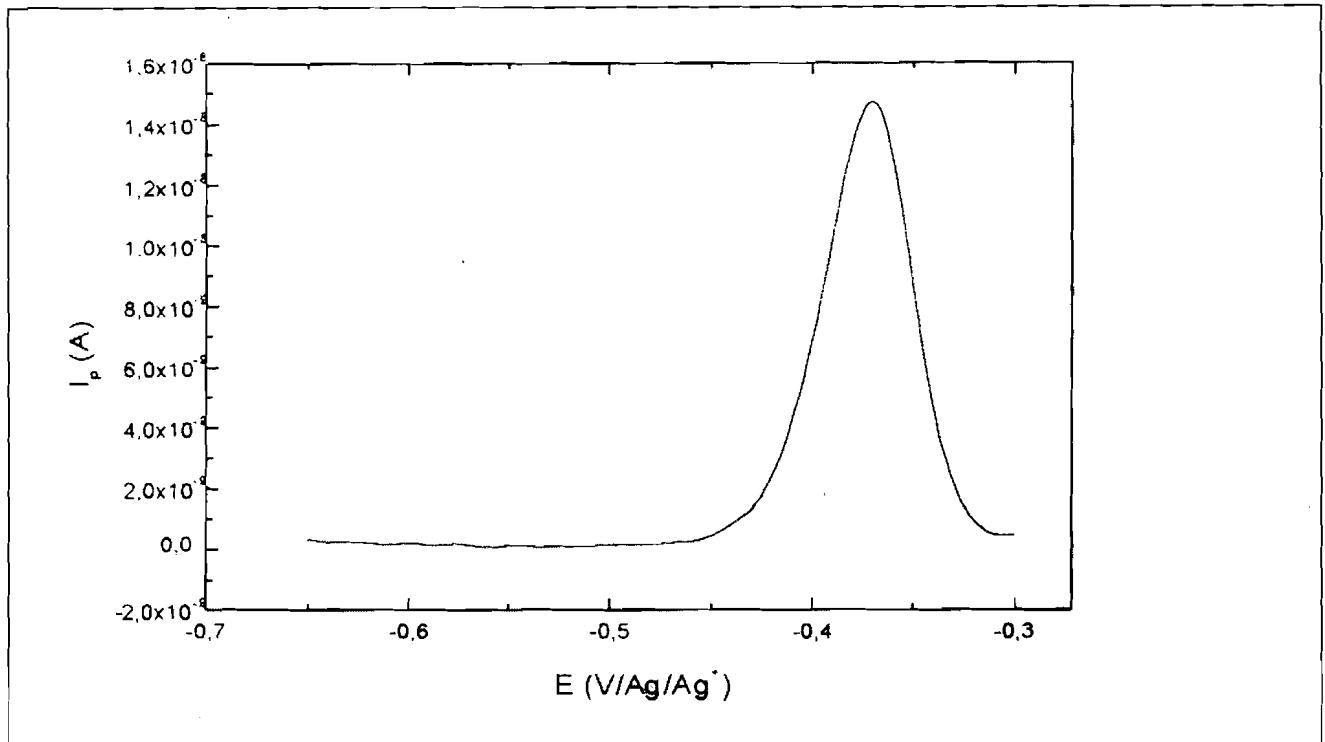


Figure 1 : Polarogramme dans l'électrolyte seul (exemple : H₂SO₄ 0,5 M)
TROKOUREY A. et al., Revue CAMES, 1999

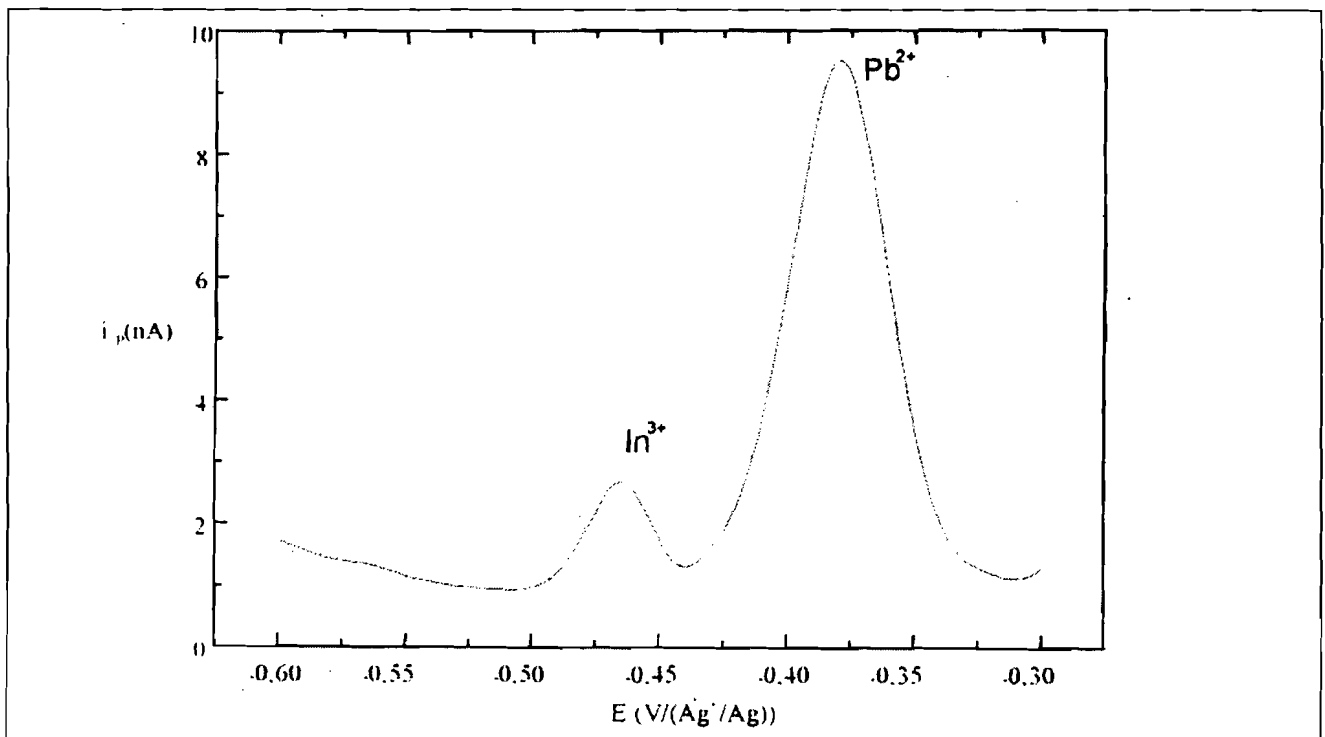


Figure 2 : Polarogramme de l'indium dans H₂SO₄ 0,5 M
TROKOUREY A. et al. Revue CAMES, 1999

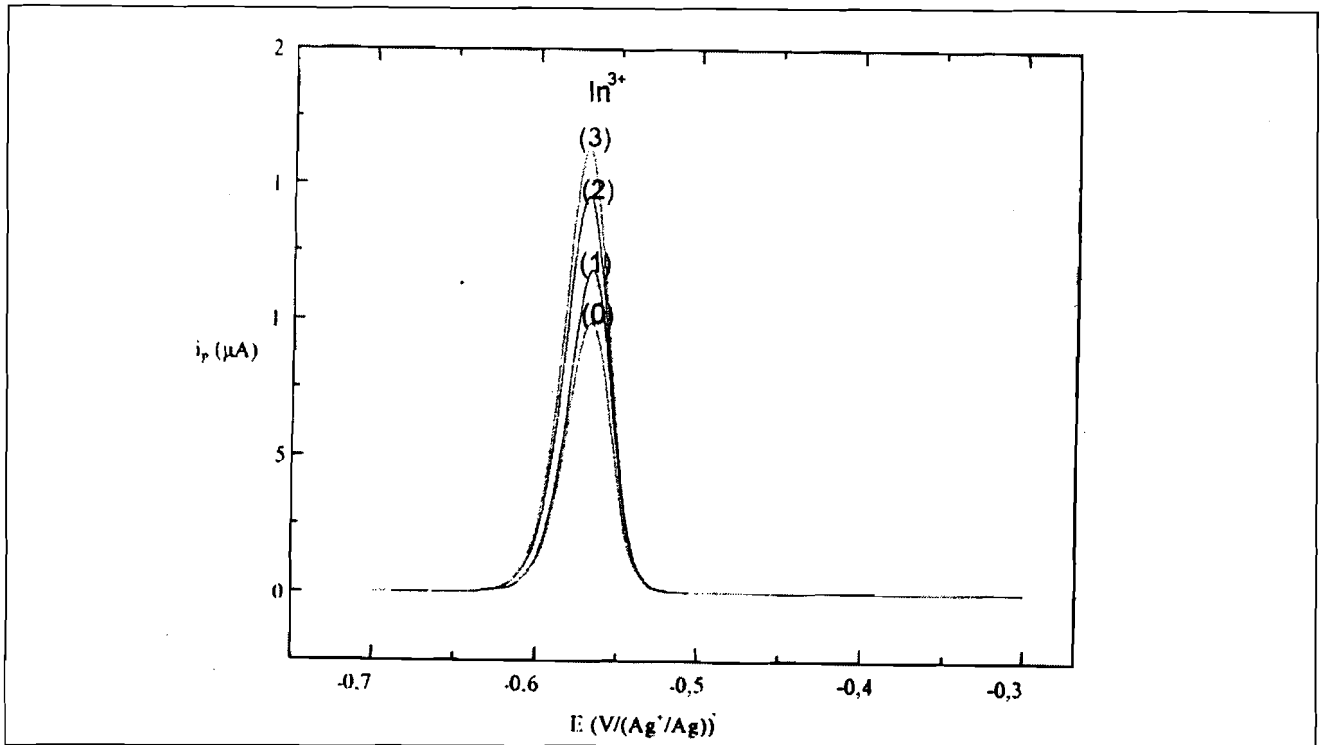


Figure 3 : Polarogramme de l'indium dans HCl 1 M

- (4) : échantillon
- (5) : échantillon+1^e ajout
- (6) : échantillon+2^e ajout
- (7) : échantillon+3^e ajout

TROKOUREY A. et al., Revue CAMES, 1999

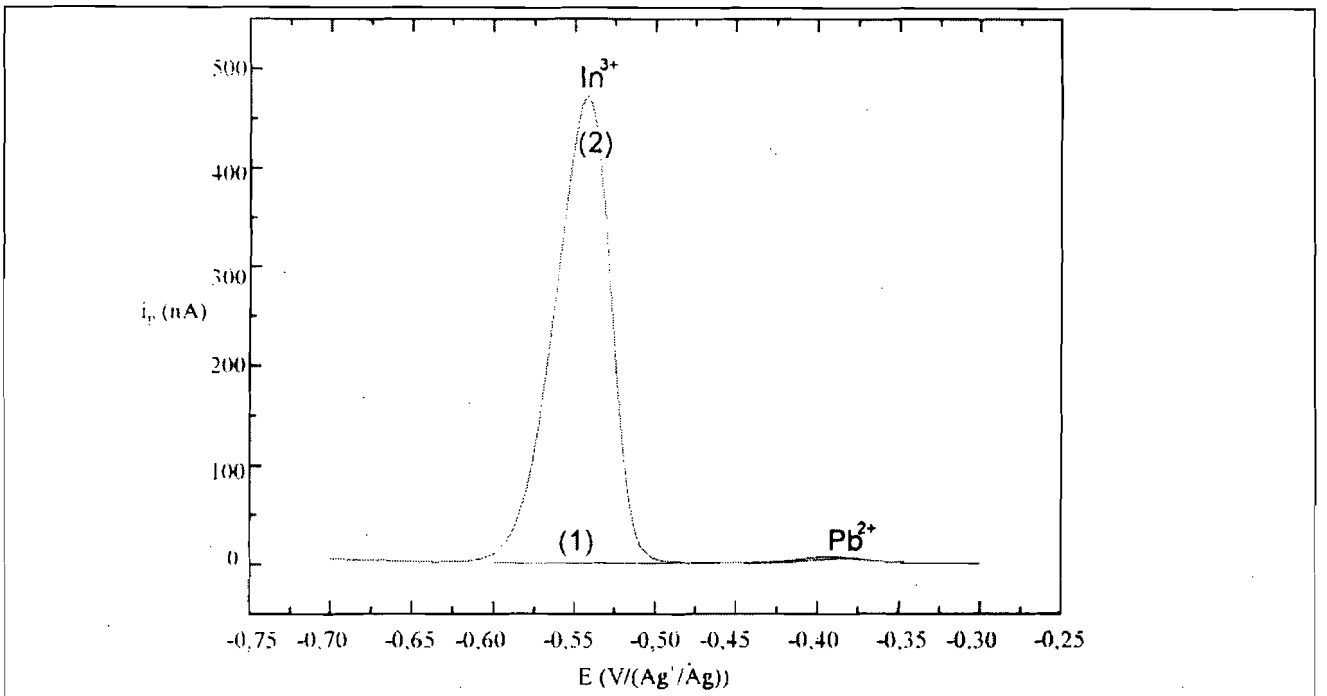


Figure 4 : Comparaison des courants de pic d'indium dans H₂SO₄ 0,5 M :

- sans ajout de HCl 2 M : (1)
- avec ajout de HCl 2 M : (2)

TROKOUREY A. et al., Revue CAMES, 1999

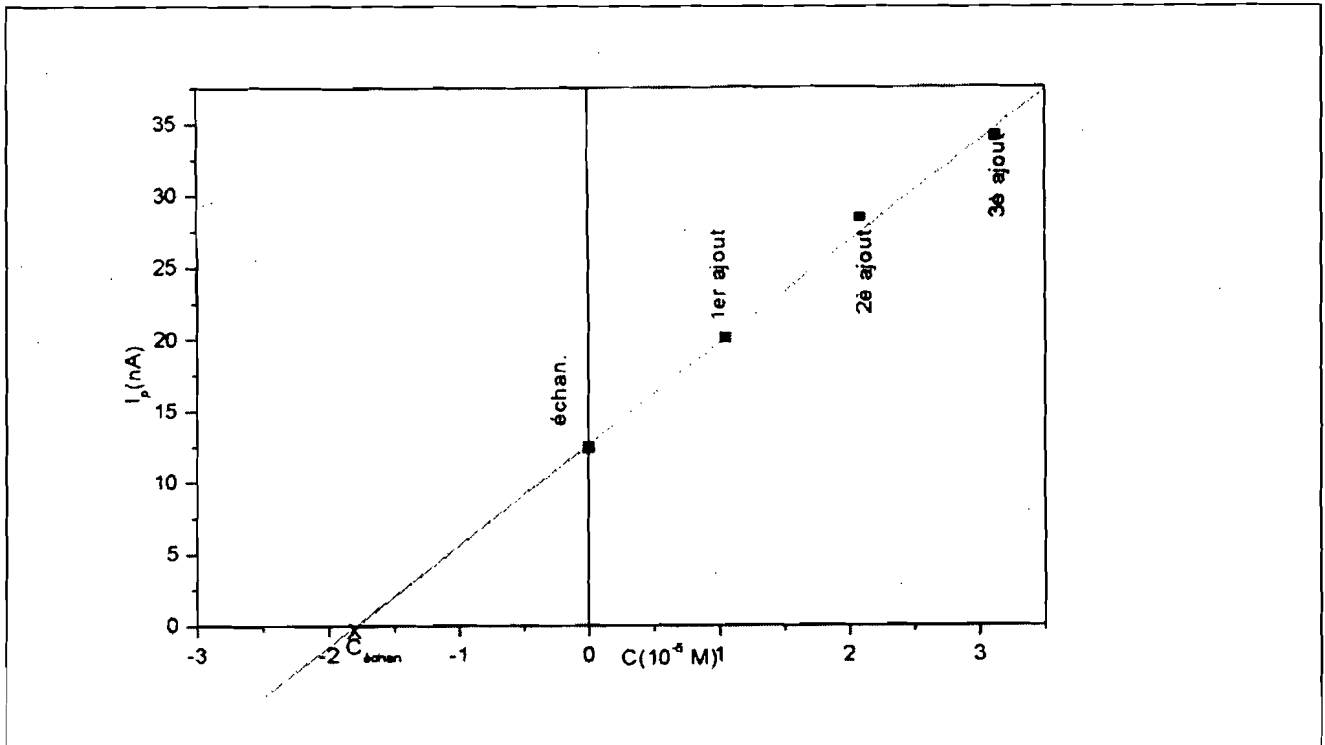


Figure 5a : Détermination de $C_{In^{3+}}$ dans H_2SO_4 0,5 M

$$C_{In^{3+}} = C_{échan.} = C_0 = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

TROKOUREY A. *et al.*, *Revue CAMES*, 1999

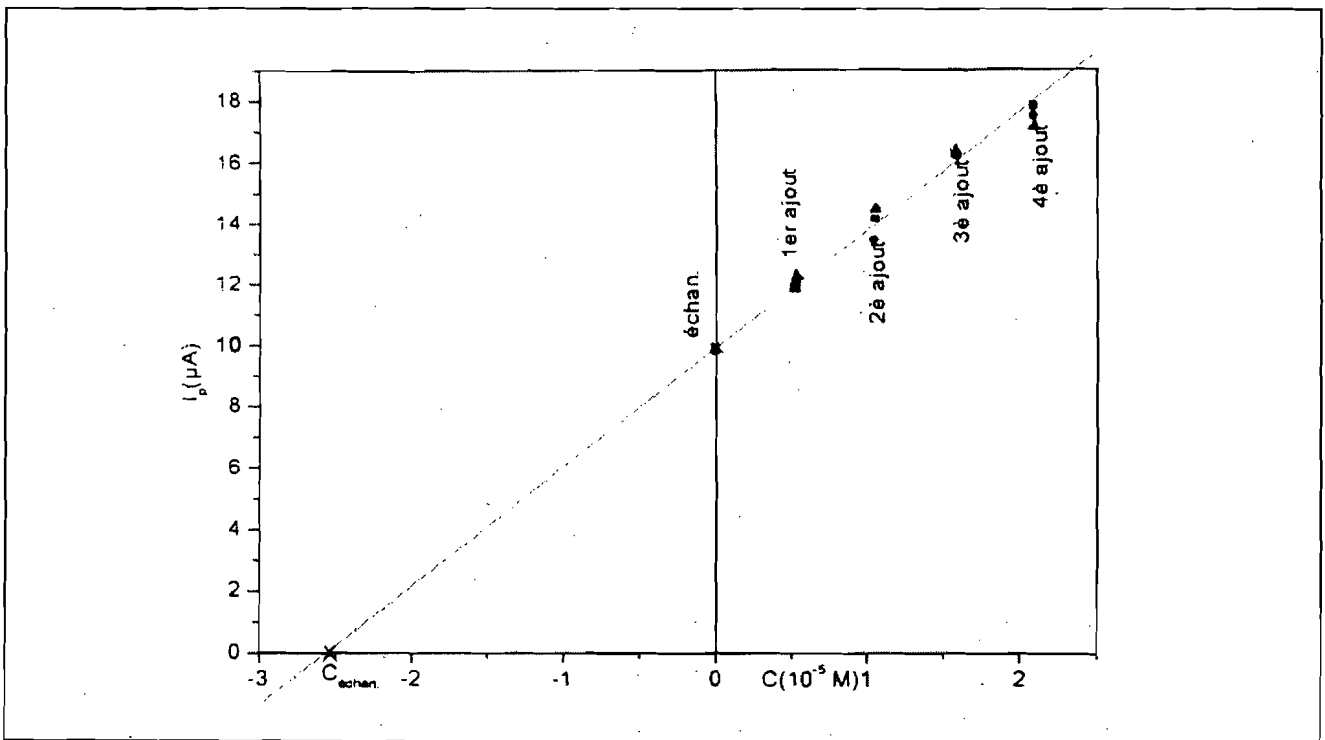


Figure 5b : Détermination de $C_{In^{3+}}$ dans HCl 1M

$$C_{In^{3+}} = C_{échan.} = C_0 = 2,57 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

TROKOUREY A. *et al.*, *Revue CAMES*, 1999

Tableau I. Concentrations d'indium, nombres de charges et épaisseurs dissoutes de InP - n.

Electrolyte	C*O (10 ⁻⁵ M)	z	e (μm)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	2,08	6,72	2,51
H ₂ SO ₄ 0,5 M	1,78	7,84	2,15
H ₂ SO ₄ 0,5 M	2,04	6,85	2,46
H ₂ SO ₄ 0,5 M	2,05	6,82	2,47
H ₂ SO ₄ 0,5 M	2,01	6,95	2,43
H ₂ SO ₄ 0,5 M	1,95	7,18	2,35
H ₂ SO ₄ 0,5 M	1,75	7,99	2,11
HCl 1 M	2,30	6,08	2,77
HCl 1 M	2,41	5,79	2,91
HCl 1 M	2,57	5,45	3,09
HCl 1 M	2,44	5,73	2,94

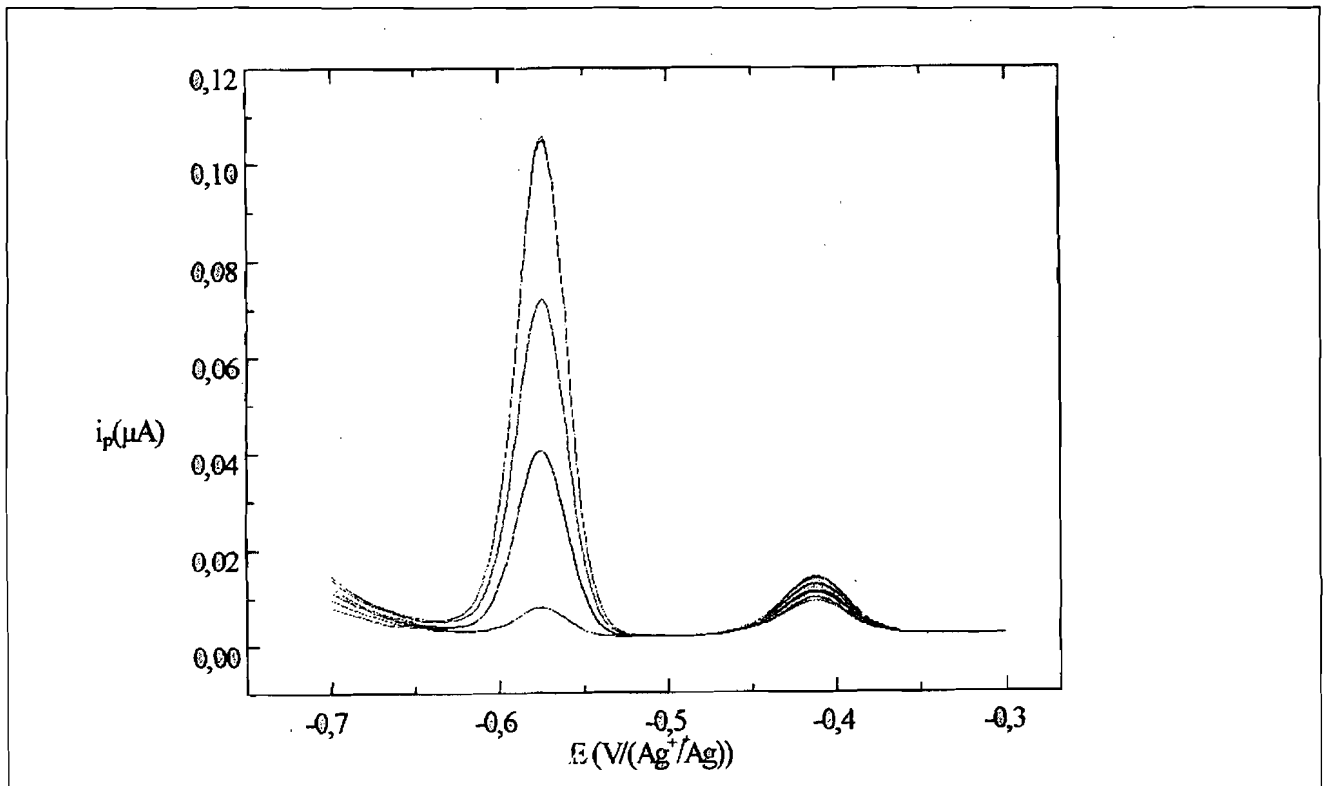


Figure 6 : Polarogramme de l'indium dans HCl 1 M suffisamment dilué.
TROKOUREY A. *et al.*, *Revue CAMES*, 1999