

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. А. БАТЕНКОВ

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Издание второе, дополненное

Барнаул – 2002

УДК 541.13 : 621.315.5

Б 28

Батенков В. А.

Б 28 Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие. Изд. 2-е, допол.
Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. – 162 с.: ил.

В пособии, помимо вводного раздела «Элементы физики полупроводников», изложены теоретические представления о строении границы полупроводник – электролит, кинетика электродных реакций для различных контролируемых стадий с участием свободных и валентных электронов в анодных и катодных процессах, условия электроосаждения металлов и сплавов на полупроводники, основы теории электродных потенциалов полупроводников. В нём приведены экспериментальные данные по анодному растворению германия, кремния и арсенида галлия, критически рассмотрен механизм их анодного растворения; по новому объясняются зависимость предельного анодного тока от концентрации донорной примеси, униполярная проводимость на контакте металл – полупроводник, природа электродного потенциала и фотопотенциала полупроводников.

Пособие предназначено для студентов и специалистов, изучающих физикохимию и технологию полупроводников и полупроводниковых устройств.

© В. А. Батенков, 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло более полувека со дня открытия транзисторного эффекта (1948 г), который привел к бурному развитию полупроводниковой электроники, созданию новой современной промышленности по выпуску малогабаритных, энергоэкономных, долговечных устройств на основе полупроводников. Человечество ждет революция в области информатики, связи, благодаря широкому внедрению новой полупроводниковой оргтехники в виде компьютеров, средств печати, коммуникаций, например, в виде сети Интернет.

Химические и электрохимические процессы широко используются в технологии изготовления полупроводниковых устройств. Кроме того, эти процессы, особенно электрохимические, связанные с прохождением электрического тока, часто определяют стабильность и долговечность работы приборов и схем. Отсюда ясна необходимость знания электрохимии полупроводников, т. е. природы и кинетики электрохимических процессов с участием полупроводников для того, чтобы уметь прогнозировать и управлять этими процессами.

Однако, несмотря на обилие научной, технической и учебной литературы по физике и технологии полупроводников и полупроводниковых устройств до настоящего времени учебников и учебных пособий по электрохимии полупроводников нет. Есть ряд хороших научных обзоров и монографий (Д. Тарнера, Х. Геришера и др.), изданных за рубежом преимущественно в 60-х годах. В нашей стране большой вклад в изучение и освоение электрохимии полупроводников внесли изданные на русском языке монографии по электрохимии полупроводников В.А. Ефимова и И.Г. Ерусалимчика (1963), В.А. Мямлина и Ю.В. Плескова (1965), Ю.Я. Гуревича и Ю.В. Плескова (1983). Но это академические издания, особенно последние две работы, рассчитанные, во-первых, на достаточно подготовленного специалиста. Во-вторых, они, на год их издания, содержат обзор практически всех научных сообщений по излагаемой теме, что, бесспорно, хорошо для специалиста в этой области. Но эта многогранность затрудняет восприятие главных моментов тому, кто впервые изучает электрохимию полупроводников. В-третьих, изданные небольшими тиражами и давно, они стали библиографической редкостью, недоступной массовому читателю.

Настоящее учебное пособие представляет собой изложение курса лекций по электрохимии полупроводников, которые автор более трёх десятилетий читал студентам 4 курса Томского и Алтайского университетов, специализирующихся по физикохимии полупроводников. Оно включает переработанное учебное пособие по электрохимии полупроводников, изданное автором в 1998 году. В пособии учтено, что студенты предварительно изучают курсы физической химии, физики, химии и термодинамики полупроводников. Поэтому общие вопросы этих курсов в пособии не освещаются. Однако чтобы расширить круг читателей и сделать пособие более доступным для студентов младших курсов и работников электронной промышленности, в начале пособия и каждой главы, а также некоторых разделов приводятся элементарные понятия физики полупроводников и общей электрохимии, необходимые для понимания последующего материала. С другой стороны, в пособие не включен ряд теоретических разработок, носящих скорее академический, чем познавательный характер.

Особенность данного учебного пособия – изложение различных объяснений экспериментальных фактов разными авторами, поскольку в этой новой, развивающейся науке не всё ещё выкристаллизовалось, не всё ещё приведено к единому знаменателю. Но, учитывая, что это учебное пособие, в нем приведены ссылки лишь на обзорные, первые или наиболее важные, по мнению автора, работы. Для удобства читателя, желающего углубить свои знания по отдельным разделам электрохимии полупроводников, ссылки на используемую литературу указываются непосредственно в тексте, а список её приводится в конце каждой главы.

В В Е Д Е Н И Е

Предмет электрохимии полупроводников – физико-химические процессы, происходящие на контакте полупроводника с электролитом без электрического тока или при его протекании.

Значение электрохимии полупроводников определяется, с одной стороны, широким использованием электрохимических методов в технологии обработки полупроводниковых материалов и изготовлении полупроводниковых устройств. Процессы электрохимического травления и анодирования, электроосаждения металлов на полупроводники с целью создания омических и выпрямляющих контактов снова приобретают важное практическое значение при изготовлении активных структур на полупроводниковых соединениях, разлагающихся при высокотемпературной диффузии легирующих примесей. С другой стороны, совместный анализ физических явлений (электропроводность, внутренняя структура полупроводника, структура поверхности, фазовой границы раздела) и химических процессов на границе раздела полупроводник – электролит позволяет глубже понять природу полупроводниковых материалов и влияние их строения, состояния поверхности на характер взаимодействия с окружающей средой и на прохождение электрического тока через контакт полупроводник – среда. В связи с микроминиатюризацией полупроводниковых устройств, созданием структур металл – диэлектрик – полупроводник, использованием фотолитографии, процессов травления и других расширяется влияние процессов, имеющих электрохимическую природу, на электрофизические свойства контактов полупроводник – металл, на надежность и стабильность полупроводниковых устройств.

Особенности электрохимии полупроводников. В нашей стране начало электрохимии полупроводников положили экспериментальные исследования Е.А. Ефимова, И.Г. Ерусалимчика [1, 2] и Ю.В. Плесскова [3, 4], выполненные в 1958 году. Работа В. Браттейна и К. Гаррета [5], публикации Д. Тарнера [6], Х. Геришера [7, 8] и других авторов [9–13] заложили теоретические основы электрохимии полупроводников. Для изложения этих основ используют следующие положения *физики полупроводников*: наличие запрещенной энергетической зоны в полупроводниках между зоной проводимости и валентной зоной; два вида носителей тока: свободные (e^-) и валентные электроны (e^+ – пазоны, их неудачное название – дырки*), механизм переноса тока которыми различен; низкая, легко изменяемая концентрация носителей тока и определяющая роль пазонов в анодных реакциях полупроводников n -типа и электронов в катодных реакциях полупроводников p -типа; существенное влияние процессов генерации и рекомбинации носителей тока на электрофизические и электрохимические процессы с участием полупроводников и т. д. Действительно низкая (в миллионы раз) по сравнению с металлами концентрация активных частиц, обеспечивающих проводимость в полупроводниках, определяет ряд особенностей их электрохимического поведения. Так, в отличие от металлов незначительные количества легирующих примесей (10^{-8} – 10^{-4} %) существенно изменяют электрофизические и электрохимические свойства полупроводника. Сильное влияние на эти свойства также оказывают тепловое, световое и другие виды излучений.

Курс электрохимии полупроводников, помимо вводного раздела «*Элементы физики полупроводников*», включает следующие разделы.

1. Основы теоретической электрохимии. В этом теоретическом разделе кратко рассмотрены система полупроводник – электролит в равновесии, кинетика электродных процессов, включая выводы и анализ кинетических уравнений электродных реакций для контролируемых стадий с участием электронов и пазонов (дырок), диффузионная кинетика.

*Термин "дырка" – неудачный дословный перевод английского термина "hole", обозначающего дефект в ковалентной связи, который в ней возникает после ухода одного из двух спаренных электронов. Этот дефект правильнее обозначить термином "пазон" (от слова "паз" – щель), так как он точнее объясняет физическую суть явления. Термин "пазон" (или позон) созвучен с терминами, обозначающими положительно заряженные частицы: позитрон, протон. В латинской транскрипции "pason" первая буква термина "p" соответствует распространенному обозначению дырки и дырочной проводимости. Далее в пособии вместо термина дырка будет использоваться термин **пазон** с обозначением p (p – pason).

2. Анодное поведение полупроводников. Приведены экспериментальные данные анодного растворения германия, кремния, арсенида галлия и других полупроводников, обсуждаются механизм их растворения и природа предельного анодного тока. Изложены теория и практика процессов анодирования металлов и полупроводников.

3. Катодные реакции на полупроводниках. В разделе, помимо анализа общих уравнений катодных процессов на полупроводниках, повышенное внимание уделено электроосаждению металлов и свойствам контактов металл – полупроводник.

4. Электродный потенциал полупроводника. Детально изложена теория электродных потенциалов, приведены термодинамические и экспериментальные данные по электродным потенциалам германия, арсенида галлия, других полупроводников и их зависимость от различных факторов. Обсуждается электрохимическая природа фотопотенциала полупроводников.

В соответствии с международными рекомендациями за положительный ток принят анодный ток: движение положительно заряженных частиц из электрода в электролит. Электроны – отрицательные частицы, они движутся обратно: из электролита в электрод.

За положительное перенапряжение принимается анодное, отрицательное – катодное.

В уравнениях химических реакций формулы для твердого состояния (твёрдой фазы) набраны **жирным** шрифтом, для газообразного состояния – *курсивом*.

В списке литературы, приведенном ниже, указаны первые оригинальные и обзорные работы по электрохимии полупроводников.

Л и т е р а т у р а

1. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Исследование кинетики анодного растворения германия // ЖФХ. 1958. №2. – С. 413.
2. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Влияние электрофизических свойств германия на процесс его анодного растворения // ЖФХ. 1958. Т. 32. №5. – С. 1103.
3. Плесков Ю.В., Кабанов Б.Н. Окисление ванадия (II) на германиевом аноде // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123. №5. – С. 884.
4. Плесков Ю.В. Инжекция и экстракция неосновных носителей тока на поверхности германия *n*-типа в результате электрохимических процессов // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. №1. – С. 111.
5. Brattain W.H., Garrett C.G.B. Investigation of Interface of Germanium – Electrolyte // Bell. System Techn. J. 1955. V. 34. – P. 129.
6. Turner D.R. The Anodic Behavior of Ge in Aqueous Solutions // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. №4. – P. 252.
7. Beck F., Gerischer H. Über den Mechanismus der anodischen Auflösung von Germanium // Z. Elektrochem. 1959. Bd. 63. – S. 500.
8. Gerischer H. Semiconductor Electrode Reaction // Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. London - NewYork : J. Wiley. 1961. V. 1. – P. 139.
9. Flynn J.B. Saturation Currents in Germanium and Silicon Electrode // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. – P. 715.
10. The Electrochemistry of Semiconductors./Ed. by P.J.Holmes. London - New York : Acad. Press. 1962. – 378 p.
11. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Электрохимия германия и кремния. – М.: Госхимиздат, 1963. – 182 с.
12. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1965. – 338 с.
13. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1983. – 312 с.

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1. Полупроводники

По электрофизическим свойствам вещества и материалы разделяют на три класса: металлы, полупроводники и диэлектрики [1-4]. У металлов удельное сопротивление ρ мало, при комнатной температуре – в пределах от 10^{-6} до 10^{-4} Ом·см. Например, удельное сопротивление серебра составляет $1.58 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, сплава нихрома – $1.05 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Вещества с удельным сопротивлением от 10^{-4} до 10^{10} Ом·см относят к полупроводникам, с удельным сопротивлением более 10^{10} Ом·см – к диэлектрикам. Так, удельное сопротивление нелегированного германия составляет 47 Ом·см. С увеличением концентрации примесей оно уменьшается до 10^{-4} Ом·см.

Качественным признаком, отличающим металлы от полупроводников и диэлектриков, является разная зависимость удельного сопротивления от температуры. У металлов с **ростом** температуры удельное сопротивление *увеличивается*, а у полупроводников и диэлектриков оно наоборот *уменьшается*. Для удельной проводимости $\sigma = 1/\rho$ зависимость обратная. При повышенной температуре полупроводник может вырождаться, и тогда он ведёт себя как металл. Качественного различия между диэлектриками и полупроводниками нет.

Итак, **полупроводники** – это обычно твёрдые вещества, имеющие при комнатной температуре удельное сопротивление в пределах от 10^{-4} до 10^{10} Ом·см, которое с **ростом** температуры, как правило, *уменьшается*, а с её **понижением** – *увеличивается*. Удельное сопротивление полупроводника сильно зависит от совершенства его кристаллической структуры, вида и количества примесей в нём, освещения, температуры, давления, радиации.

Виды полупроводников. Полупроводниками могут быть простые вещества и химические соединения. **Элементными полупроводниками** являются некоторые кристаллические модификации следующих простых веществ: бора, углерода, кремния, фосфора, серы, германия, мышьяка, олова, сурьмы, селена, теллура, йода. Соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами, много, значительно больше (на несколько порядков), чем металлов и элементных полупроводников. Среди них различают бинарные, тройные и более сложные полупроводниковые соединения.

Бинарные полупроводники – это соединения *двух элементов* или *одной* группы периодической системы элементов типа $A^{IV}B^{IV}$ (карбид кремния SiC) или *двух* разных групп. Последних намного больше. Это, например, соединения типа $A^{III}B^V$ – соединения бора, алюминия, галлия, индия с азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой; соединения типа $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ – оксиды, сульфиды, селениды и теллуриды элементов II группы (цинка, кадмия, ртути), III группы (галлия, индия и таллия), IV группы (германия, олова и свинца).

Физические свойства ряда элементных и бинарных полупроводников приведены в таблице 1 [2, 4-6]. В ней используются следующие обозначения: А или М – атомная или молекулярная масса, ρ – плотность, a – постоянная решетки, $T_{пл}$ – температура плавления (она зависит от давления летучего компонента), ΔE_g – ширина запрещённой зоны, ρ_i – удельное сопротивление собственного полупроводника, μ и m_d^*/m_o – подвижность и эффективная относительная масса электронов e^- и пазонов e^+ , ϵ_s/ϵ_o – относительная диэлектрическая постоянная.

Тройные полупроводники – это соединения обычно типа $A^{II}B^{IV}C^V$, где А – Zn или Cd, В – Ge, Si или Sn, С – As или P. Например: ZnGeP₂ ($\Delta E_g = 2.2$ эВ), ZnSiAs₂ (2.1 эВ), ZnSnP₂ (2.1 эВ), ZnGeAs₂ (от 0.6 до 1.1 эВ), CdGeP₂ (1.8 эВ), CdSnP₂ (1.5 эВ), CdGeAs₂ (0.53 эВ), CdSnAs₂ (0.23 эВ). Другой тип – $A^I B^{III} C^{VI}$: AgInSe₂ (1.2 эВ), AgGaS₂ (2.7 эВ), CuAlS₂ (3.5 эВ).

Большой практический интерес представляют тройные соединения типа $(A_1)_x (A_2)_{(1-x)} B$ и $A(B_1)_x (B_2)_{(1-x)}$, содержащие переменные количества двух элементов одной группы. Например: $Al_x Ga_{(1-x)} P$, $Al_x Ga_{(1-x)} As$, $Ga_x In_{(1-x)} P$, $GaP_x As_{(1-x)}$, $InP_x As_{(1-x)}$ и т. п.

Полупроводниковыми свойствами обладают также некоторые органические соединения, такие как фталоцианы, нафталин, антрацен, нафтацен и другие.

Таблица 1

Физические свойства некоторых полупроводников при 300 К [2, 4-6]

Полупроводник	А или М	ρ , г/см ³	a , Å	$T_{пл.}$, °С	ΔE_g , эВ	ρ_i , Ом·см	μ , см ² /(В·с)		m_d^*/m_0		ϵ_s/ϵ_0
							μ_n	μ_p	m_n	m_p	
Элементные полупроводники											
β -В	10.81	2.34		2175	1.5	10^6	1	55			
С (алмаз)	12.01	3.51	3.567	3700	5.47	$\sim 10^8$	1800	1200	0.2	0.25	5.7
Si	28.09	2.33	5.431	1415	1.12	$2 \cdot 10^3$	1400	480	1.08	0.56	11.9
Ge	72.61	5.33	5.646	937	0.66	47	3900	1900	0.56	0.42	16
Se	78.96	4.80		220	1.8	$10^6 \cdot 10^{12}$		<1			6.3
α -Sn	118.7	5.75	6.489	232	0.06	$2 \cdot 10^{-4}$	2500	1200			
α -Te	127.6	6.25		452	0.35	0.5	1700	1200			23
Соединение A^{IV}B^{IV}											
α -SiC	40.10	3.22	4.358	>2700	3.0		400	50	0.60	1.00	10
Соединения A^{III}B^V											
AlAs	101.9	3.60	5.63	1700	2.2		1000	~ 100	0.5	~ 0.8	
AlSb	148.7	4.15	6.136	1065	1.58	200	200	420	0.1	0.4	14.4
GaN	83.73	6.10		~ 1500	3.3		380		0.2	0.6	12.2
GaP	100.7	4.10	5.45	1467	2.26		110	75	0.34	0.6	11.6
GaAs	144.6	5.32	5.653	1238	1.42	10^8	8500	400	0.067	0.5	13.1
GaSb	191.5	5.65	6.096	710	0.72		5000	850	0.042	0.4	15.7
InP	145.9	4.74	5.869	1058	1.35		4600	150	0.077	0.6	12.4
InAs	189.7	5.68	6.058	942	0.36		33000	460	0.025	0.4	14.6
InSb	236.6	5.78	6.479	530	0.17		80000	1250	0.012	0.4	17.7
Соединения A^{II}B^{VI}											
ZnO	81.39	5.42		1975	3.35		~ 1000	180	0.3	0.3	9
ZnS	97.46	4.08	5.42	1830	3.7	$10^8 \cdot 10^{14}$	165	5	0.40	~ 0.7	5.2
ZnSe	144.4	5.26	5.668	1515	2.7		700	28	0.17		8.1
ZnTe	193.0	5.70	6.101	1295	2.2	$10^4 \cdot 10^6$	1450	300	0.15		10.1
CdS	144.8	4.82	5.832	1750	2.42	$\sim 10^9$	340	50	0.21	~ 0.8	5.4
CdSe	191.4	5.81	6.05	1258	1.8		800	50	0.13		10
CdTe	240.0	6.20	6.48	1098	1.56		1050	100	0.1	0.35	10.2
HgS	232.7	7.73	5.85	1450	1.8		250				30.7
HgSe	279.6	8.26	6.08	800	0.2		18500				25.6
HgTe	328.2	8.42	6.46	670	0.01		25000	100	0.03	~ 0.3	48
Соединения A^{III}B^{VI}											
GaS	101.8	3.48		1025	2.5	10^{10}	10				
GaSe	148.7	5.03		960	2.0	10^3	20				
GaTe	197.3	5.50		835	1.65	100	40				
InS	146.9	5.18		692	1.8						
InSe	193.8	5.60		660	1.2	10^6	900				
InTe	242.4	6.29		696	0.95	0.01					
TlS	236.5	7.61		250	~ 1.2						
TlSe	283.4	8.31		300	0.67	100	400				
Соединения A^{IV}B^{VI}											
GeS	104.7	4.01		665	1.8						
GeSe	151.6	5.52		670	1.1			70			
GeTe	200.2	6.19		725	0.5-1			100			
SnS	150.8	5.08		881	1.1						
SnSe	197.7	6.12		860	0.9			800			
SnTe	246.3	6.45		806	0.2			500	400		64
PbS	239.3	7.61	5.935	1119	0.6			600	200	0.25	0.25
PbSe	286.2	8.15	6.124	1076	0.5			1800	930	~ 0.05	~ 0.04
PbTe	334.8	8.16	6.460	917	0.3			6000	4000	0.17	0.20

2. Структура монокристаллов

Электропроводность полупроводников в сильной степени зависит от совершенства их кристаллической структуры. Практическое применение в основном имеют полупроводники, выращенные в виде монокристаллов. Из широкого многообразия кристаллических структур большинство важных полупроводников образуют из правильных тетраэдров кубическую гранецентрированную решётку: элементные – решётку алмаза, многие бинарные соединения $A^{III}B^V$ – решётку сфалерита (цинковой обманки). Для обозначения граней кристалла и иных плоскостей, рассекающих кристаллическую решётку, с 1839 г используют индексы Миллера. Грани куба (рис. 1) в координатах x, y, z имеют индексы (100), (010), (001), диагональные плоскости – (110), (101), (011), тройная – (111). Нуль 0 соответствует случаю, когда грань или плоскость сечения параллельна оси координат. При обозначении зеркально противоположных граней и плоскостей используют знак минуса: $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}00)$ и другие. Для элементных полупроводников с решёткой алмаза относительная плотность связей поверхностных атомов с объёмом полупроводника увеличивается в ряду: (100) : (110) : (111) = (1.0) : (1.41) : (1.73).

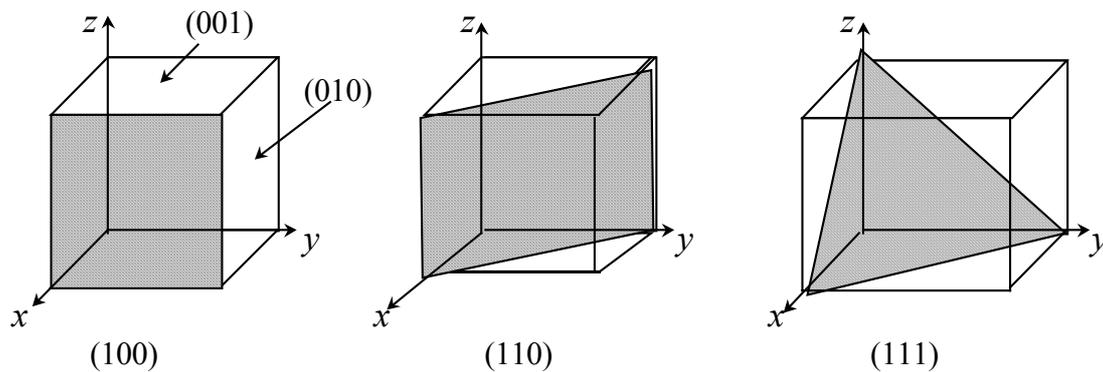


Рис. 1. Грани и плоскости кубического кристалла и индексы Миллера

В отличие от элементных полупроводников свойства монокристаллов полупроводниковых соединений усложняются из-за наличия в них двух или более видов атомов, полярности связей, анизотропии кристалла, отклонений от стехиометрии и т. п. Так, в кристаллах соединений $A^{III}B^V$, имеющих кубическую решетку сфалерита, атом одного вида, например, элемента А, лежащий в плоскости (111), в одном направлении имеет три связи с тремя атомами элемента В, в противоположном направлении – одну связь с одним атомом элемента В. После резки монокристалла такого полупроводника на пластинки с ориентацией её больших поверхностей параллельно плоскости (111) на них после травления в основном будут оставаться атомы, более прочно связанные тремя связями с объёмом. В случае, например, арсенида галлия на одной поверхности такой пластинки будут оставаться атомы галлия, связанные с тремя объёмными атомами мышьяка: плоскость (111)А, сторона А, галлиевая сторона. На противоположной поверхности пластинки будут оставаться атомы мышьяка, связанные с тремя объёмными атомами галлия: плоскость (111)В, сторона В, мышьяковая сторона. Следует ожидать, что физико-химические свойства этих противоположных поверхностей будут различными.

3. Виды проводимости полупроводников

В кристаллической решётке полупроводников атомы связаны двухэлектронными ковалентными (элементные полупроводники) или малополярными (бинарные соединения) связями (рис. 2). В металлах энергия, необходимая для перевода электрона из валентной металлической связи в междоузлие решётки, близка к энергии тепловых колебаний, около 0.03 эВ, или меньше её. Наличие большого количества мало связанных электронов в междоузлиях кристаллической решётки обеспечивает высокую электропроводность металлов.

Собственная проводимость полупроводников. На рисунке 2, а стрелкой a показан переход электрона из ковалентной связи полупроводника в междоузлие его кристаллической решётки. В отличие от металлов энергия такого перехода электрона во много раз больше, до

нескольких электронвольт. Поэтому подобные переходы электронов в полупроводниках за счёт тепловых колебаний решётки значительно менее вероятны, чем в металлах. Их число быстро возрастает с температурой, обеспечивая так называемую *собственную* проводимость полупроводника. Однако, это справедливо лишь для сверхчистых полупроводников с содержанием примесей менее 10^{-6} – 10^{-8} % и с идеальной структурой кристаллической решётки.

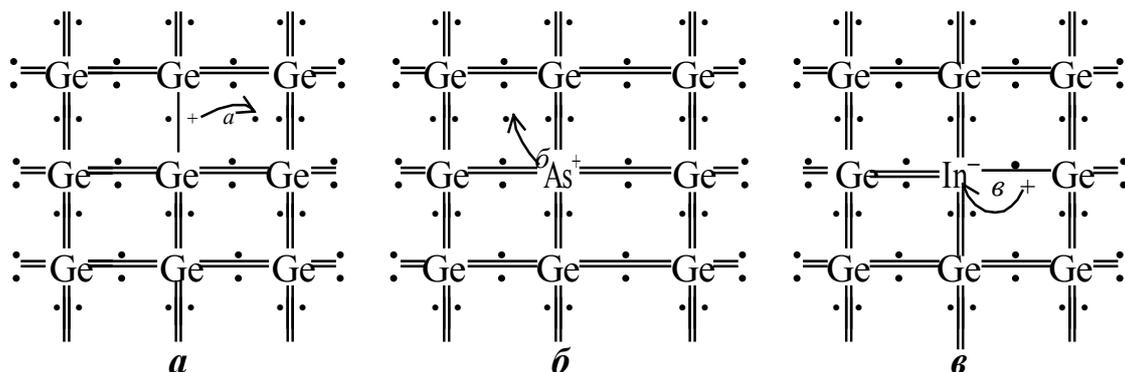


Рис. 2. Схемы кристаллической решётки собственного (а), донорного (б) и акцепторного (в) германия

• – электроны; + – дырки; = – ковалентная двухэлектронная связь; — – одноэлектронная связь

Примесная проводимость. Обычно собственные полупроводники для создания определённого типа проводимости и её увеличения легируют, т. е. вводят в них специальные легирующие добавки. Это могут быть **донорные** примеси D, например, атомы мышьяка в германии. Они имеют не четыре, как у германия, а пять валентных электронов. Лишние для образования тетраэдра пятые валентные электроны примеси остаются в междоузлиях решётки, значительно увеличивая электропроводность полупроводника (рис. 2, б). Противоположный случай – наличие **акцепторной** примеси А, например, атомов индия в германии (рис. 2, в). Для построения четырёх ковалентных связей у атома индия, имеющего только три валентных электрона, недостаёт одного электрона. Поэтому одна связь остаётся одноэлектронной. Такую дефектную связь, имеющую избыточный положительный заряд, называют, вследствие неудачного перевода, **дыркой**. Правильней её, как в данной работе, следует назвать **пазоном**.

4. Энергетические зоны полупроводника

В физике для характеристики энергетических уровней электронов атомов твёрдого тела используется зонная теория. Как известно, электроны атомов, в том числе внешние, валентные электроны, имеют вполне определённые энергетические уровни, обусловленные конкретным набором четырёх квантовых чисел: n, l, m, s . При возбуждении электрона его переход на другой энергетический уровень, разрешённый набором квантовых чисел, возможен, согласно принципу Паули, если этот уровень свободен, т. е. не занят другим электроном. В твёрдом теле энергетические уровни однотипных электронов (s -, p -, d -электроны) образуют энергетические зоны. В невозбуждённом состоянии (температура абсолютного нуля, идеальная кристаллическая решётка) все валентные электроны участвуют в формировании валентных связей, образуя **валентную зону** с её верхним энергетическим уровнем (потолком) E_V (см. рис.3). Свободные энергетические уровни, на которые могут переходить **возбуждённые** электроны, образуют **зону проводимости** с нижним энергетическим уровнем (дном) E_C (см. рис. 3).

Энергию уровней принято выражать в электронвольтах. **Электронвольт** – это энергия, которую приобретает частица с элементарным зарядом электрона e , проходя разность потенциалов 1 В: $1 \text{ эВ} = eU = 1,602 \cdot 10^{-19} (\text{А} \cdot \text{с}) \cdot 1 (\text{В}) = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

В металлах дополнительные разрешённые энергетические уровни для возбуждённых электронов атомов близки к их уровнями в невозбуждённом состоянии. Часто в металлах валентная энергетическая зона и зона проводимости для возбуждённых, свободных электронов перекрываются. Поэтому даже при очень низких температурах в них много легко перемещаемых электронов.

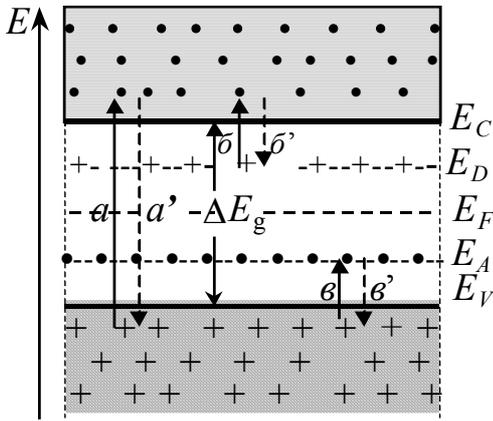


Рис. 3. Схема энергетических зон полупроводника

E_C – нижний энергетический уровень зоны проводимости;
 E_V – верхний энергетический уровень валентной зоны;
 E_D – энергетический уровень донорной примеси;
 E_A – энергетический уровень акцепторной примеси;
 E_F – энергетический уровень Ферми;
 ΔE_g – ширина запрещённой зоны.

Переходы электронов: a и a' – из валентной зоны полупроводника в его зону проводимости и обратно;
 b и b' – с уровня E_D в зону проводимости и обратно;
 v и v' – из валентной зоны на уровень E_A и обратно.

У атомов полупроводников свободные разрешённые энергетические уровни для возбуждённых электронов заметно отличаются от их уровней в невозбуждённом состоянии. Между валентной зоной E_V и зоной проводимости для возбуждённых электронов E_C возникает энергетический зазор – **запрещённая зона**: $\Delta E_g = E_C - E_V$ (см. рис. 3). В этой зоне для электронов нет разрешённых энергетических уровней с нужным набором квантовых чисел. Однако, согласно статистике Ферми–Дирака для невырожденного полупроводника энергетический **уровень Ферми** E_F , представляющий **электрохимический потенциал электронов**, расположен в запрещённой зоне, где электроны находиться *не могут*. Это потому, что он лишь *условно* выражает плотность и *усреднённую* энергию квантовых состояний электронов, которые в действительности сосредоточены в зоне проводимости и в валентной зоне полупроводника.

Ширина запрещённой зоны зависит от природы полупроводника и может изменяться от долей до нескольких эВ (см. таблицу 1). С ростом температуры она уменьшается по уравнению (эВ):

$$\Delta E_g = E_C - E_V = \Delta E_{g0} - \alpha T^2 / (T + A), \quad (1)$$

где ΔE_{g0} – ширина запрещённой зоны полупроводника при $T = 0$ К; α – температурный коэффициент, $\alpha = d\Delta E_g / dT \approx (5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ эВ/К; A – постоянная, которая зависит от природы полупроводника. Для германия, кремния и арсенида галлия ΔE_{g0} соответственно равна 0.744, 1.17 и 1.52 эВ; $\alpha - 0.477, 0.473$ и 0.540 мэВ/К; постоянная $A - 235, 636$ и 204 К [2].

5. Равновесные концентрации электронов и пазонов

В отличие от металлов в полупроводниках образование (генерация) носителей заряда может происходить разным образом, что показано в рисунках 2 и 3 и пояснениях к ним. Это, во-первых, образование отрицательно заряженных свободных **электронов**, которые движутся по междоузлиям кристаллической решётки (как в металлах), т. е. в зоне проводимости. Во-вторых, это образование положительно заряженных **пазонов (дырок)**. Перенос тока ими эквивалентен и противоположен движению валентных электронов по дефектам (пазонам) в ковалентных связях, т. е. в валентной зоне. Отсюда два вида электрического тока: **электронный** и **пазонный (дырочный)** ток, что позволяет различать два вида полупроводников.

Генерация носителей заряда – это переход электронов возбуждённых атомов на более высокие свободные энергетические уровни, что приводит к увеличению концентрации носителей заряда. Возбуждение электронов может происходить *при повышении температуры* полупроводника, т. е. при увеличении энергии колебаний атомов его кристаллической решётки, *при облучении полупроводника* светом и другими достаточно мощными видами излучений, при разрыве валентных связей *в сильных электрических полях* и т. п.

Межзонная генерация сразу двух носителей тока: электрона и пазона, связанная с переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости, называется **биполярной генерацией** (см. рисунки 2 и 3, случай a). Переход возбуждённых электронов от атомов донорной примеси в междоузлие кристаллической решётки (в зону проводимости) и валентных электронов атома полупроводника к атомам акцепторной примеси называется **монополярной генерацией** (см. рисунки 2 и 3, случаи b и v).

Рекомбинация (лат. recombination – обратное соединение) **носителей заряда** – это обратный процесс перехода возбуждённых электронов из зоны проводимости в валентную зону (см. рисунки 2 и 3, случай *а'*) или на уровни атомов донорной примеси (случай *б'*) и от уровня атома акцепторной примеси в валентную зону (случай *в'*). Рекомбинация приводит к аннигиляции (уничтожению) носителей заряда и выделению энергии. При межзонной рекомбинации, когда электрон непосредственно рекомбинирует с пазоном, энергия процесса, равная ширине запрещённой зоны полупроводника ΔE_g , выделяется либо в виде кванта света (излучательная рекомбинация), либо передаётся решётке на образование фононов. Редко она отдаётся другим носителям заряда (ударная или Оже-рекомбинация). Более вероятна ступенчатая рекомбинация носителей заряда через глубокие ловушки, расположенные в запрещённой зоне (см. п. 9).

Равновесные носители заряда – это электроны и пазоны (дырки), которые при данной температуре возникают в полупроводнике в результате термической генерации, уравновешиваемой процессом рекомбинации. Они находятся в термодинамическом равновесии. Их концентрация n и p описывается ниже приведёнными уравнениями (2), (4), (7), (9), (11), (13).

Подвижные носители заряда, возникающие вследствие энергетического воздействия на полупроводник и не находящиеся в термодинамическом равновесии, называются **неравновесными носителями заряда**.

Концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике. При отличии температуры собственного полупроводника от абсолютного нуля носители заряда в нём – электроны и пазоны (дырки) – **генерируются в равных** количествах вследствие **межзонного теплового перехода** электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости (рис. 3, случай *а*). При термодинамическом равновесии процесс генерации пар электрон–пазон уравновешивается их **рекомбинацией**, т. е. обратным процессом перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону полупроводника (случай *а'*). Равновесная концентрация пар электрон–пазон, образующихся при термической генерации, зависит от природы полупроводника и температуры. В равновесных условиях концентрация электронов n в зоне проводимости **невырожденного** полупроводника описывается соотношением [1-3]:

$$n = N_C \exp(E_F - E_C) / kT = 2(2\pi m_{dn}^* kT / h^2)^{3/2} M_C \exp(E_F - E_C) / kT, \quad (2)$$

где $\pi = 3.142$; k и h – постоянные Больцмана и Планка; T – температура, К; E_F – уровень Ферми; E_C – энергетический уровень дна зоны проводимости; m_{dn}^* – эффективная масса плотности состояний электронов (d от density – плотность); M_C – число эквивалентных минимумов в зоне проводимости; N_C – эффективная плотность квантовых состояний в зоне проводимости:

$$N_C = 2(2\pi m_{dn}^* kT / h^2)^{3/2} M_C = 4.83 \cdot 10^{15} (m_{dn}^* / m_0)^{3/2} (T)^{3/2} = 4.83 \cdot 10^{15} (m_n)^{3/2} (T)^{3/2}. \quad (3)$$

Здесь m_{dn}^* – комплексная тензорная величина, отражающая сложную структуру энергетических зон, имеющих M_C эквивалентных минимумов; m_n – эффективная **относительная** масса электрона в зоне проводимости, $m_n = m_{dn}^* / m_0$; m_0 – масса свободного электрона. Для кремния, германия и арсенида галлия m_n равно: 1.08, 0.56, 0.067 (см. таблицу 1).

Размерность численной константы: $2(2\pi m_0 k / h^2)^{3/2} = 483 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{К}^{-2/3}$ или $4.83 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3} \cdot \text{К}^{-2/3}$.

Концентрация пазонов (дырок) p в валентной зоне определяется аналогичным образом:

$$p = N_V \exp(E_V - E_F) / kT = [2(2\pi m_{dp}^* kT / h^2)^{3/2}] \exp(E_V - E_F) / kT, \quad (4)$$

где E_V – энергетический уровень потолка валентной зоны; m_{dp}^* – эффективная масса плотности состояний пазонов; N_V – эффективная плотность квантовых состояний в валентной зоне:

$$N_V = 2(2\pi m_{dp}^* kT / h^2)^{3/2} = 4.83 \cdot 10^{15} (m_p)^{3/2} (T)^{3/2}, \quad (5)$$

где m_p – эффективная **относительная** масса пазона в валентной зоне: $m_p = m_{dp}^* / m_0$.

В **собственном** полупроводнике концентрации электронов и пазонов равны, т. е. $n = p = n_i$. Здесь n_i – концентрация электронов или пазонов в собственном полупроводнике. При 300 К в германии, кремнии и арсениде галлия она соответственно равна $2.4 \cdot 10^{13}$, $1.45 \cdot 10^{10}$ и $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ [2].

В случае собственного полупроводника выражение для уровня Ферми E_{Fi} можно получить из равенства правых частей уравнений (2) и (4), после их логарифмирования:

$$E_{Fi} = \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{1}{2}kT \ln (N_V/N_C) = \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{3}{4}kT \ln (m_p/m_n)^{2/3}. \quad (6)$$

Отсюда следует, что при близости значений N_V и N_C уровень Ферми в собственном полупроводнике $E_{Fi} \cong \frac{1}{2}(E_C + E_V)$, т. е. средний статистический уровень Ферми электронов E_{Fi} находится вблизи середины запрещённой зоны. При равновесии и заданной температуре произведение np не зависит от легирования, оно постоянно (см. уравнения (1), (2) и (4)):

$$np = n_i^2 = N_V N_C \exp (E_V - E_C)/kT = N_V N_C \exp (-\Delta E_g)/kT. \quad (7a)$$

$$n_i = (N_V N_C)^{1/2} \exp (-\Delta E_g)/2kT = 4.83 \cdot 10^{15} (m_{dn}^* m_{dp}^*/m_0^2)^{3/4} T^{3/2} \exp (-\Delta E_g)/2kT. \quad (7б)$$

Концентрация носителей заряда в донорном полупроводнике, т. е. в электронном полупроводнике или полупроводнике ***n*-типа** (n от слова *negative*). В нём свободные электроны образуются при переходе валентных электронов от атома донорной примеси D в междоузлия решётки, т. е. в зону проводимости (рис. 3, случай б). Для оценки энергии ионизации донорных атомов E_d используется модель расчёта энергии ионизации атома водорода E_h :

$$E_d = E_C - E_D = E_h z^2 m_{dn}^*/(m_0 \epsilon^2) = (m_0 e^4 / 8h^2 \epsilon_0^2) z^2 m_{dn}^*/(m_0 \epsilon^2) = 13.6 z^2 m_{dn}^*/(m_0 \epsilon^2), \quad (8)$$

где E_C и E_D – энергетические уровни дна зоны проводимости и донорной примеси; z – заряд иона донорной примеси; e – заряд электрона; ϵ и ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость полупроводника и вакуума; h – постоянная Планка.

Энергия одноэлектронной ионизации E_d атомов донорной примеси: $D \rightarrow D^+ + e^-$ обычно невелика, от 0.005 до 0.05 эВ. Поэтому при температуре, например, 300 К они практически полностью ионизированы. Небольшая часть свободных электронов, образованных донорами, рекомбинирует с пазонами (дырками), генерированными вследствие межзонного теплового перехода электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости. При этом по закону действующих масс будет соблюдаться равенство (7a): $np = n_i^2$.

Пример. В собственном германии при 300 К: $n_i = p_i = 2.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В германии *n*-типа с концентрацией донорной примеси $N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 300 К образуется электронов: $n \cong 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Равновесная концентрация пазонов p будет равна: $p = n_i^2/n = (2.4 \cdot 10^{13})^2/10^{16} = 6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Затраты электронов Δn на рекомбинацию собственных пазонов составят: $\Delta n = p_i - p = 2.39 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Отсюда уменьшение концентрации электронов будет составлять всего 0.24 %: $(\Delta n/n) \cdot 100$ %. В данном примере концентрация электронов примерно на пять порядков больше, чем пазонов. Поэтому в полупроводнике *n*-типа электроны являются **основными** носителями заряда, а пазоны – **неосновными** носителями заряда.

Итак, в невырожденном полупроводнике *n*-типа около 300 К в равновесных условиях имеем:

$$n = N_D^+ + p = N_C \exp (E_F - E_C) / kT \cong N_D, \quad (9)$$

где n – концентрация электронов в зоне проводимости – **основных** носителей заряда; p – концентрация пазонов в валентной зоне – **неосновных** носителей заряда; N_D^+ – концентрация ионизированных доноров. При $N_D (\cong n) \gg N_A$ и $|N_D - N_A| \gg n_i$ уровень Ферми E_F для полупроводника *n*-типа из уравнений (2), (6) и (9) будет равен

$$E_F = E_C + kT \ln (N_D / N_C) = E_{Fi} + kT \ln (n / n_i), \quad (10)$$

где E_C – нижний энергетический уровень зоны проводимости; N_D – концентрация донорной примеси; E_{Fi} – уровень Ферми в собственном полупроводнике.

Из уравнения (10) нетрудно видеть, что с увеличением концентрации доноров N_D (или n) уровень Ферми E_F будет возрастать и смещаться к уровню зоны проводимости E_C .

Концентрация носителей заряда в акцепторном полупроводнике, т. е. пазонном (**дырочном**) полупроводнике или полупроводнике ***p*-типа** (p от слова *positive*). В нём **основными** носителями зарядов являются пазоны. Они образуются в валентной зоне при переходе из неё валентных электронов полупроводника к атому акцепторной примеси (рис. 3, случай в). Энергия таких переходов $E_a = E_A - E_V$ при $z = 1$ составляет от 0.01 до 0.08 эВ и отвечает уравнению (8) при замене m_{dn}^* на m_{dp}^* . При 300 К обычно *все* атомы акцепторной примеси принимают лишний электрон, генерируя в валентной зоне эквивалентное число пазонов.

Итак, в невырожденном полупроводнике p -типа около 300 К в равновесных условиях имеем:

$$p = N_A^- + n = N_V \exp(E_V - E_F) / kT \cong N_A, \quad (11)$$

где p – концентрация пазонов (дырок) в валентной зоне (**основные** носители зарядов); n – концентрация электронов в зоне проводимости; N_A^- – концентрация заряженных акцепторов.

При $N_A (\cong p) \gg N_D$ и $|N_A - N_D| \gg p_i$ уровень Ферми E_F для полупроводника p -типа по уравнениям (4), (6) и (11) будет равен

$$E_F = E_V + kT \ln(N_V / N_A) = E_{Fi} - kT \ln(p / p_i), \quad (12)$$

где E_V – верхний энергетический уровень валентной зоны; N_A – концентрация акцепторной примеси; E_{Fi} – уровень Ферми собственного полупроводника.

В случае полупроводника p -типа согласно уравнению (12) с увеличением концентрации акцепторов N_A (или p) уровень Ферми E_F будет смещаться к уровню валентной зоны E_V .

Компенсированный полупроводник содержит донорные и акцепторные примеси, которые создают свои энергетические уровни в запрещённой зоне полупроводника. Это показано на рисунке 3. В таком полупроводнике проводимость с увеличением концентрации обоих видов примеси обычно не увеличивается, а уменьшается, так как излишние электроны атомов донорной примеси расходятся на компенсацию недостающих электронов акцепторной примеси, т. е. на восстановление двухэлектронной ковалентной связи.

6. Вырождение полупроводников

Приведённые выше формулы справедливы для *невырожденного* полупроводника. Его критерии следующие: а) в донорном полупроводнике уровень Ферми должен лежать ниже дна зоны проводимости не менее, чем на $1 kT$: $E_F < E_C - kT$; б) в акцепторном полупроводнике он должен лежать выше потолка валентной зоны не менее, чем на $1 kT$: $E_F > E_V + kT$ [1].

Смещение уровня Ферми происходит следующим образом: а) в область энергетических уровней зоны проводимости полупроводника – при увеличении концентрации электронов с ростом концентрации донорной примеси согласно уравнению (10); б) в область энергетических уровней валентной зоны – при увеличении концентрации пазонов с ростом концентрации акцепторной примеси согласно уравнению (12); в) при увеличении температуры – вследствие уменьшения ширины запрещённой зоны согласно уравнению (1).

Полное вырождение наступает тогда, когда уровень Ферми в донорном полупроводнике лежит *выше* дна зоны проводимости на $5 kT$: $E_F > E_C + 5 kT$, а в акцепторном полупроводнике – когда уровень Ферми лежит *ниже* потолка валентной зоны на $5 kT$: $E_F < E_V - 5 kT$. Вырождение полупроводника наступает тем раньше, чем больше концентрация носителей заряда, чем меньше их эффективная масса и чем ниже температура вырождения.

Начало перехода невырожденного полупроводника n -типа к вырожденному (bd – beginning of degeneration) определяется концентрацией носителей заряда n_{bd} и температурой вырождения T_b :

$$n_{bd} = 4N_C / 3\pi^{1/2} = 3.63 \cdot 10^{15} (m_{dn}^* / m_0)^{3/2} (T_{bd})^{3/2} = 1.9 \cdot 10^{19} (m_{dn}^* / m_0)^{3/2} (T_{bd} / 300)^{3/2}, \quad (13a)$$

$$T_b = 4.23 \cdot 10^{-11} (m_0 / m_{dn}^*) n_{bd}^{2/3}. \quad (13b)$$

При 300 К для кремния, германия и арсенида галлия n_{bd} равно: $2.1 \cdot 10^{19}$, $8.0 \cdot 10^{18}$, $3.3 \cdot 10^{17}$ см⁻³ [1].

7. Электропроводность полупроводников

Как указано выше, в полупроводниках различают два вида носителей зарядов: электроны и пазоны (дырки). Они обеспечивают суммарную **плотность дрейфового тока** i в полупроводнике:

$$i = i_n + i_p = e n v_n + e p v_p = e(n\mu_n + p\mu_p)\xi = (\sigma_n + \sigma_p)\xi = \sigma\xi. \quad (14)$$

Здесь i_n и i_p – плотность электронного и пазонного (дырочного) тока, А/см²; e – заряд электрона, $e = 1,607 \cdot 10^{-19}$ А·с; n и p – концентрация электронов и пазонов (см. уравнения (2), (4), (9), (11)), см⁻³; v_n и v_p – скорость дрейфа электронов и пазонов, с²·А·В/(см·кг) = см/с; μ_n и μ_p – дрейфовая подвижность электронов и пазонов, см²/(В·с); ξ – напряжённость электрического поля, $\xi = U/l$, В/см; U – напряжение, В; l – длина полупроводникового образца, см.

Дрейфовая подвижность μ электронов и пазонов численно равна скорости их дрейфа v в электрическом поле единичной напряжённости ($\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с}) = \text{с}^2\cdot\text{А}/\text{кг}$):

$$\mu = v/\xi = e\tau/m. \quad (15)$$

Скорость дрейфа v электронов и пазонов пропорциональна времени их пробега τ , напряжённости электрического поля ξ и обратно пропорциональна массе носителя заряда m : $v = e\tau\xi/m$. где τ – среднее **время свободного пробега** носителя заряда, т. е. время между двумя соударениями.

Удельная проводимость σ_n и σ_p , обусловленная электронами и пазонами, равна ($\text{См}/\text{см}$):

$$\sigma_n = en\mu_n, \quad (16a) \quad \sigma_p = ep\mu_p. \quad (16б)$$

В неоднородном полупроводнике концентрации электронов n и пазонов p в отдельных местах различны. Причиной такого различия может быть локальное освещение, местный нагрев, разный тип легирующей примеси или её концентрация. Линейный градиент концентрации носителей заряда обуславливает **диффузионный ток** i_d электронов и пазонов:

$$i_d = i_{d,n} + i_{d,p} = eD_n dn/dx - eD_p dp/dx, \quad (17)$$

где $i_{d,n}$ и $i_{d,p}$ – диффузионный ток электронов и пазонов; D_n и D_p – коэффициент диффузии электронов и пазонов; dn/dx и dp/dx – градиент концентрации электронов и пазонов; e – заряд электрона.

В невырожденном полупроводнике **коэффициент диффузии** электронов D_n и пазонов D_p связан с их дрейфовой подвижностью μ_n , μ_p и диффузионной длиной L_n , L_p соотношением Эйнштейна:

$$D_n = \mu_n kT/e = \tau_n kT/m = L_n^2/\tau_n, \quad (18 a), \quad D_p = \mu_p kT/e = \tau_p kT/m = L_p^2/\tau_p. \quad (18 б)$$

Здесь L – **диффузионная длина**, т. е. *среднее* расстояние, на которое *неравновесные* носители смещаются при диффузии за время их жизни с уменьшением их концентрации в e (2,7) раз.

Зависимость удельной проводимости σ от температуры носит сложный характер. Это связано с влиянием на подвижность носителей заряда μ_n и μ_p разных механизмов их рассеяния при изменении температуры. Так, различают рассеяние носителей заряда на колебаниях атомов решётки, на примесях, дислокациях и другие. С увеличением температуры выше 100 К подвижность носителей заряда обычно *уменьшается* пропорционально T^{-a} . Здесь $a = 1-2,5$ для различных полупроводников, что в основном соответствует механизму рассеяния носителей заряда на акустических колебаниях решётки (фононах). При повышенной температуре (более 300-400 К) многие легированные полупроводники вырождаются, и их удельная проводимость соответствует удельной проводимости собственного полупроводника:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_g/kT). \quad (19)$$

8. Фоточувствительность полупроводников

Воздействие квантов света на полупроводник – основной вид неравновесного возбуждения электронов и атомов полупроводника. Рассмотрим это воздействие подробнее [1, 2, 7].

Спектральная зависимость фоточувствительности. Генерация носителей заряда при освещении полупроводника происходит обычно двумя путями. Во-первых, это **межзонная** биполярная генерация пары электрон – пазон, которая происходит вследствие возбуждения **собственных** атомов полупроводника с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Во-вторых, это монополярная ионизация **донорных примесных** атомов с переходом электронов с их уровней в зону проводимости или ионизация **атомов полупроводника** с переходом валентных электронов к катионам акцепторной примеси. Это – **примесное** возбуждение.

Прямая межзонная генерация пары электрон–пазон начинается с длины волны излучения λ_{rb} (rb – red bound – *красная граница*), энергия которого достаточна для возбуждения собственных атомов полупроводника. Она зависит от ширины запрещенной зоны ΔE_g (мкм):

$$\lambda_{rb} = c/v = ch/h\nu = 1.24/h\nu = 1.24 (\text{мкм}\cdot\text{эВ})/\Delta E_g (\text{эВ}), \quad (20)$$

где ν – частота излучения, с^{-1} ; c – скорость света, $c = 3.00 \cdot 10^{14}$ мкм/с; h – постоянная Планка.

Для германия, кремния и арсенида галлия при 300 К λ_{rb} составляет 1.88, 1.11, 0.873 мкм.

Фотоны с длиной волны $\lambda > \lambda_{rb}$, т. е. с энергией квантов $h\nu$, меньшей ширины запрещённой зоны ΔE_g , пары электрон–пазон не образуют. Они лишь нагревают полупроводник, если завершено примесное возбуждение. Последнее значительно меньше, чем ΔE_g и близко к энергии ионизации атомов примеси E_d , т. е. около 0.03 - 0.1 эВ (λ_{rb} около 100 - 10 мкм). Кроме того, вклад примесной генерации в увеличение концентрации носителей заряда обычно весьма мал, так как при температуре, около 300 К в полупроводнике n -типа все доноры обычно уже полностью ионизированы, а в полупроводнике p -типа все акцепторы уже приобрели заряд.

Фотоны с энергией больше ΔE_g , но не более $(2-3)\Delta E_g$, дают вклад в фотоэффект, равный только ΔE_g . Остальная часть энергии фотона переходит в тепло. Поэтому максимальный коэффициент использования поглощённого излучения, т. е. квантовый выход η , близкий к 1, будет наблюдаться, когда длина волны излучения будет чуть меньше λ_{rb} или $h\nu \geq \Delta E_g$.

Квантовый выход η – это отношение числа генерированных светом электронов Δn и пазонов Δp к числу поглощённых фотонов N : $\eta = (\Delta n + \Delta p) / N$. Он может быть и больше 1, когда энергия фотонов света больше $(2-3) \Delta E_g$. Это превышение квантового выхода обычно обусловлено **ударной ионизацией**, т. е. дополнительной ионизацией атомов полупроводника или примесей при столкновении с ними весьма энергичных носителей заряда, генерированных квантами света высокой энергии.

Биполярная генерация. Если освещение генерирует только пары электрон–пазон, то их неравновесные концентрации n^* и p^* в невырожденном полупроводнике будут равны:

$$n^* = n + \Delta n = N_C \exp(E_{Fn}^* - E_C) / kT = n \exp \delta E_{Fn}^* / kT, \quad (21)$$

$$p^* = p + \Delta p = N_V \exp(E_V - E_{Fp}^*) / kT = p \exp \delta E_{Fp}^* / kT, \quad (22)$$

где n и p – равновесная (тепловая) концентрация электронов e^- и пазонов e^+ ; Δn и Δp – **избыточная** концентрация неравновесных электронов и пазонов, $\Delta n = \Delta p$; E_{Fn}^* и E_{Fp}^* – квазиуровень Ферми для e^- и e^+ в неравновесных условиях; δE_{Fn}^* и δE_{Fp}^* – смещение уровня Ферми для e^- и e^+ в неравновесных условиях: $\delta E_{Fn}^* = E_{Fn}^* - E_F$ и $\delta E_{Fp}^* = E_F - E_{Fp}^*$

Из уравнений (21) и (22) следует, что в неравновесном состоянии уровень Ферми как бы расщепляется на два квазиуровня: для электронов он увеличивается, для пазонов – уменьшается. Степень их различия определяет отклонение состояния полупроводника от термодинамического равновесия (см. уравнение (7)):

$$n^* p^* = N_C N_V \exp(E_{Fn}^* - E_{Fp}^* - \Delta E_F) / kT = n_i^2 \exp(E_{Fn}^* - E_{Fp}^*) / kT, \\ n^* p^* / n_i^2 = n^* p^* / np = \exp(E_{Fn}^* - E_{Fp}^*) / kT. \quad (23)$$

Межзонная излучательная рекомбинация. При излучательной рекомбинации, которая сопутствует биполярной генерации, происходит прямое соединение пар электрон–пазон в одном акте. Поэтому при выключении возбуждающего света скорость уменьшения неравновесной концентрации электронов $-(dn^*/dt)_r$ и пазонов $-(dp^*/dt)_r$ в результате рекомбинации будет одинакова и пропорциональна произведению $n^* p^*$:

$$R^* = -(dn^*/dt)_r = -(dp^*/dt)_r = \gamma_r n^* p^*, \quad (24)$$

где R^* – скорость рекомбинации неравновесных электронов и пазонов, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; γ_r – коэффициент рекомбинации, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; n^* и p^* – неравновесная концентрация электронов и пазонов.

Изменение скорости излучательной рекомбинации неравновесных пар электрон–пазон определяется разностью скоростей их рекомбинации после возбуждения R^* и равновесной тепловой рекомбинации R , равной скорости равновесной тепловой генерации $G = R = \gamma_r n p$:

$$R^* - G = \gamma_r n^* p^* - \gamma_r n p = \gamma_r [(n + \Delta n)(p + \Delta p) - np] = \gamma_r (n + p + \Delta p) \Delta n. \quad (25)$$

1. В случае **мало**го уровня возбуждения: $\Delta n = \Delta p \ll (n + p)$. Отсюда:

$$(dn^*/dt)_r = (dp^*/dt)_r = -\gamma_r (n + p) \Delta n = -\Delta n / \tau = -(n^* - n) / \tau. \quad (26)$$

Здесь $\tau = 1 / [\gamma_r (n + p)]$ – **время жизни** неравновесных носителей заряда, которое представляет собой **среднее время** существования избыточной концентрации электронов и пазонов. За время τ их число убывает в e раз, т. е. в 2,7 раза.

Используя уравнение (7б), для собственного полупроводника при $n = p = n_i$ получим:

$$\tau_i = 1 / (\gamma_r 2n_i) = [\exp(\Delta E_g / 2kT) / [2\gamma_r(N_V N_C)^{1/2}]]. \quad (27a)$$

Для полупроводника n -типа, где $n \gg p$, и полупроводника p -типа, когда $p \gg n$, будем иметь:

$$\tau_n = 1/\gamma_r n, \quad (27б), \quad \tau_p = 1/\gamma_r p, \quad (27в)$$

Из уравнений (27а) – (27в) следует, что время жизни неравновесных носителей заряда в собственном полупроводнике при межзонной излучательной рекомбинации тем меньше, чем меньше ΔE_g и чем выше температура. В примесном полупроводнике оно меньше, чем в собственном, и уменьшается с увеличением концентрации легирующей примеси. Решая уравнение (26), получим:

$$\Delta n = -(dn^*/dt)_r \tau_n = \Delta n_{st} e^{-t/\tau_n}, \quad (28a) \quad \Delta p = -(dp^*/dt)_r \tau_p = \Delta p_{st} e^{-t/\tau_p}, \quad (28б)$$

где Δn_{st} и Δp_{st} – избыточная *стационарная* концентрация электронов и пазонов в момент выключения света; t – момент времени, для которого определяется значение Δn или Δp .

2. Для **большого уровня** возбуждения, когда $\Delta n = \Delta p \gg (n + p)$, получим квадратичную зависимость скорости рекомбинации от избыточной концентрации носителей заряда:

$$-(dn/dt)_r = \gamma_r (n + p + \Delta p) \Delta n = \gamma_r (\Delta n)^2 = \gamma_r (\Delta p)^2. \text{ Или: } (dn)(\Delta n)^2 = (dp)(\Delta p)^2 = -\gamma_r dt.$$

$$\Delta n = \Delta n_{st} / (1 + \gamma_r t \Delta n_{st}), \quad \Delta p = \Delta p_{st} / (1 + \gamma_r t \Delta p_{st}). \quad (29)$$

В данном случае время жизни неравновесных носителей заряда в полупроводнике зависит от их концентрации (Δn и Δp) и поэтому является переменной величиной.

Фотопроводимость полупроводников. Она характеризуется образованием заметной избыточной концентрации носителей заряда. При биполярной световой генерации пар электрон–пазон в *легированном* полупроводнике *относительные* изменения концентрации электронов и пазонов сильно различаются. Так, при освещении *донорного* полупроводника, например, германия n -типа с $n = 1.00 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $p = n_i^2 / n = (2.4 \cdot 10^{13})^2 / 10^{16} = 6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, генерация в виде пар 10^{14} см^{-3} электронов и пазонов приводит к увеличению концентрации неосновных носителей заряда – пазонов – более чем в 1000 раз. При этом концентрации основных носителей заряда – электронов – увеличивается лишь до $1.01 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, т. е. практически не изменяется.

Генерация светом избыточных электронов и пазонов в единицу времени, будет определяться количеством поглощённых квантов света с $h\nu \geq \Delta E_g$:

$$G^* = \eta \alpha \Phi = \eta \alpha (1 - l) P_\phi / (h\nu S), \quad (30)$$

где η – квантовый выход; α – линейный коэффициент поглощения, $1/\text{см}$; $\alpha = \varepsilon \nu / c$, где ε – показатель поглощения, зависящий от свойств вещества и от частоты излучения; ν – частота излучения, c – скорость света; Φ – плотность потока фотонов, поглощённых полупроводником; P_ϕ – мощность падающего излучения, l – доля потерь (l от loss – потеря) излучения при его отражении от поверхности полупроводника, при поглощении в просветляющем или ином покрытии полупроводника (металле, оксиде) или прошедшего через полупроводник; S – площадь.

1. Однородное поглощение света ($d \ll 1/\alpha$). Рассмотрим случай, когда большая плоскость прямоугольного, плоского, тонкого полупроводникового образца n -типа толщиной d равномерно освещается перпендикулярно монохроматическим светом с энергией квантов, достаточной для межзонной генерации пар электрон–пазон по *всему объёму* полупроводника (см. рис. 4).

С момента включения освещения полупроводника n -типа $t_{o,l}$ (l от light – свет) концентрация неравновесных носителей заряда p , если $\Delta p < n + p$, начинает расти по закону (до $t = t_{st}$):

$$G_p^* = d\Delta p / dt, \quad (31)$$

где G_p^* – скорость генерации пазонов; t – текущее время.

С увеличением числа дырок растёт вероятность обратного процесса их рекомбинации. Если выключить свет $t_{o,d}$ (d от dark – темнота), то число дырок, рекомбинирующих в единицу времени, будет равно:

$$R_p^* = \Delta p / \tau. \quad (32)$$

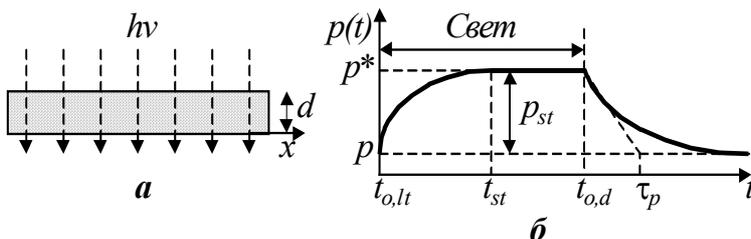


Рис. 4. Кинетика изменения концентрации дырок (б), генерированных светом в полупроводнике n -типа (а)

Здесь τ – *время жизни* неравновесных носителей заряда, т. е. время, которое в среднем проводят пазоны, созданные светом. Следовательно, с учетом рекомбинации ($R_p = R_p^* - G_p^*$) уравнение (31) для *однородного* освещения полупроводника можно переписать в виде:

$$G_p^* - R_p^* = -R_p = d\Delta p / dt - \Delta p / \tau = G_p^* - (p^* - p) / \tau_p, \quad (33)$$

где p^* и p – неравновесная и равновесная (тепловая) концентрация пазонов; $\Delta p = p^* - p$.

Через некоторое время t_{st} рекомбинация уравнивает процесс генерации пазонов светом, т. е. в стационарных условиях: $G_p^* = R_p^*$ и $d\Delta p / dt = 0$. Следовательно: $p^* = p + G_p^* \tau_p$ (см. рис. 4, б).

Решая дифференциальное уравнение (33), получим

$$p^* = p + \Delta p_{st}(1 - e^{-t/\tau}), \quad \Delta p = \Delta p_{st}(1 - e^{-t/\tau}), \quad (34)$$

где Δp_{st} – стационарная концентрация избыточных пазонов при t_{st} . Она равна:

$$\Delta p_{st} = G_p^* \tau_p = \eta \alpha \tau_p \Phi / (h\nu). \quad (35)$$

Аналогичные выражения получаются для избыточных электронов:

$$\Delta n = \Delta n_{st}(1 - e^{-t/\tau}), \quad \Delta n_{st} = G_n^* \tau_n = \eta \alpha \tau_n \Phi / (h\nu). \quad (36)$$

В общем случае в *стационарных условиях* фотопроводимость будет равна:

$$\begin{aligned} \sigma_{st}^* &= e(n^* \mu_n + p^* \mu_p) = e[(n + \Delta n_{st}) \mu_n + (p + \Delta p_{st}) \mu_p], \\ \sigma_{\phi, st} &= \sigma_{st}^* - \sigma = e(\Delta n_{st} \mu_n + \Delta p_{st} \mu_p) = e \eta \alpha (\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \Phi / (h\nu). \end{aligned} \quad (37)$$

Однако, в донорном полупроводнике обычно $\Delta n \ll n$ и поэтому $n^* = n$. Отсюда для n -типа:

$$\sigma_{\phi, st} = e \Delta p_{st} \mu_p = e \eta \alpha \mu_p \tau_p \Phi / (h\nu). \quad I_{\phi} = \sigma_{\phi, st} \xi = e \eta \alpha \mu_p \tau_p \Phi \xi / (h\nu). \quad (38)$$

При большом уровне освещения, когда $\Delta p = \Delta n \gg (n + p)$, рост фотопроводимости описывается гиперболической тангенсоидой, а спад – гиперболическим законом.

2. Неоднородное поглощение света [8]. Рассмотрим случай, когда торец полупроводника площадью S и толщиной образца $d \gg 1/\alpha$ нормально и равномерно освещается постоянным

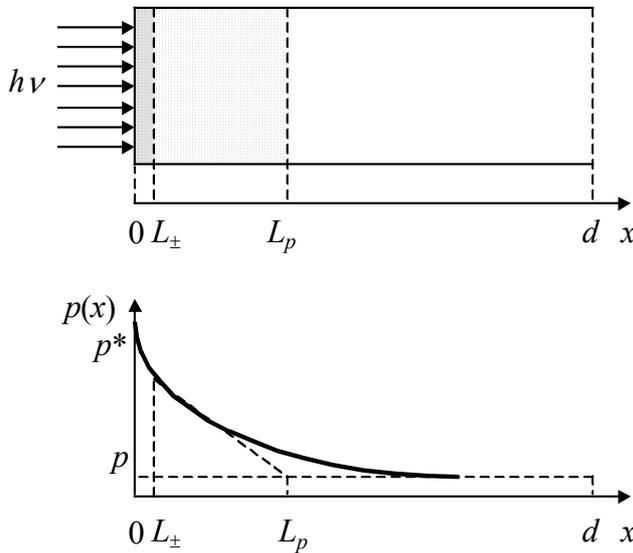


Рис. 5. Распределение дырок, генерированных светом в полупроводнике n -типа

L_{\pm} – область пространственного заряда;
 L_p – диффузионная длина дырок;
 d – толщина полупроводникового образца

потоком фотонов с энергией кванта $h\nu_1 \geq \Delta E_g$ (см. рис. 5). Общая стационарная скорость *собственной* генерации $G(x)$ пар электронов и пазонов в полупроводнике n -типа на расстоянии x от его освещаемой поверхности будет описываться уравнением Бургера-Ламберта:

$$G(x) = \eta \alpha \Phi_0 e^{-\alpha x}. \quad (39)$$

Здесь α – линейный коэффициент поглощения; η – квантовый выход; x – глубина проникновения света в полупроводник; Φ_0 – плотность потока фотонов, прошедших в полупроводник:

$$\Phi_0 = (1 - l) P_{\phi} / (h\nu S), \quad (40)$$

где P_{ϕ} – мощность падающего излучения, l – доля потерь излучения при его отражении от поверхности полупроводника и при поглощении в просветляющем или ином покрытии полупроводника; S – освещаемая площадь.

Как видно из рисунка 5, в легированном полупроводнике n -типа при его контакте с внешней средой (слой оксида, металла, электролита) в приповерхностном слое образуется *обеднённая область пространственного заряда* (ОПЗ) L_{\pm} , толщиной до 0.001-10 мкм, и

нейтральная диффузионная область с диффузионной длиной неосновных носителей заряда – пазонов – L_p до 0.01-10 мм. В зависимости от интенсивности падающего излучения, длины его волны и коэффициента поглощения α , глубина проникновения излучения в полупроводник $x_m = 1/\alpha$ может иметь следующую взаимосвязь с толщиной ОПЗ L_{\pm} и диффузионной длиной пазонов L_p : а) $x_m < L_{\pm}$, б) $L_{\pm} < x_m < L_p$, в) $x_m > (L_{\pm} + L_p)$. В последнем случае пазоны, генерированные глубже, чем суммарная толщина $(L_{\pm} + L_p)$, рекомбинируют раньше, чем они достигнут ОПЗ и тем более – поверхности полупроводника. Вклад же в фототок дают только пазоны, достигшие поверхности контакта и вступившие в электродную реакцию или обеспечившие переход электронов через эту поверхность. Наиболее эффективен случай а).

Для невырожденных донорных полупроводников типа германия, кремния, арсенида галлия, фоточувствительность которых наиболее интересна, обычно выполняется условие: $x_m \cong L_{\pm} < L_p$.

Максимальный фототок будет наблюдаться тогда, когда *все* пазоны, генерированные светом, достигнут освещаемой поверхности и сразу же или вступят в быструю электрохимическую реакцию с частицами окислителя раствора или рекомбинируют с электронами контактирующего металла. В этих условиях концентрацию пазонов на поверхности полупроводника и в обеднённой ОПЗ можно принять равной нулю, т. е. $p^* \cong 0$ при $x = 0$. Из слоя L_p они переносятся в обеднённый слой ОПЗ диффузией, обеспечивая диффузионный ток $i_{\phi,dp}$, а в ОПЗ к поверхности полупроводника – электрическим полем, обеспечивая дрейфовый ток $i_{\phi,dr}$.

Интегрируя уравнение (39) по x от 0 до L_{\pm} , для плотности дрейфового тока $i_{\phi,dr}$, обусловленной световой генерацией неосновных носителей в ОПЗ, при $L_p \gg L_{\pm}$ получим:

$$i_{\phi,dr} = -e \int G_p(x) dx = e\Phi_0(1 - e^{-\alpha L_{\pm}}). \quad (41)$$

В диффузионной области изменение концентрации неравновесных дырок $d\Delta p/dt$ будет обусловлено как процессами генерации–рекомбинации дырок (см. уравнение (33)), так и их диффузией $D_p dp/dx$ к освещаемой поверхности, дополнительно дифференцируемой по dx :

$$d\Delta p/dt = G_p(x) - R_p(x) + d(D_p dp/dx)/dx = \eta\alpha\Phi_0 e^{-\alpha x} - \Delta p/\tau_p + D_p dp^2/dx^2 = 0. \quad (42)$$

Учитывая, что при стационарном освещении $d\Delta p/dt = 0$, а $p^* \approx 0$ при $x = L_{\pm}$ и $p^* = p$ при $x = \infty$, то, интегрируя уравнение (42), получим выражение для $p(x)$ и затем для плотности тока дырок:

$$i_{\phi,dp} = e\Phi_0[(\alpha\eta L_p)/(1 + \alpha\eta L_p)] e^{-\alpha\eta L_{\pm}} + epD_p/L_p, \quad (43)$$

где $i_{\phi,dp}$ – диффузионный фототок дырок; D_p – коэффициент их диффузии, $D_p = (L_p\tau_p)^{1/2}$.

В общем случае, плотность фототока i_{ϕ} будет равна сумме $i_{\phi,dr} + i_{\phi,dp}$:

$$i_{\phi} = i_{\phi,dr} + i_{\phi,dp} = e\Phi_0[1 - (e^{-\alpha\eta L_{\pm}})/(1 + \alpha\eta L_p)] + epD_p/L_p. \quad (43)$$

В полупроводнике n -типа p весьма мало. Пренебрегая вторым слагаемым, получим:

$$i_{\phi} = e\Phi_0[1 - (e^{-\alpha\eta L_{\pm}})/(1 + \alpha\eta L_p)]. \quad (44)$$

Это **основное уравнение для фототока** при неоднородном поглощении света полупроводником n -типа. Оно показывает взаимосвязь фототока с количеством поглощённых фотонов и со свойствами полупроводника, от которых зависят значения η (квантовый выход, не путать с перенапряжением), α (линейный коэффициент поглощения), L_{\pm} , L_p . Однако, оно не учитывает различные другие виды поглощения фотонов и рекомбинацию генерированных носителей заряда, в частности, их рекомбинацию через ловушки.

9. Рекомбинация носителей заряда через ловушки

Ниже рассмотрена статистика рекомбинации электронов и дырок по Шокли – Риду [1-3].

Ловушки – это глубокие, обычно нейтральные, дискретные энергетические уровни, расположенные вблизи середины запрещённой зоны в объёме или на поверхности полупроводника. В германии ими могут быть, например, примесные атомы золота, никеля и другие. Ступенчатая рекомбинация носителей заряда через ловушки энергетически более выгодна, так как требует меньшей энергии активации. Она преимущественно наблюдается у полупроводников с шириной запрещённой зоны более 0.5–1.0 эВ.

Для донорного полупроводника с большим числом свободных электронов наиболее вероятны следующие процессы (см. рис. 6): захват нейтральной ловушкой электрона из зоны проводимости (1), эмиссия (испускание) захваченного электрона обратно в зону проводимости (2) или захват отрицательно заряженной ловушкой пазона из валентной зоны с аннигиляцией пары электрон–пазон (3). Акцепторный полупроводник имеет большое число пазонов. Для него наиболее вероятны противоположные процессы: захват нейтральной ловушкой пазона из валентной зоны (4), эмиссия (испускание) захваченного пазона обратно в валентную зону проводимости (5) или захват положительно заряженной ловушкой электрона из зоны проводимости с аннигиляцией пары электрон–пазон (6). Для положительно заряженной ловушки – катиона – более вероятным будет конечно процесс 1, для ловушки – аниона (отрицательный заряд) – процесс 4.

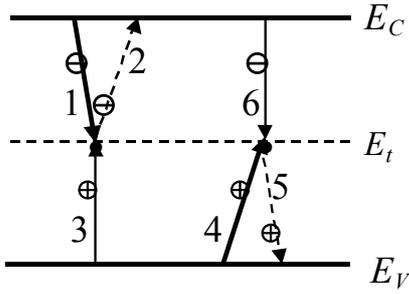


Рис. 6. Схема рекомбинации электронов и дырок через глубокие центры (ловушки)

E_t – энергетический уровень ловушек

димости (1), эмиссия (испускание) захваченного электрона обратно в зону проводимости (2) или захват отрицательно заряженной ловушкой пазона из валентной зоны с аннигиляцией пары электрон–пазон (3). Акцепторный полупроводник имеет большое число пазонов. Для него наиболее вероятны противоположные процессы: захват нейтральной ловушкой пазона из валентной зоны (4), эмиссия (испускание) захваченного пазона обратно в валентную зону проводимости (5) или захват положительно заряженной ловушкой электрона из зоны проводимости с аннигиляцией пары электрон–пазон (6). Для положительно заряженной ловушки – катиона – более вероятным будет конечно процесс 1, для ловушки – аниона (отрицательный заряд) – процесс 4.

Если вероятность заполнения электроном ловушки с уровнем энергии E_t обозначить через $f_t = f(E_t)$, то $1 - f_t$ будет вероятность того, что на ловушке избыточного электрона нет, т. е. она свободна, электронейтральна. Тогда скорость захвата ловушками электронов R_n (процесс 1), которая пропорциональна концентрации неравновесных электронов в зоне проводимости n^* (см. уравнение (18)) и числу свободных мест на уровне ловушек $N_t(1 - f_t)$, будет равна:

$$R_n = \sigma_n v_{tn} N_t n^* (1 - f_t) = C_n n^* (1 - f_t), \quad (45)$$

где σ_n – сечение захвата неравновесного электрона ловушкой; v_{tn} – тепловая скорость электрона; N_t – концентрация ловушек; C_n – средняя интегральная вероятность захвата для одного электрона всеми ловушками, когда они все свободны, $C_n = \sigma_n v_{tn} N_t$.

Скорость перехода электронов с ловушек обратно в зону проводимости в результате эмиссии (процесс 2), пропорциональна концентрации электронов на ловушках $N_t f_t$.

$$G_n = \sigma_n^\uparrow v_{tn} N_t f_t = C_n^\uparrow f_t, \quad (46)$$

где σ_n^\uparrow – сечение эмиссии электрона с ловушки в зону проводимости; C_n^\uparrow – вероятность эмиссии электрона из любой ловушки, когда они все заполнены, $C_n^\uparrow = \sigma_n^\uparrow v_{tn} N_t$.

В равновесных условиях: $R_n = G_n$, $n^* = n$, $f_t = f_{t,0} = 1 / [1 + \exp(E_t - E_F) / kT]$ (функция распределения Ферми – Дирака для носителей заряда в энергетической зоне). Тогда:

$$C_n^\uparrow f_{t,0} = C_n n (1 - f_{t,0}). \quad C_n^\uparrow = C_n n (1 - f_{t,0}) / f_{t,0} = C_n n \exp(E_t - E_F) / kT = C_n n_1. \quad (47)$$

$$n_1 = n \exp(E_t - E_F) / kT = N_c \exp(E_t - E_c) / kT. \quad (48)$$

Здесь E_t – энергетический уровень ловушек; n_1 – равновесная концентрация электронов, когда уровень Ферми E_F совпадает с энергетическим уровнем ловушки E_t .

Скорость изменения концентрации неравновесных электронов в зоне проводимости R_n^* определяется разностью скоростей захвата электронов R_n и их освобождения (эмиссии) G_n :

$$R_n^* = - (dn^*/dt) = R_n - G_n = C_n [(1 - f_t) n^* - f_t n_1]. \quad (49)$$

Аналогичным образом скорость изменения концентрации неравновесных пазонов R_p^* в валентной зоне в результате процессов захвата пазонов R_p ловушками (процесс 4), занятых электронами f_t , и их эмиссии G_p из свободных ловушек в валентную зону (процесс 5) будет равна:

$$R_p^* = - (dp^*/dt) = R_p - G_p = C_p [f_t p^* - (1 - f_t) p_1]. \quad (50)$$

Величины C_p и C_p^\downarrow представляют собой соответственно вероятности захвата и эмиссии для пазонов: $C_p = \sigma_p v_{tp} N_t$, $C_p^\downarrow = \sigma_p^\downarrow v_{tp} N_t$. Их взаимосвязь аналогична уравнению (27):

$$C_p^\downarrow = C_p p f_{t,0} / (1 - f_{t,0}) = C_p p \exp(E_F - E_t) / kT = C_p p_1. \quad (51)$$

$$p_1 = p \exp(E_F - E_t) / kT = N_v \exp(E_v - E_t) / kT. \quad (52)$$

Если концентрация ловушек в полупроводнике мала по сравнению с плотностью избыточных носителей заряда, т. е. если $N_t \ll \Delta n$, то количеством электронов $N_t f_t$, оседающих на ловушках, можно пренебречь. При этом условии избыточная концентрация электронов будет равна избыточной концентрации пазонов, т. е. $\Delta n = \Delta p$ и $R_n^* = R_p^* = R^*$. Из равенства уравнений (49) и (50) найдём функцию распределения f_t для электронов, находящихся на ловушках.

$$f_t = (C_n n^* + C_p p_1) / [C_n(n^* + n_1) + C_p(p^* + p_1)]. \quad (53)$$

Подставив это выражение f_t в уравнение (49), получим общее уравнение для R :

$$R = C_n C_p (n^* p^* - n_1 p_1) / [C_n(n^* + n_1) + C_p(p^* + p_1)]. \quad (54)$$

С учётом уравнений (48), (51) и (7) ($n_1 p_1 = n_i^2 = np$) его можно преобразовать к виду:

$$R = C_n C_p (n^* p^* - n_i^2) / \{C_n [n^* + N_c \exp(E_t - E_c)/kT] + C_p [p^* + N_v \exp(E_v - E_t)/kT]\}. \quad (55)$$

Зная скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда $R = dn/dt = \Delta n/\tau$, можно определить время жизни τ пары электрон–пазон. При $R_n = R_p$ и $\Delta n = \Delta p$ имеем:

$$\tau = \Delta n/R = (n^* - n)/R = \Delta n [C_n(n^* + n_1) + C_p(p^* + p_1)] / [C_n C_p (n^* p^* - n_1 p_1)]. \quad (56)$$

Заменив n^* на $n + \Delta n$ и p^* на $p + \Delta p$, получим:

$$\tau = (n + n_1 + \Delta n) / [C_p (n + p + \Delta n)] + (p + p_1 + \Delta p) / [C_n (n + p + \Delta n)], \quad (57)$$

где $C_n = \sigma_n v_{th} N_t = 1/\tau_n$ и $C_p = \sigma_p v_{th} N_t = 1/\tau_p$.

При малом уровне возбуждения, когда $\Delta n \ll n$ и $\Delta p \ll p$, уравнение (57) примет вид:

$$\tau = \tau_{p0}(n + n_1)/(n + p) + \tau_{n0}(p + p_1)/(n + p), \quad (58)$$

где τ_{p0} – время жизни равновесных пазонов – неосновных носителей заряда в n -типе; τ_{n0} – время жизни равновесных электронов – неосновных носителей заряда в p -типе.

Для невырожденного полупроводника n -типа при $n \gg p$, $n \gg p_1$ и $n < n_1$ получим:

$$\tau_p \approx \tau_{p0} n_1/n = \tau_{p0} \exp(E_t - E_F)/kT = \tau_{p0} (N_c/n) \exp(E_t - E_c)/kT. \quad (59)$$

Аналогичное выражение для τ_n получается для невырожденного полупроводника p -типа.

Как следует из уравнения (59), в полупроводнике n -типа *увеличение* концентрации свободных электронов n (донорной примеси), *уменьшает* время жизни пазонов τ_p – неосновных носителей заряда в n -типе. И наоборот, *увеличивается* τ_p с *уменьшением* концентрации свободных электронов n . При высоких концентрациях донорной примеси, когда полупроводник начинает вырождаться, время жизни пазонов τ_p , достигнув минимального значения, перестанет зависеть от степени легирования.

Для германия n -типа при комнатной температуре τ_p уменьшается: с $2 \cdot 10^{-3}$ с при $n = 10^{14}$ см $^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ с при $n = 10^{17}$ см $^{-3}$ и может быть описано эмпирическим уравнением [1, рис. 7-8]:

$$\tau_p \approx 10^{-4.6} [(10^{17.6}/n)^{1/2} + 1], \text{ с.} \quad (60)$$

10. Вольтамперные характеристики контактов металл – полупроводник

Контактам металл – полупроводник (МП) посвящена обширная литература: и теории униполярной проводимости, и способам получения контактов МП, и зависимости их вольтамперных характеристик (ВАХ) от различных факторов. Это неслучайно, поскольку *контакты МП являются основой полупроводниковой электроники*, особенно выпрямляющие контакты металл – полупроводник n -типа. Хотя методы создания таких контактов разные – вакуумное напыление, электроосаждение, наплавление и другие – их ВАХ обычно мало зависят от способа изготовления, но существенно – от условий его выполнения.

Содержание этого параграфа, даже представленного в простейшей форме, требует от неподготовленного читателя знания ряда исходных сведений, изложенных выше, в главе 1 и в других разделах данного издания, а также в книгах по физике полупроводников [1-3]. Поэтому, при необходимости, сначала следует изучить эти сведения.

Структура контакта металл – полупроводник. На рисунке 7 приведена энергетическая схема контакта металл – полупроводник n -типа с промежуточным слоем δ . Этот тонкий слой, обычно толщиной в несколько нанометров, формируется из-за присутствия на поверхности полупроводника его частично нарушенного и/или окисленного слоя. Природа, структура, свойства этого слоя существенно влияют на ВАХ контактов МП (см. п. 3.6.2).

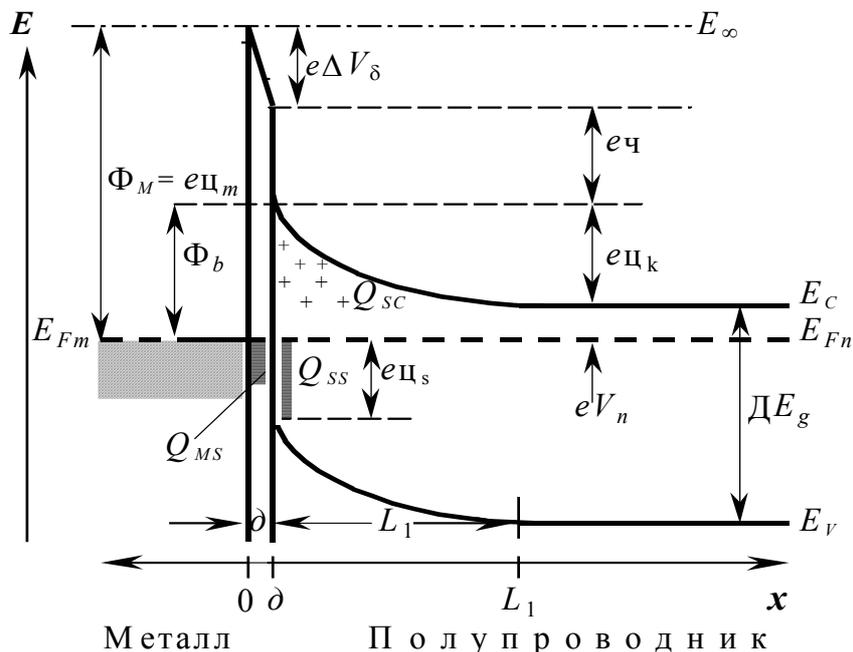


Рис. 7. Энергетическая схема контакта металл – полупроводник n -типа с тонким промежуточным слоем толщиной δ

E_{Fm} и E_{Fn} – уровень Ферми электронов металла и полупроводника n -типа, находящихся в контакте при термодинамическом равновесии; Φ_M и $\Phi_{SC} (= e\chi + eV_n)$ – работа выхода электрона из металла и полупроводника, эВ; $e\chi$ – энергия переноса электрона с нижнего уровня зоны проводимости E_C на нулевой уровень в незаряженном вакууме E_∞ , эВ; $E_D = eV_n$ – смещение уровня Ферми от уровня E_C в полупроводнике n -типа, легированного донорной примесью D , эВ; $e\chi_k$ – изгиб энергетических зон полупроводника, который зависит от разности Φ_M и Φ_{SC} ; Φ_b – **высота барьера** контакта металл – полупроводник, $\Phi_b = e\phi_b$, эВ; $e\phi_s$ – энергетические уровни поверхностных состояний; Q_{SS} , Q_{MS} – плотность заряда поверхностных состояний полупроводника, металла; Q_{SC} – плотность объёмного заряда в полупроводнике; $L_1 \equiv L_\pm$ – толщина области пространственного заряда полупроводника; ΔV_δ – падение потенциала в промежуточном слое; δ – толщина промежуточного слоя; ΔE_g – ширина запрещённой зоны.

При контакте полупроводника с металлом, как и при контакте с электролитом, электроны из одной фазы будут переходить в другую до тех пор, пока при термодинамическом равновесии уровни Ферми электронов (их электрохимические потенциалы) в металле E_{Fm} и полупроводнике E_{Fn} (см. рис. 7) не будут равными (см. аналогичное условие (1.6)). При этом в отличие от металла, в полупроводнике, из-за малой концентрации в нём носителей тока, возникает обширная область пространственного заряда (ОПЗ) толщиной $L_1 (\equiv L_\pm)$.

На рисунке 7 приведён практически важный случай, когда работа выхода электрона из металла Φ_M (до контакта) больше работы выхода электрона из полупроводника Φ_{SC} (см. уравнения (1.3) и (1.4)). Поэтому при их контакте электроны из полупроводника будут переходить в металл, и после установления равновесия ОПЗ полупроводника будет иметь избыточный положительный заряд в виде неподвижных катионов донорной примеси. Уход из ОПЗ электронов – подвижных носителей заряда – приводит к увеличению его сопротивления. Этот физический барьер называют **барьером Шоттки**, так как именно Шоттки в 1938 г высказал предположение, что неподвижный пространственный заряд полупроводника создаёт потенциальный барьер на контакте МП. Согласно **физиче-**

ским представлениям в полупроводнике плотность объёмного положительного заряда Q_{SC} , толщина ОПЗ L_1 , изгиб энергетических зон вверх $e\phi_k$ и высота барьера Φ_b контакта МП зависят от разности работ выхода электрона из металла Φ_M и полупроводника Φ_{SC} , а при наличии промежуточного слоя и поверхностных электронных состояний – от плотности заряда поверхностных состояний полупроводника Q_{SS} и металла Q_{MS} и от падения потенциала в промежуточном слое ΔV_δ .

При подаче на рассматриваемый контакт МП прямого напряжения (плюс – к металлу, минус – к полупроводнику n -типа) возможны следующие виды переноса носителей заряда через контакт МП: 1) **термоэлектронная эмиссия**, т. е. надбарьерный перенос электронов из одной фазы в другую, преобладающий при температуре около 300 К для структур с умеренно легированным (невырожденным) полупроводником; 2) туннелирование электронов сквозь барьер при высоких уровнях легирования полупроводника; 3) рекомбинация носителей в ОПЗ; 4) генерация пазонов в полупроводнике n -типа при прямом смещении [2].

Физическая теория выпрямления на контакте металл – полупроводник. Для описания ВАХ *непосредственных* контактов металлов с полупроводниками n -типа, имеющими высокую подвижность электронов (Ge, Si, GaAs и др.) и умеренную концентрацию донорной примеси, обычно применяют диодную теорию Бете. По этой теории, когда высота барьера $\Phi_b \gg kT$, полный ток I_n через контакт МП n -типа, обусловленный термоэлектронной эмиссией (надбарьерный перенос), складывается из прямого $I_{s,m}$ и обратного тока $-I_{m,s}$; $I_n = I_{s,m} - I_{m,s}$.

$$I_n = A^*ST^2 \exp(-\Phi_b/kT) \exp(eU/kT) - A^*ST^2 \exp(-\Phi_b/kT) = I_i^0 [\exp(eU/kT) - 1]. \quad (61)$$

В уравнении (61) I_i^0 – ток насыщения (запорный ток, предельный обратный ток). Он равен:

$$I_i^0 = A^*ST^2 \exp(-\Phi_b/kT) \text{ или } i_i^0 = I_i^0/S = A^*T^2 \exp(-\Phi_b/kT), \quad (62)$$

где S – площадь контакта; A^* – постоянная Ричардсона. Для термоэлектронной эмиссии:

$$A^* = 4\pi e m_n k^2 / h^3 = A m_n = 120 m_n, \text{ A}/(\text{см}^2 \cdot \text{K}^2). \quad (63)$$

Здесь m_n – эффективная *относительная* масса электрона: $m_n = m_{dn}^* / m_0$ (см. п. 5).

Логарифмируя уравнение (62) и решая его относительно высоты барьера Φ_b находим:

$$\Phi_b = e\phi_b = (kT) \ln(A^* T^2 / i_i^0), \text{ эВ}. \quad (64)$$

Для n -GaAs при 25 °С $\Phi_b = e \cdot 0.0592 \lg [120 \cdot 0.067 \cdot (298.15)^2 / i_i^0] = 0.346 - 0.0592 \lg i_i^0$, эВ; при 22 °С: $\Phi_b = 0.342 - 0.0585 \lg i_i^0$, эВ.

Отклонения реальных ВАХ от теоретических.

1. Высота барьера должна зависеть от работы выхода заряда из металла, контактирующего с полупроводником. Однако ожидаемой зависимости не наблюдается [2, 9-13].

2. С уменьшением концентрации носителей высота барьера должна расти, а ток I_i^0 уменьшаться. Однако для невырожденного полупроводника они практически неизменны.

3. Обратный ток $I_{m,s}$ растёт с ростом обратного напряжения U , чего быть не должно.

4. Прямой ток $I_{s,m}$ реальных ВАХ увеличивается медленнее теоретического:

$$I_{s,m} = I_i^0 \exp(eU/\beta kT) = I_i^0 10^{eU/2.3\beta kT}, \quad (65)$$

где β – эмпирический коэффициент неидеальности, $\beta = 1 \dots 2$. Он определяется из наклона прямых U , $\lg I_{s,m}$: $b = \Delta U / \Delta \lg I_{s,m}$; $\beta = b/b_0$, где $b_0 = 2.3 kT/e = 0.0592$ В при $T = 298$ К.

Объяснение отклонений реальных ВАХ от теоретических в литературе.

1. В полупроводнике формируются поверхностные электронные состояния, которым соответствуют энергетические уровни в запрещённой зоне полупроводника. При большой их плотности ($\geq 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$) они компенсируют заряд, наводимый в полупроводнике контактируемым металлом, и поэтому отсутствует влияние на высоту контактного барьера работы выхода заряда из металла. Это – случай или **барьер Бардина** [14].

2. Металл химически взаимодействует с полупроводником, образуя интерметаллическое соединение, например силицид. Это – случай сильной химической связи. Из-за наличия химических связей плотность поверхностных состояний уменьшается, что ведёт к уменьшению высоты барьера контакта [15].

3. Между металлом и полупроводником существует слой диэлектрика в виде химического соединения полупроводника, обычно оксида [15]. Предполагается, что ВАХ контактов МП со **сверхтонким** промежуточным слоем, толщиной менее 2 нм, не отличаются от ВАХ контактов Бардина. В случае **тонкого** промежуточного диэлектрика (оксида) – толщиной слоя 2...10 нм – считается, что такой оксид не препятствует прохождению тока из-за туннелирования электронов и что высота барьера определяется разностью работ выхода заряда из полупроводника и металла, нанесенного на оксид, и заряженными поверхностными ловушками. Последние возникают из-за отклонений от стехиометрического состава, структурных дефектов связей между полупроводником и оксидом, присутствия на поверхности полупроводника посторонних атомов, например, наносимого металла. При **толстом** оксиде (толщиной $\delta > 4$ нм SiO_2 на кремнии и $\delta > 10$ нм собственных оксидов на GaAs и GaP) ВАХ контактов МП начинают зависеть от его омического сопротивления, проявляется омическая поляризация: $\Delta U = i\rho\delta$, где ρ – удельное сопротивление оксида.

Более подробно влияние различных факторов на параметры ВАХ контактов МП рассматривается в п. 3.6.2.

Вопросы

1. Что такое электрохимия полупроводников? Каковы её предмет и значение?
2. В чем особенности электрохимического поведения полупроводников?
3. Что такое полупроводник? Каковы виды полупроводников и их характеристики?
4. Что такое индексы Миллера? Что и как они обозначают?
5. В чём отличие монокристаллов полупроводниковых соединений от монокристаллов элементных полупроводников?
6. Что такое собственная, донорная и акцепторная проводимость полупроводников?
7. В чём различие между пазоном (дыркой) и электроном?
8. Что такое валентная зона, зона проводимости и запрещённая зона? Чем они обусловлены?
9. Что такое уровень Ферми и электрохимический потенциал электрона?
10. Каковы виды генерации и рекомбинации носителей заряда в полупроводниках?
11. Что такое равновесные и неравновесные носители заряда?
12. Какие уравнения определяют равновесные концентрации электронов и пазонов в собственном, донорном и акцепторном невырожденном полупроводнике?
13. Что такое вырождение полупроводников? Каковы его виды?
14. Почему в полупроводниках различают два вида тока: электронный и пазонный ток? Каковы слагаемые этих токов?
15. Что такое скорость дрейфа и дрейфовая подвижность электронов и пазонов?
16. Каковы причины возникновения диффузионного тока электронов и пазонов? Его уравнения.
17. Что такое коэффициент диффузии и диффузионная длина электронов и пазонов?
18. Что такое межзонная и примесная фотогенерация носителей заряда в полупроводнике?
19. Чем обусловлена красная граница фотогенерации носителей заряда в полупроводнике?
20. Какие уравнения определяют биполярную фотогенерацию носителей заряда?
21. Что такое межзонная излучательная рекомбинация? Какие уравнения её описывают?
22. Каковы уравнения генерации и рекомбинации электронов и пазонов при однородном поглощении света в полупроводнике?
23. Каково уравнение для фотопроводимости полупроводников в стационарных условиях?
24. Каковы уравнения для фототока при неоднородном поглощении света в полупроводнике?
25. Какова схема рекомбинация и эмиссии носителей заряда через глубокие ловушки?
26. Что обозначают множители уравнений скорости рекомбинация и эмиссии носителей заряда через глубокие ловушки?
27. Какой вид имеют уравнения скорости изменения концентрации неравновесных электронов в зоне проводимости и неравновесных пазонов в валентной зоне в результате процессов их захвата и эмиссии с участием глубоких ловушек?
28. Как получается уравнение для времени жизни неравновесных носителей заряда?

29. Какова энергетическая схема контакта металл – полупроводник *n*-типа?
30. Что такое область пространственного заряда полупроводника, барьер Шоттки?
31. Чем обусловлена высота барьера контакта?
32. Каковы механизмы переноса носителей заряда через контакт металл – полупроводник?
33. Когда применима диодная теория Бете переноса носителей заряда?
34. Физическая теория выпрямления на контакте металл – полупроводник.
35. Какой вид имеет уравнение полного тока через контакт металл – полупроводник, обусловленного термоэлектронной эмиссией?
36. Каковы выражения для тока насыщения, постоянной Ричардсона, высоты барьера?
37. С чем связаны отклонения реальных вольтамперных характеристик от теоретических?

Задачи

В данном пособии приведено немного задач, но это, как правило, комплексные задачи, которые требуют для своего решения использования нескольких уравнений (формул). При этом их решение можно выполнять последовательно, проводя расчёты по каждому уравнению. Однако, для студентов старшего курса рациональнее и полезнее получить сначала общее уравнение, сделав последовательные подстановки буквенных обозначений в используемые уравнения. Заменяя в общем уравнении буквенные обозначения числами, нетрудно с помощью микрокалькулятора получить нужное решение.

Чтобы решение было правильным и совпадало с приведённым ответом, необходимо следить за числом значащих цифр в используемых числах и за единообразием единиц измерения этих чисел. Обычно для постоянных и справочных данных используется 4 значащих цифры, а для чисел, приводимых к данной задаче, – столько значащих цифр, сколько их указано в тексте или таблице. Правильность применения единиц измерения можно проверить, подставив их в общее уравнение вместо чисел. После проведения необходимых сокращений, в итоге должна получиться требуемая единица измерения.

1. Вычислите удельную проводимость полупроводника σ при $T = 300$ К, используя данные таблицы. Зная значение собственной концентрации n_i (см. п. 5, 11 с), покажите, что слагаемое удельной электропроводности для неосновных носителей пренебрежимо мало.

Тип Полупро- водник	<i>n</i> -тип						Тип Полупро- водник	<i>p</i> -тип					
	Ge	Ge	Si	Si	GaAs	GaAs		Ge	Ge	Si	Si	GaAs	GaAs
Вариант	а	б	в	г	д	е	Вариант	ж	з	и	к	л	м
$-(E_F - E_C)$, эВ	0.239	0.162	0.265	0.188	0.157	0.080	$-(E_V - E_F)$, эВ	0.228	0.151	0.239	0.162	0.235	0.158
μ_n , см ² /(В·с)	4200	3600	1400	1100	7200	6000	μ_p , см ² /(В·с)	190	140	460	400	360	300
m_n	0.56		1.08		0.067		m_p	0.42		0.56		0.5	
Ответ: σ , См·см ⁻¹	0.67	12	0.22	3.5	1.2	19	Ответ: σ , См·см ⁻¹	0.031	0.45	0.074	1.3	0.058	0.96

Указания. Удельную проводимость определяют по уравнению (16а) или (16б). Необходимые значения n и p рассчитывают по уравнениям (2) - (5) п. 5. Обратите внимание: разность $(E_F - E_C)$ или $(E_V - E_F)$ имеет отрицательный знак. Она выражена в электронвольтах. Поэтому постоянную Больцмана k надо также выразить в эВ/К, поделив $1.3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К на заряд $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ А·с.

2. Определите в собственном полупроводнике концентрацию равновесных носителей зарядов n_i и время жизни неравновесных носителей зарядов τ_i при межзонной излучательной рекомбинации в случае малого уровня возбуждения для $T = 300$ К. Ширина запрещённой зоны, коэффициент рекомбинации γ_r и значения эффективной относительной массы электрона $m_n = m_n^*/m_0$ и пазона $m_p = m_p^*/m_0$ приведены в таблице.

Вариант	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л	м
Полупроводник	Ge	Si	α -SiC	GaP	GaAs	InP	InAs	InSb	CdS	CdTe	PbS	PbTe
ΔE_g , эВ	0.66	1.1	3.0	2.26	1.42	1.35	0.36	0.17	2.42	1.56	0.6	0.3
m_n	0.56	1.08	0.60	0.34	0.067	0.077	0.025	0.012	0.21	0.1	0.25	0.17
m_p	0.42	0.56	1.0	0.6	0.5	0.6	0.4	0.4	0.8	0.35	0.25	0.20
γ_r , $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^4$	25	0.5	$6 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^6$	5	$5 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$
Ответ: n_i , см^{-3}	$2.4 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0.8	$2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{15}$
τ_i , с	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Указание. Используйте уравнения (7б) и (27а).

3. По приведенным в таблице значениям десятичного логарифма плотности тока ($\text{А}/\text{см}^2$) для трех напряжений на диоде: постройте график в координатах $\lg i - U$; по наклону прямой определите коэффициент неидеальности β ; экстраполяцией прямой до $U = 0$ найдите $\lg i^0$ и затем вычислите высоту барьера контакта металл – арсенид галлия n -типа при 25°C . $b_0 = 0.05916 \text{ В}$.

Вариант	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л
0.1 В	-8.4	-8.5	-8.1	-9.9	-7.2	-9.7	-7.8	-8.9	-8.7	-7.6	-9.1
0.2 В	-6.8	-7.0	-6.7	-8.3	-5.9	-8.15	-6.5	-7.3	-7.2	-6.2	-7.5
0.3 В	-5.2	-5.5	-5.3	-6.7	-4.6	-6.6	-5.2	-5.7	-5.7	-4.8	-5.9
Ответы: β	1.06	1.13	1.21	1.06	1.30	1.09	1.30	1.05	1.13	1.21	1.06
Φ_b , эВ	0.94	0.94	0.91	1.03	0.85	1.01	0.88	0.97	0.95	0.88	0.98

Л и т е р а т у р а

1. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Учебник. 2-е изд. – М.: Энергия, 1976. – 416 с.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир, 1984. Кн. 1, 456 с. Кн. 2. – 456 с.
3. Смит Р. Полупроводники. Учеб. пособие. 2-е изд. – М.: Мир, 1982. – 560 с.
4. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. Учеб. пособ. – М.: Высш. школа, 1975. – 302 с.
5. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. – М.: Мир, 1967. – 478 с.
6. Хилсум К., Роуз-Инс А. Полупроводники $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. – М.: Иностранная литература, 1963. – 324 с.
7. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
8. Gärtner W.W. Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors // Phys. Rev. 1959, V.116. N 1. –P. 84.
9. Bornemann E.H., Schwarz R.F., Stickler J.J. Electrophysical Properties electroplating Metal – Germanium of Contacts // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. –P. 1021.
10. Wurst E.C., Bornemann E.H. Electrophysical Properties electroplating Metal – Silicon of Contacts // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. –P. 235.
11. Turner D.R. Electroplating Metal Contacts on Ge and Si // J. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. N 9. –P. 786.
12. Кочегаров В.М., Понамарева В.М. Электрохимическое осаждение металлов на кремний // Изв. вузов. Цвет. мет. 1965. № 1. –С. 142.
13. Кочегаров В.М., Самуйленкова В.Д., Семячко Г.Я. Электрохимическое осаждение электрических контактов на поверхности германия n - и p -типа // ЖПХ. 1965. Т. 38. –С. 1300.
14. Bardeen J. Surface States and Rectification at a Metal – Semiconductor Contact // Phys. Rev. 1947. V. 71. –P. 717.
15. Andrews J. M., Phillips J.C. Chemical Bonding and Structure of Metal – Semiconductor Interface // Phys. Rev. 1975. V. 35. –P. 56.

Глава 1. ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

1.1. СИСТЕМА ПОЛУПРОВОДНИК – ЭЛЕКТРОЛИТ В РАВНОВЕСИИ

1.1.1. Разновидности потенциалов

Электростатические потенциалы [1, 2].

Электростатический потенциал – это абстрактное понятие. Оно использует нереальное представление о точечном (пробном) электростатическом заряде, который не имеет ни массы, ни размеров, но имеет заряд, равный заряду электрона: $e = 1.60 \cdot 10^{-19}$ кулона.

Схема (рис. 1.1) иллюстрирует электростатические потенциалы и их взаимосвязь.

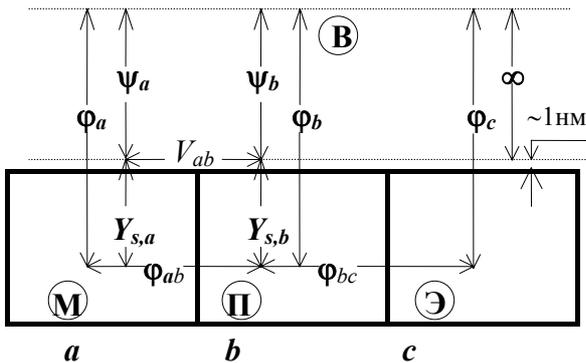


Рис. 1.1. Схема взаимосвязи электростатических потенциалов

В – вакуум; М – металл (фаза *a*);

П – полупроводник (фаза *b*);

Э – электролит (фаза *c*)

Внешний потенциал ψ – это работа переноса точечного положительного заряда из бесконечности в незаряженном вакууме (∞) в точку, находящуюся в вакууме, но расположенную в непосредственной близости от поверхности данной фазы (около 1 нм), где ещё не проявляются силы зеркального отображения. Внешний потенциал связан с избыточным относительно вакуума зарядом данной фазы, который сосредоточен на ее поверхности.

Поверхностный потенциал Y_s (или χ) – это работа переноса точечного положительного заряда из точки в вакууме, расположенной в непосредственной близости от поверхности данной фазы, в ее электронейтральный объем. Поверхностный потенциал связан с образованием поверхностных диполей. При этом фаза может иметь избыточный заряд по отношению к вакууму или не иметь его.

Внутренний потенциал ϕ – это работа переноса точечного положительного заряда из бесконечности в незаряженном вакууме в электронейтральный объем данной фазы. Внутренний потенциал равен сумме внешнего и поверхностного потенциалов: $\phi = \psi + Y_s$.

Гальвани-потенциал ϕ_{ab} – это работа переноса точечного заряда между двумя точками в электронейтральных объемах двух контактирующих фаз. Он равен разности внутренних электростатических потенциалов контактирующих фаз: $\phi_{ab} = \phi_b - \phi_a$; $\phi_{bc} = \phi_c - \phi_b$.

Вольт-потенциал, или контактный потенциал V – это разность внешних электростатических потенциалов между двумя точками в вакууме, расположенными в непосредственной близости от поверхности двух контактирующих фаз: $V_{ab} = \psi_b - \psi_a$.

Электрохимический потенциал [1-3].

Реальными носителями зарядов являются частицы, которые имеют массу и размеры (электроны, ионы). Они взаимодействуют с другими частицами и силовыми полями. Это взаимодействие имеет не только электрическую природу. Поэтому при переносе заряженных частиц в электрическое поле и в поле действия других сил совершается суммарная работа:

$$\bar{\mu}_{a,i} = \mu_{a,i} + zF\phi_a = \mu_{a,i} + zF(\psi_a + Y_{a,s}), \quad (1.1)$$

где $\bar{\mu}_{a,i}$ и $\mu_{a,i}$ – электрохимический и химический потенциал в фазе *a* *i*-х частиц, имеющих заряд *z*, кратный заряду электрона; ϕ_a , ψ_a , $Y_{a,s}$ – внутренний, внешний, поверхностный потенциалы фазы *a*; *F* – постоянная Фарадея, $F = eN_A$; N_A – число Авогадро.

Электрохимический потенциал соответствует работе переноса 1 моля i -х частиц, имеющих массу и заряд, из бесконечности в незаряженном вакууме в электронейтральный объем фазы a . Если данная фаза не имеет избыточного заряда относительно незаряженного вакуума ($\psi = 0$) и если отсутствуют диполи на её поверхности ($Y_{a,s} = 0$), то электрохимический потенциал i -х частиц будет равен их химическому потенциалу в данной фазе. Это справедливо и для случая, когда частицы не имеют заряда (и неполярны), хотя данная фаза имеет поверхностные диполи (заряд) и заряжена относительно вакуума.

Разделение электрохимического потенциала на химический потенциал и электрическую работу согласно уравнению (1.1) удобно при рассмотрении ряда явлений. Однако это разделение (Е. Гуггенгейм, 1929) условное, абстрактное, так как в реальных условиях перенос зарядов всегда связан с переносом массы и преодолением сил неэлектрического характера, например, сил химического взаимодействия. С другой стороны, химические реакции, даже если они не окислительно-восстановительные, всегда сопровождаются обменом электронами (заряженными частицами) или переводом их в иной энергетический и вещественный ансамбль. Очевидно, что химические реакции на атомарном уровне связаны с электрической работой, хотя не всегда эта работа может быть выделена или отмечена.

Для контакта двух фаз a и b условием равновесия является равенство электрохимических потенциалов всех частиц i -го сорта. При электронном равновесии: $\mu_{a,e} = \mu_{b,e}$, взаимосвязь Гальвани-потенциала с химическими потенциалами электронов фаз a и b равна ($z_e = -1$):

$$\mu_{a,e} - F\phi_a = \mu_{b,e} - F\phi_b, \quad \phi_{ab} = \phi_b - \phi_a = (\mu_{b,e} - \mu_{a,e}) / F. \quad (1.2)$$

Уровень Ферми, работа выхода электрона [3, 4].

В электропроводящей фазе полупроводника энергетический уровень Ферми e^-

$$F_o \equiv E_{F,o} = \bar{\mu}_e / N_A = (\mu_e / N_A) - e\phi = (\mu_e / N_A) - eY_s - e\psi = w - e\psi, \quad (1.3)$$

где w – **работа выхода электрона**, т.е. работа переноса электрона из электронейтрального объёма данной фазы в точку, лежащую в вакууме вблизи поверхности данной фазы:

$$w = (\mu_e / N_A) - eY_s \text{ или для 1 моля } e^-: W = wN_A = \mu_e - FY_s. \quad (1.4)$$

В физике используется зонная энергетическая теория твердого тела, и за точку отсчета энергий (точку сравнения) для металлов принимается не бесконечность в незаряженном вакууме, а низший уровень энергии зоны проводимости, а в случае полупроводников – верхний энергетический уровень валентной зоны E_V . При сравнении электронных уровней энергии в разных фазах за точку отсчета (за нуль) берут энергию электрона, которую он имеет в незаряженном вакууме в точке, удаленной на бесконечное расстояние от данной фазы или системы фаз. Взаимосвязь уровня Ферми E_F , отсчитанного от потолка валентной зоны ($E_V = 0$) с уровнем Ферми $E_{F,o}$, отсчитанного от точки в бесконечности в незаряженном вакууме, можно выразить уравнением

$$E_{F,o} = E_{V,o} - E_F = E_{C,o} + (E_C - E_F), \quad (1.5)$$

где $E_{V,o}$ и $E_{C,o}$ – энергетический уровень валентной зоны и зоны проводимости, отсчитанный относительно точки в вакууме. Схематично это показано на рисунке 1.2.

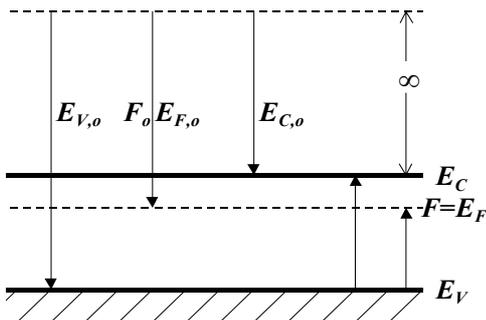


Рис. 1.2. Энергетические уровни полупроводника

$F(E_F)$ и E_C – уровень Ферми и дна зоны проводимости, отсчитанные от уровня потолка валентной зоны E_V ; F_o ($E_{F,o}$), $E_{C,o}$ и $E_{V,o}$ – уровни Ферми, дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, отсчитанные относительно точки в бесконечности в незаряженном вакууме

В отличие от металлов в невырожденном полупроводнике уровень Ферми электронов располагается в запрещенной зоне, т.е. в зоне уровней, которых электрон не может иметь. Считается, что уровень Ферми лишь условно выражает электрохимический потенциал электронов через плотность и энергию квантовых состояний.

1.1.2. Строение границы раздела полупроводник – электролит [5]

Рассмотрим идеализированную электростатическую картину строения границы раздела полупроводник – электролит для случая, когда полупроводник инертен, т.е. не взаимодействует с электролитом химически и лишь обменивается с частицами раствора только электронами. Как и в случае металла, при контакте полупроводника с электролитом заряды из одной фазы будут переходить в другую до тех пор, пока при равновесии электрохимические потенциалы (уровни Ферми) электронов в полупроводнике (индекс sc) и в электролите (индекс el) не будут равными:

$$\bar{\mu}_{sc,e} = \bar{\mu}_{el,e} \quad (1.6)$$

В отличие от металла, в полупроводнике возникает обширная **область пространственного заряда (ОПЗ)**, обусловленная малой концентрацией в нём носителей тока.

Пример 1. В металле, например в меди, число свободных электронов можно принять равным числу его атомов: $N_A \cdot \rho_{Cu} / A_{Cu} = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 8.9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} / 63.5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \sim 10^{23} \text{ электронов} / \text{см}^3$. При наличии во внешнем слое Гельмгольца даже сплошного монослоя зарядов концентрацией $10^{15} \text{ зарядов} / \text{см}^2$ он будет скомпенсирован подводом или удалением электронов в поверхностном слое металла на глубину $10^{15} / 10^{23} = 10^{-8} \text{ см}$, т.е. на глубину примерно одного периода кристаллической решетки металла. В полупроводнике с концентрацией свободных носителей зарядов $10^{16} \text{ зарядов} / \text{см}^3$, плотность зарядов в слое Гельмгольца, равная лишь $10^{12} \text{ зарядов} / \text{см}^2$, требует подвода или удаления свободных носителей зарядов в полупроводнике в среднем на глубину $10^{12} / 10^{16} = 10^{-4} \text{ см}$, т.е. на глубину порядка 10 тысяч монослоев кристаллической решетки. В действительности ширина ОПЗ в полупроводнике будет значительно больше, так как распределение зарядов происходит диффузно, по экспоненциальному закону.

Таким образом, в отличие от металлов, Гальвани-потенциал $\varphi_{1,2}$, т.е. скачок потенциала между электронейтральными объемами полупроводника (фаза 1) и электролита (фаза 2), в общем случае должен состоять из трех слагаемых (см. рис. 1.3):

$$\varphi_{1,2} = \varphi_1 + \varphi_0 + \psi, \quad (1.7)$$

где φ_1 , φ_0 , и ψ – падение потенциала соответственно в ОПЗ полупроводника L_1^* (или L_{\pm}), плотном слое Гельмгольца d_0 и слое Гуи L_2^* – диффузной заряженной части электролита (рис. 1.3).

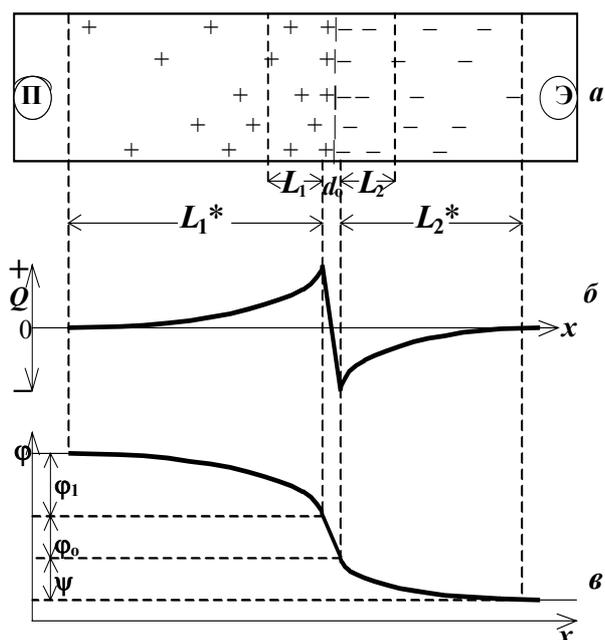


Рис. 1.3. Граница раздела полупроводник (П) – электролит (Э)

- a – строение границы раздела;
- b – распределение заряда на границе раздела;
- v – распределение потенциала на этой границе.
- L_1 – приведённая толщина ОПЗ полупроводника;
- d_0 – толщина плотного слоя (слой Гельмгольца);
- L_2 – приведённая толщина слоя Гуи.
- φ_1 – падение потенциала в ОПЗ полупроводника;
- φ_0 – падение потенциала в слое Гельмгольца;
- ψ – падение потенциала в слое Гуи

Непосредственно измерить Гальвани-потенциал нельзя, так как при измерениях разности потенциалов невозможно избежать других фазовых границ. Можно измерить **электродный потенциал E** , т.е. напряжение электрохимической ячейки, составленной из полупроводникового электрода и электрода сравнения:

$$E = \varphi_{1,2} + \text{константа} = \varphi_1 + \varphi_0 + \psi + \text{константа} = \varphi_{1,2} + E_H^0. \quad (1.8)$$

Константа в уравнении (1.8) зависит от выбранного электрода сравнения, и абсолютные ее значения неизвестны. Условно для стандартного водородного электрода (сокращенно СВЭ) она в виде E_H^0 принята равной нулю. Относительно СВЭ определяются константы других электродов сравнения и значения электродных потенциалов для иных электродов и окислительно-восстановительных систем. Хотя абсолютные значения электродных потенциалов неизвестны, используя относительную шкалу потенциалов, можно определить **изменения** потенциала изучаемого электрода в зависимости от различных воздействий, если при этом потенциал электрода сравнения будет оставаться постоянным или будет изменяться по известному закону.

Распределение Гальвани-потенциала в ОПЗ, слое Гельмгольца, слое Гуи [5].

Для поверхности полупроводника, непосредственно контактирующей с другой фазой (электролит, металл, газ), вводится величина L_1^* (дебаевская длина), определяющая толщину ОПЗ в полупроводнике. При малых изменениях потенциала для плоской поверхности достаточно легированного полупроводника n -типа приведённая толщина ОПЗ

$$L_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 kT}{e^2 n}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 RT}{F^2 10^{-3} C_n}}, \quad (1.9)$$

где ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ε_1 – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника; k – постоянная Больцмана, $k = R/N_A = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; R – газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); N_A – число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; F – постоянная Фарадея, $F = eN_A = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль; n – число электронов в 1 см 3 полупроводника; C_n – концентрация электронов, $C_n = 10^3 n/N_A$, моль/л.

Толщина L_1 по уравнению (1.9) не равна всей действительной толщине ОПЗ, она меньше ее примерно в пять раз. За L_1 условно принимается расстояние от плоской наружной поверхности полупроводника до плоскости в ОПЗ, на которой сосредоточен весь избыточный поверхностный заряд, а напряженность электрического поля ξ_1 в этой области постоянна. Это позволяет выразить падение потенциала в ОПЗ простым соотношением

$$\varphi_1 = \xi_1 \cdot L_1. \quad (1.10)$$

Если падение потенциала в ОПЗ равно нулю ($\varphi_1 = 0$), то электродный потенциал E_{fb} называется потенциалом плоских зон (fb – flat border, плоский край), так как в этом случае границы энергетических зон полупроводника не искривлены электрическим полем.

Для слоя Гуи L_2^* выражения аналогичны уравнениям (1.8) и (1.10). Так, величина

$$L_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 kT}{e^2 (n_A + n_K)}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 RT}{F^2 10^{-3} (C_A + C_K)}} \quad (1.11)$$

приведённая толщина слоя Гуи в 1.1-валентном электролите. Падение потенциала в слое:

$$\psi = \xi_2 \cdot L_2. \quad (1.12)$$

Здесь ε_2 – диэлектрическая проницаемость электролита; n_A и n_K – число анионов и катионов электролита, см $^{-3}$; C_A и C_K – концентрация анионов и катионов, моль/л; ξ_2 – напряженность электрического поля в слое Гуи. Остальные объяснения приведены к уравнению (1.9).

В слое Гельмгольца электрическое поле постоянно, как в плоском конденсаторе с расстоянием d_0 между плоскостями. Между ними падение потенциала φ_0 составит

$$\varphi_0 = \xi_0 \cdot d_0. \quad (1.13)$$

Согласно уравнениям (1.7), (1.10), (1.12), (1.13), Гальвани-потенциал на границе раздела полупроводник – электролит представляет сумму:

$$\varphi_{1,2} = \varphi_1 + \varphi_0 + \psi = \xi_1 L_1 + \xi_0 d_0 + \xi_2 L_2. \quad (1.14)$$

В случае равенства электростатических индукций (ε – относительная диэлектрическая проницаемость слоя Гельмгольца)

$$\varepsilon_1 \xi_1 = \varepsilon \xi_0 = \varepsilon_2 \xi_2 \quad (1.15)$$

для оценки относительного падения потенциала в полупроводнике, слое Гельмгольца и электролите можно воспользоваться следующими отношениями:

$$\varphi_1 / \varphi_0 = L_1 \varepsilon / (d_0 \varepsilon_1); \quad \varphi_1 / \psi = L_1 \varepsilon_2 / (L_2 \varepsilon_1). \quad (1.16)$$

Эти отношения получены в результате использования уравнений (1.10), (1.12), (1.13) и равенств (1.15). Из уравнения (1.16) следует, что для легированного полупроводника при небольших изменениях потенциала и равенстве электростатических индукций отношение падений потенциала в разных слоях границы раздела, с точностью до отношения диэлектрических проницаемостей, определяется отношением толщины слоев L_1 , d_0 и L_2 .

Пример 2. По уравнению (1.9) для n -германия ($\varepsilon_1 = 16$) с концентрацией электронов $n = 10^{15} \text{ см}^{-3} = 10^{21} \text{ м}^{-3}$ и температурой раствора $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T = 298 \text{ K}$), используя численные данные постоянных, находим:

$$L_1 = (8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 16 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298)^{1/2} : [(1.6 \cdot 10^{-19})(10^{21})^{1/2}] = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ м.}$$

В 0.01 н. растворе, например KCl, $C_A + C_K = 0.02 \text{ моль/л} = 20 \text{ моль/м}^3$ и $\varepsilon_2 = 80$.

По уравнению (1.11) получим:

$$L_2 = (8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 80 \cdot 8.31 \cdot 298)^{1/2} : [(9.65 \cdot 10^4)(20)^{1/2}] = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

В слое Гельмгольца $\varepsilon = 1$ (как в вакууме) и $d_0 \approx 10^{-10} \text{ м}$.

Используя полученные значения, определяем относительные падения потенциалов:

$$\varphi_1 / \varphi_0 = 1.5 \cdot 10^{-7} \cdot 1 / (10^{-10} \cdot 16) = 94; \quad \varphi_1 / \psi = 1.5 \cdot 10^{-7} \cdot 80 / (3 \cdot 10^{-9} \cdot 16) = 250.$$

Таким образом, для оговоренных выше условий при контакте n -Ge ($n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$) с 0.01 моль/л раствором хлорида калия падение потенциала в ОПЗ полупроводника должно быть примерно в 100 раз больше, чем в слое Гельмгольца, и в 250 раз больше, чем в слое Гуи. На основании таких расчетов принимается, что в достаточно концентрированных растворах электролитов при небольших падениях потенциала и соблюдении указанных выше условий основная часть Гальвани-потенциала падает в ОПЗ полупроводника.

1.1.3. Методы определения падения потенциала в полупроводнике

Экспериментальные методы определения падения потенциала в ОПЗ основываются на измерении поверхностной проводимости, дифференциальной емкости и фотопотенциала. Так, суммарная емкость контакта полупроводник – электролит C в первом приближении может быть представлена в виде суммы трех последовательно соединенных емкостей:

$$1 / C = (1 / C_1) + (1 / C_0) + (1 / C_2), \quad (1.17)$$

где C_1 , C_0 , C_2 – емкость ОПЗ полупроводника, слоя Гельмгольца и слоя Гуи.

Для плоского конденсатора дифференциальная ёмкость

$$C = dQ / d\varphi = \varepsilon_0 \varepsilon_1 S / d, \quad (1.18)$$

где Q – заряд одной из двух обкладок конденсатора площадью S ; d – расстояние между обкладками конденсатора; φ – падение потенциала на этом расстоянии.

Выразив для плоской границы раздела полупроводник – электролит емкости C_1 , C_0 , C_2 , согласно уравнению (1.18), с учетом уравнения (1.17) для $S = 1$, имеем:

$$1 / C = (1 / \varepsilon_0) [(L_1 / \varepsilon_1) + (d_0 / \varepsilon) + (L_2 / \varepsilon_2)]. \quad (1.19)$$

Пример 3. Используя данные примера 2 и уравнения (1.17) и (1.19), находим:

$$1/C = (1/\varepsilon_0)[(1.5 \cdot 10^{-7}/16) + (10^{-10}/1) + (3 \cdot 10^{-9}/80)] = [1/(8.85 \cdot 10^{-12})](93.8 + 1 + 0.38)10^{-10} = 1076 \text{ м}^2/\Phi.$$

$$C = 9.3 \cdot 10^{-4} \text{ Ф/м}^2 = 0.093 \text{ мкФ/см}^2. \quad 1/C_1 = 9.38 \cdot 10^{-9}/\varepsilon_0 = 1060 \text{ м}^2/\Phi. \quad C_1 = 0.094 \text{ мкФ/см}^2 \approx C.$$

Таким образом, для указанных предположений общая емкость контакта n -Ge с 0,01 моль/л раствором хлорида калия почти равна емкости слоя ОПЗ. Отсюда, изучая зависимость емкости контакта полупроводник – электролит от величины электродного потенциала при определенных допущениях, экстраполяцией можно определить падение потенциала в ОПЗ при отсутствии внешней поляризации. Экспериментальные данные удобнее анализировать в виде зависимости $C^{-2} - \varphi$, которая для легированного полупроводника n -типа линейна в широкой области потенциалов, согласно следующему соотношению [5]:

$$(C_1)^{-2} = [2 / (\varepsilon_0 \varepsilon_1 e n)] [(RT/F) + \varphi_1] = a + b\varphi_1. \quad (1.20)$$

Оно выражает взаимосвязь емкости C_1 с объемными свойствами полупроводника.

Наиболее полная и достоверная информация об ОПЗ полупроводника может быть получена лишь при одновременном измерении нескольких характеристик полупроводникового электрода: дифференциальной емкости, поверхностной проводимости, фотопотенциала, скорости поверхностной рекомбинации и т.п. Это особенно важно, если учесть, что методы их измерений имеют ряд ограничений. Так, на измерения поверхностной проводимости очень влияют токи утечки через границу раздела полупроводник – электролит; на измерения дифференциальной емкости – наличие быстрых поверхностных электронных состояний, поверхностных пленок соединений, имеющих широкую запрещенную зону.

Первый заметный вклад в изучение границы раздела полупроводник – электролит (в основном для Ge и Si) у нас внесли Ю.В. Плесков, Е.А. Ефимов, И.Г. Ерусалимчик, за рубежом – Х. Геришер, П. Бодди и другие [5–11]. Экспериментальные данные, полученные различными исследователями, показывают, что изменения электродного потенциала полупроводника и других характеристик полупроводникового электрода лишь тогда соответствуют изменениям в ОПЗ полупроводника, когда при измерениях создаются условия, предотвращающие химическое взаимодействие полупроводника с электролитом: быстрая поляризация электрода, использование неводных растворов и т.п. Детальные сведения о строении границы раздела полупроводник – электролит можно найти в работах [5–11].

1.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

1.2.1. Предмет и значение кинетики электродных процессов

Предмет кинетики электродных процессов – процессы, происходящие на границе электрод (электропроводящая среда) – электролит (ионопроводящая среда) или вблизи ее при протекании электрического тока. Анодное травление, пассивация и резка полупроводников, катодное выделение металлов на полупроводники используются в технологии изготовления полупроводниковых приборов и схем. Надежность и стабильность работы полупроводниковых устройств часто зависят от ионных электрохимических процессов, происходящих на контакте полупроводника с металлической или диэлектрической (оксидной) пленками, газовой атмосферой, особенно с влажным воздухом. Чтобы правильно понимать эти процессы и управлять ими, надо знать факторы, определяющие скорость протекания контролирующей стадии, механизм электрохимического взаимодействия и т.п. Хотя электрохимия полупроводников имеет ряд особенностей, многие теоретические положения электрохимической кинетики, развитые для металлов, применимы к полупроводникам. Поэтому они также рассматриваются в данном разделе.

1.2.2. Химический и электрохимический механизмы реакций [1, 12]

С точки зрения атомно-молекулярного строения вещества принято считать, что химические превращения, или реакции, сопровождаются обменом электронами между реагирующими частицами: атомами, молекулами, ионами и т.п. При контакте электрода с электролитом без или при поляризации электрическим током можно выделить два полярных механизма взаимодействия: химический и электрохимический.

Химический механизм реакций имеет следующие особенности: необходим непосредственный контакт реагирующих частиц в виде их столкновений; в момент столкновения переход электрона от одной частицы к другой совершается по короткому пути, соизмеримому с размерами реагирующих частиц: атома, иона, молекулы; обмен, переход электронов, как и столкновение частиц, происходит хаотично, беспорядочно, без определенного направления относительно какой-либо точки или системы координат; в случае системы электрод – электролит отсутствует направленный переход электронов (зарядов) через фазовую границу. В результате взаимодействия по химическому механизму в конденсированных системах (твердая и жидкая фазы) энергетический эффект реакции выражается в форме теплоты. Энергия активации в этом случае является функцией природы реагирующих частиц и типа химической реакции.

Электрохимический механизм реакций: непосредственный обмен или переход электронов между реагирующими частицами заменяется их передачей через среду, способную проводить электрический ток: металл или полупроводник, электролит; переход электронов от одной частицы (восстановителя) к другой (окислителю) осуществляется по достаточно длинному пути, значительно большему, чем размеры частиц; движение взаимодействующих электронов или ионов имеет направленный, упорядоченный характер, сопровождающийся их переходом через границу раздела электрод – электролит. В результате взаимодействия по электрохимическому механизму энергетический эффект реакции выражается, помимо теплоты, производством или потреблением электрической энергии, а энергия активации является функцией не только природы реагирующих частиц электрода, электролита, но и падения потенциала на границе раздела электрод – электролит.

Примером взаимодействия по химическому механизму в процессе анодной поляризации германия может быть образование оксида германия при непосредственном контакте нейтрального атома или молекулы кислорода (из электролита) и поверхностного атома германия. При этом имеется в виду, что электроны от атома германия переходят только к атому кислорода, а образующаяся молекула оксида локализуется на поверхности германиевого электрода, изменяя границу раздела фаз. С другой стороны, на границе раздела электрод – электролит, когда поверхность электрода однородна (эквипотенциальна) или неоднородна (существование гальвано-пар), динамическое равновесие обычно обеспечивается переходом заряженных частиц (ионов, электронов) через эту границу раздела, т.е. наблюдается электрохимический механизм взаимодействия, хотя при динамическом равновесии ток во внешней цепи равен нулю.

Закон Фарадея – основной закон электрохимии, который точно описывает количество вещества, электропревращённого при пропускании внешнего электрического тока:

$$m_i = \mathcal{E}_i Q \eta_i = It \eta_i A_i / F n_i \quad (1.21)$$

Здесь m_i – масса электропревращённого i -го элемента; \mathcal{E}_i – его электрохимический эквивалент, $\mathcal{E}_i = A_i / F n_i$; A_i – относительная атомная масса i -того элемента; n_i – число электронов, необходимое для электропревращения одного его атома; F – число Фарадея, т.е. количество электричества, необходимое для электропревращения 1 моля частиц при $n = 1$, $F = 9.648 \cdot 10^4$ Кл/моль; Q – количество пропущенного электричества, $Q = It$; I – сила постоянного электрического тока; t – время электролиза; η_i – эффективность тока (выход по току), т.е. доля количества электричества, пошедшего на электропревращение i -го элемента.

1.2.3. Движение носителей зарядов в полупроводнике и на контакте с водой

В отличие от металлов в полупроводниках различают два вида носителей зарядов: электроны и пазоны, механизм образования которых и движение различны (рис. 1.4, А, Б).

Электрический ток в полупроводнике, связанный с движением свободного электрона e^- (рис. 1.4, случай θ) – это переход электрона из одного междоузлия в другое. Согласно зонной теории электронный ток – перемещение e^- в зоне проводимости. Электрический ток, обусловленный движением валентного электрона (рис. 1.4, случай ϕ), – это переход одного

из двух спаренных электронов данной ковалентной связи (при этом образуется вакансия в ковалентной связи, т.е. пазон e^+) на вакантное место валентного электрона (пазон) в другой ковалентной связи с её восстановлением. По зонной теории, пазонный (дырочный) ток – перемещение пазона e^+ в валентной зоне, противоположное по направлению перемещению валентных электронов.

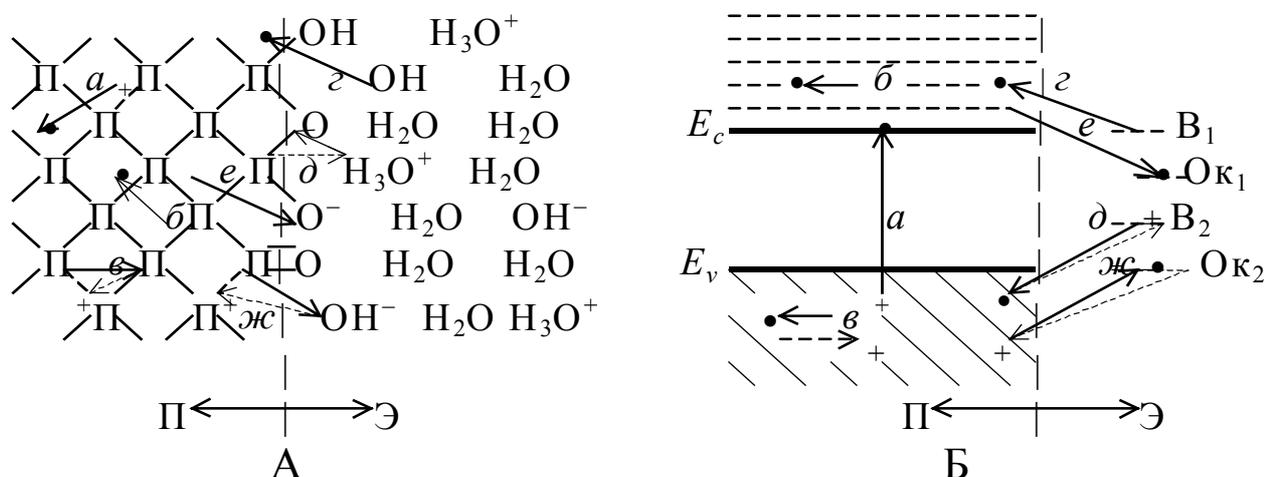


Рис. 1.4. Движение носителей заряда в полупроводнике (Π) и на контакте с водой (Э).

А – атомно-молекулярная схема. Б – энергетическая схема согласно зонной теории.
 • – свободный электрон, e^- ; + – валентный электрон (пазон – дефект в ковалентной связи), e^+ .
 a – генерация пары $e^- + e^+$; $б$ и $в$ – перенос тока свободными e^- и валентными электронами e^+ ;
 $г$ и $д$ – анодный ток соответственно e^- и e^+ ; $е$ и $ж$ – катодный ток соответственно e^- и e^+ .

Анодный ток свободных электронов или просто электронов e^- (рис.1.4, случай $г$) – это переход электрона от восстановителя раствора, который при этом окисляется, в междоузлие кристаллической решетки полупроводника. **Катодный ток электронов** (рис.1.4, случай $е$) – это обратный переход электрона из междоузлия полупроводника к окислителю, который при этом восстанавливается. Согласно зонной теории анодный и катодный ток электронов – переход электрона из электролита в зону проводимости полупроводника и наоборот. Эти электрохимические процессы могут быть описаны суммарным уравнением



которое не отражает процессов сольватации-десольватации и сорбции-десорбции частиц.

Анодный ток валентных электронов (рис.1.4, случай $д$) – это переход электрона от восстановителя на вакантное место в ковалентной связи атомов полупроводника. **Катодный ток валентных электронов** (рис.1.4, случай $ж$) – это переход одного из двух спаренных электронов в ковалентной связи полупроводника к частице раствора – окислителю. Согласно зонной теории анодный и катодный ток валентных электронов – нереальное обратное направленное движение пазонов из валентной зоны полупроводника в электролит и наоборот. Эти электрохимические процессы могут быть описаны уравнением:



В уравнениях (1.22a) и (1.22b) z и y – заряд частиц окислителя и восстановителя.

Электроны из зон полупроводника в электролит или обратно переходят предпочтительно на близкие энергетические уровни, которые должны быть вакантны. Выравнивание таких уровней электролита с уровнями **валентной** зоны может быть достигнуто увеличением окислительно-восстановительного потенциала электролита или пропусканием **анодного** тока, с уровнями зоны **проводимости** – введением в электролит восстановителей, пропусканием **ка-**

тодного тока. В зависимости от этих факторов и типа проводимости полупроводника переход электронов будет происходить в основном или через валентную зону, или зону проводимости, а при широкой запрещенной зоне полупроводника – через поверхностные уровни [13].

В общем случае возможно направленное прохождение электронов через границу раздела электрод – электролит, несопровождающееся их химическим взаимодействием с атомами, ионами, молекулами, т.е. не связанное с превращением вещества. Ток, который переносится электронами не только в электроде, но и в электролите, называется электронным, или "нефарадеевским" током. Он связан с электронной, а не ионной проводимостью электролитов. В достаточно концентрированных водных растворах при низких потенциалах этот ток, по сравнению с ионным током, пренебрежимо мал. Однако электронный "нефарадеевский" ток может быть заметным при высоких или быстрых изменениях напряжения (высокая частота), а также в присутствии на границе раздела электрод – электролит промежуточной твердой фазы поверхностных соединений, например, оксидов. Это связано с тем, что электронная проводимость таких слоев значительно больше ионной, так как подвижность электронов в твердой фазе на 4-5 порядков больше подвижности ионов.

Ток обмена. При равновесии число положительных зарядов, переносимых частицами в единицу времени из электрода в электролит (анодный ток I_a), должно быть равно числу зарядов, переносимых частицами за то же время из электролита в электрод (катодный ток I_k):

$$i_a^0 = |i_k^0| = i^0 = I^0 / S, \quad (1.23)$$

где i_a^0 и i_k^0 – соответственно плотность анодного и катодного тока при равновесии; i^0 – плотность тока обмена; I^0 – тока обмена; S – площадь электрода.

Обычно плотность тока рассчитывается на геометрическую площадь квадрата, прямоугольника, круга и т.п. Реальная (физическая) площадь электрода из-за шероховатости его поверхности может быть заметно больше, иногда во много раз.

1.2.4. Стадии электродных процессов

В общем случае электродный процесс складывается из ряда последовательных стадий: подвод частиц электролита и электронов электрода к границе раздела фаз или отвод их в объем фаз, сольватация – десольватация и сорбция – десорбция частиц электролита у поверхности электрода, переход электронов через фазовую границу, образование на электроде новой твердой фазы, деструкция материала электрода, продуктов реакции, растворение продуктов реакции. Эти стадии также могут состоять из отдельных элементарных актов.

Пример. *Стадии процесса анодного растворения германия:* подвод частиц электролита к поверхности германия, их десольватация, сорбция на поверхности германия, образование дефектов (пазонов) в ковалентных связях поверхностных атомов полупроводника, частичная или полная ионизация атомов германия, образование ими продуктов окисления, растворение этих продуктов (сольватация, комплексообразование, доокисление) и отвод их в объем раствора.

Общая скорость всего электродного процесса зависит от скорости последовательной стадии, протекающей с наибольшими затруднениями и оказывающей наибольшее сопротивление суммарному процессу. Эта стадия называется контролирующей. Иногда такую стадию называют "замедленной", "протекающей с замедленной скоростью". Это неправильно, так как в стационарном процессе, например, при прохождении через систему электрод – электролит тока постоянной величины при неизменном значении установившегося электродного потенциала, скорости протекания всех стадий одинаковы.

1.2.5. Электродная поляризация, перенапряжение

Степень затруднения при протекании той или иной стадии электродной реакции определяется величиной поляризации электрода или перенапряжения. Ниже приведены терминология и классификация поляризационных явлений, предложенная в 1950 году К. Бонгоффером, Х. Геришером, К. Феттером [12] и изложенная Л.И. Антроповым в [1].

Поляризация электрода ΔE – это отклонение потенциала электрода E_i под действием внешнего тока от его равновесного или стационарного значения E_{st} , когда причина, вызывающая это отклонение, неизвестна: $\Delta E = E_i - E_{st}$. Электродная поляризация относится к суммарному эффекту затруднений, возникающих в отдельной фазе или на границе фаз. Так, различают активационную, концентрационную и омическую поляризацию.

Активационная поляризация ΔE_{act} обусловлена конечной скоростью перехода зарядов через границу электрод – электролит и поверхностными процессами (сольватация, сорбция, построение – разрушение кристаллической решетки электрода).

Концентрационная поляризация ΔE_{con} зависит от изменения концентрации (активности) частиц отдельной фазы (электролит, полупроводник), которые участвуют в реакции или реакциях, определяющих равновесный или стационарный потенциал электрода.

Омическая поляризация ΔE_{om} связана с омическим сопротивлением материала электрода, электролита и особенно поверхностных пленок продуктов окисления материала электрода (обычно оксидов), имеющих высокое удельное сопротивление.

Перенапряжение η (эта) – отклонение потенциала электрода E_i под действием внешнего тока от его равновесного значения E , связанное с затрудненным ходом **определенной** стадии суммарного электродного процесса: $\eta = E_i - E$.

Ниже приведена схема классификации различных видов электродной поляризации, перенапряжений и показана их взаимосвязь.



Электрохимическое перенапряжение η_{ex} связано с затруднениями (активационный барьер) при переходе электрона или иона через фазовую границу электрод – электролит. При этом переходе происходит окисление, обычно ионизация атома, от которого уходит электрон, или восстановление атома, к которому он переходит, например, разряд катиона. Поэтому электрохимическое перенапряжение также называют перенапряжением стадии разряда – ионизации, перенапряжением перехода. На величину этого перенапряжения существенно влияют строение границы раздела электрод – электролит, а также процессы сорбции – десорбции, сольватации – десольватации. Учитывая отдельные элементарные акты, можно различать перенапряжение перехода электрона через ОПЗ полупроводника η_1 , слой Гельмгольца η_0 , диффузный слой электролита η_2 , а также перенапряжение, контролируемое процессами сольватации – десольватации η_{sol} , с сорбции – десорбции η_{ad} .

Фазовое перенапряжение η_f связано с затруднениями в стадии образования твердой фазы на электроде при катодном восстановлении частиц $\eta_{f,k}$ или в стадии разрушения материала анода (электрода, твердых продуктов его окисления) при анодном окислении $\eta_{f,a}$.

Диффузионное перенапряжение η_d обусловлено разностью (градиентом) концентраций электроактивных частиц в объеме раствора и у поверхности электрода (внешняя граница заряженного слоя) $\eta_{d,el}$ или носителей тока в объеме полупроводника и у внешней границы ОПЗ $\eta_{d,ed}$ (el – electrolyte, ed – electrode).

Химическое перенапряжение (перенапряжение реакции) η_x возникает при медленном протекании химической гомогенной $\eta_{x,gom}$ или гетерогенной реакции $\eta_{x,get}$, поставляющей участников электродного процесса.

1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1.3.1. Общие кинетические уравнения

Часто контролирующей стадией электродного процесса, протекающего на границе электрод – электролит, является электрохимическая стадия, т. е. гетерогенная реакция, связанная с переходом заряженных частиц через эту границу. Скорость гетерогенной химической реакции, идущей в одном направлении, описывается выражением типа уравнения Аррениуса [1- 3, 12]:

$$v \rightarrow -(dC / dt) \rightarrow kC_s \exp(-E_{act} / RT), \quad (1.24)$$

где $v = V/S$ – удельная скорость гетерогенной реакции на единице поверхности электрода; dC – изменение концентрации реагирующего вещества за время dt ; k – константа скорости реакции; C_s – концентрация (активность) реагирующего вещества у поверхности электрода; $\exp(-E_{act} / RT)$ – согласно распределению Больцмана – доля от общей концентрации C_s , которая приходится на активные частицы, обладающие в момент взаимодействия энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера E_{act} и вступления в реакцию.

Рассмотрим обратимую окислительно-восстановительную реакцию частиц раствора, протекающую на инертном электронопроводящем электроде:



где Ox и R – окисленная и восстановленная формы частиц раствора; z и $y = (z - n)$ – заряд частицы окислителя и восстановителя, z и y могут иметь значения, например: +3, +1, 0, -1, ...; n – число зарядов, участвующих в стадии разряда – ионизации. Произведение $ne^{-} = -n$ из-за заряда e^{-} , что надо знать при определении заряда восстановителя.

Когда реакция (1.25) связана с направленным переходом электронов через границу раздела электрод – электролит, т. е. протекает по электрохимическому механизму, удельную скорость реакции окисления v_{ox} выражают через плотность анодного тока:

$$i_a = nFv_{ox} = nFk_{ox}C_{R,s} \exp(-E_{act,ox} / RT), \quad (1.26a)$$

а скорость реакции восстановления v_{red} – через плотность катодного тока:

$$i_k = nFv_{red} = nFk_{red}C_{Ox,s} \exp(-E_{act,red} / RT), \quad (1.26b)$$

где k_{ox} и k_{red} – константы скорости реакций окисления и восстановления; $C_{R,s}$ и $C_{Ox,s}$ – концентрация восстановленной и окисленной форм частиц раствора непосредственно у поверхности электрода; $E_{act,ox}$ и $E_{act,red}$ – энергия активации реакций окисления или восстановления; n – число зарядов, участвующих в стадии разряда – ионизации.

Уравнения (1.26) следуют из закона Фарадея (1.21): при прохождении количества электричества $dQ = i \cdot dt$ за время dt происходит изменение концентрации dC (моль/л) электроактивного вещества вследствие его превращения, с потреблением или отдачей n электронов каждой частицей (nF , Кл/моль): $dC = dm / MV = dQ / nF = i \cdot dt / nF$, $i = nF \cdot dC / dt = nFv$. Здесь M – молярная масса вещества, г/моль; V – объём электролита в электролизёре, л.

1.3.2. Основное уравнение электрохимической кинетики

Рассмотрим случай, когда: 1) Гальвани-потенциал на границе раздела электрод – электролит равен падению потенциала в слое Гельмгольца: $\varphi_{1,2} = \varphi_0$, т. е. $\varphi_1 = 0$ и $\psi = 0$; 2) отсутствуют диффузионные и иные ограничения для реагирующих частиц окислителя и восстановителя, кроме стадии разряда – ионизации, т. е. $C_{Ox,s} = C_{Ox}$ и $C_{R,s} = C_R$. Здесь C_{Ox} , C_R – концентрации окислителя и восстановителя в объёме электролита, а с индексом s – у поверхности электрода. Такие условия реальны для контакта металлического электрода или электрода из вырожденного полупроводника с достаточно концентрированным электролитом при не очень высоких плотностях тока поляризации.

Энергия активации электрохимической реакции E_{act} складывается из энергии активации $E_{act,w}$, не зависящей от скачка потенциала на границе фаз (при $\varphi_{1,2} = 0$ $E_{act} = E_{act,w}$), и электри-

ческой работы $A' = nF\phi_{1,2}$, связанной с переходом электрона через границу фаз, в данном случае через слой Гельмгольца, имеющего скачок потенциала ϕ_0 . Следовательно,

$$E_{act,ox} = E_{act,w,ox} - \alpha nF\phi_{0,a}; \quad (1.27a)$$

$$E_{act,red} = E_{act,w,red} + \beta nF\phi_{0,k} \quad (1.27b)$$

где α и $\beta = (1 - \alpha)$ – коэффициенты переноса носителей заряда при анодной и катодной поляризации; $\phi_{0,a}$ и $\phi_{0,k}$ – падение потенциала в слое Гельмгольца соответственно в условиях анодной и катодной поляризации. Знак (–) перед $\alpha nF\phi_{0,a}$ связан с уменьшением энергетического барьера, т.е. с увеличением скорости анодного окисления при увеличении положительного значения $\phi_{0,a}$ в процессе анодной поляризации. Знак (+) перед $\beta nF\phi_{0,k}$ также связан с уменьшением энергетического барьера, так как в процессе катодной поляризации увеличивается отрицательное значение $\phi_{0,k}$. Поэтому произведение $\beta nF\phi_{0,k}$ также отрицательно.

Подставив соответствующие выражения энергии активации из уравнений (1.27a) и (1.27b) в уравнения (1.26a) и (1.26b) и учитывая, что согласно начальным условиям и уравнению (1.8) $\phi_0 = \phi_{1,2} = E - E_H^0$, получим:

$$i_a = nFk_{ox}C_R \exp\{-[E_{act,w,ox} - \alpha nF(E_a - E_H^0)] / RT\} = nFk_a C_R \exp(\alpha E_a nF / RT); \quad (1.28a)$$

$$i_k = nFk_{red}C_{Ox} \exp\{-[E_{act,w,red} + \beta nF(E_k - E_H^0)] / RT\} = nFk_k C_{Ox} \exp(-\beta E_k nF / RT), \quad (1.28b)$$

где k_a и k_k – константы анодной и катодной реакций, которые не зависят от скачка потенциала на границе электрод - электролит:

$$k_a = k_{ox} \exp[-(E_{act,w,ox} - \alpha nF E_H^0) / RT]; \quad (1.29a)$$

$$k_k = k_{red} \exp[-(E_{act,w,red} + \beta nF E_H^0) / RT]. \quad (1.29b)$$

При равновесии $E_a = E_k = E$ (равновесный потенциал) и $i_a^0 = |i_k^0| = i^0$, причем

$$i_a^0 = nFk_a C_R \exp(\alpha E nF / RT); \quad (1.30a)$$

$$i_k^0 = nFk_k C_{Ox} \exp(-\beta E nF / RT). \quad (1.30b)$$

Учитывая, что $i_a^0 = |i_k^0|$ и $(\alpha + \beta) = 1$, приравняв уравнения (1.30), нетрудно получить выражение для равновесного электродного потенциала: $\{\exp[(\alpha + \beta)nEF / RT] = k_k C_{Ox} / k_a C_R\}$;

$$E = (RT / nF)[\ln(k_k / k_a) + \ln(C_{Ox} / C_R)] = E^0 + (RT / nF) \ln(C_{Ox} / C_R). \quad (1.31)$$

Для ионов вместо концентрации, когда она больше 0.01 моль/л, используют активности.

Если в уравнения (1.30) вместо E ввести выражение (1.31), то будем иметь:

$$i^0 = i_a^0 = |i_k^0| = nFk_i (C_R)^{1-\alpha} (C_{Ox})^\alpha \exp(\alpha nE^0 F / RT) = i^{00} (C_R)^{1-\alpha} (C_{Ox})^\alpha, \quad (1.30c)$$

где i^{00} – ток обмена при $C_R = C_{Ox} = 1$ и $\alpha = \beta = 0.5$: $i^{00} = nFk^0$; $k^0 = k_i \exp(0.5nE^0 F / RT)$.

При внешней поляризации суммарный ток, проходящий через границу раздела i , будет равен алгебраической сумме анодного и катодного токов: $i = i_a + |i_k|$. С учетом уравнений (1.28) и (1.30) получим **основное уравнение электрохимической кинетики**:

$$i = i^0 [(i_a / i_a^0) + (-i_k / i_k^0)] = i^0 [\exp(\alpha \eta_{0,a} nF / RT) - \exp(-\beta \eta_{0,k} nF / RT)], \quad (1.32)$$

где $\eta_{0,a}$ и $\eta_{0,k}$ – перенапряжение при анодной и катодной поляризации электрода, связанное с переходом заряда через слой Гельмгольца: $\eta_{0,a} = \eta_a = E_a - E$, $\eta_{0,k} = \eta_k = E_k - E$.

Уравнение (1.32) получено Т. Эрдей-Грузом и М. Фольмером (1930) для реакции разряда ионов водорода. Иногда его называют уравнением Фольмера. К аналогичному уравнению приводят выводы, основанные на квантовомеханической теории [14–15].

1.3.3. Анализ основного уравнения электрохимической кинетики

1. Анодная поляризация. При $\eta_a > 0$, $\eta_k \approx 0$ уравнение (1.32) примет вид:

$$i_a = i^0 [\exp(\alpha\eta_a nF / RT) - 1]. \quad (1.33a)$$

Логарифмируя и решая это уравнение относительно η_a , найдём:

$$\eta_a = (RT / \alpha nF) \ln (1 + i_a / i^0) = b_a \lg (1 + i_a / i^0) = (0.0592 / \alpha n) \lg (1 + i_a / i^0), \quad (1.34a)$$

где $b_a = 2.303RT / (\alpha nF)$ и $b_0 = 2.303RT / F = 0.0592$ В при 25 °С.

Когда внешний поляризующий анодный ток будет значительно больше тока обмена, а их отношение $(i_a / i^0) \gg 1$, уравнение (1.34a) переходит в уравнение Тафеля:

$$\eta_a = (RT / \alpha nF) \ln (i_a / i^0) = -b_a \lg i^0 + b_a \lg i_a = a_a + b_a \lg i_a, \quad (1.35a)$$

где $a_a = -(RT / \alpha nF) \ln i^0$. При 25 °С:

$$a_a = -(0.0592 / \alpha n) \lg i^0, \quad b_a = (0.0592 / \alpha n). \quad (1.36a)$$

2. Катодная поляризация. При $\eta_k < 0$, $\eta_a \approx 0$ получаются аналогичные выражения:

$$i_k = -i^0 [1 - \exp(-\beta\eta_k nF / RT)] = i^0 [\exp(-\beta\eta_k nF / RT) - 1]; \quad (1.33b)$$

$$-\eta_k = (RT / \beta nF) \ln (1 + i_k / i^0) = b_k \lg (1 + i_k / i^0) = (0.0592 / \beta n) \lg (1 + i_k / i^0). \quad (1.34b)$$

При $(|i_k| / i^0) \gg 1$

$$-\eta_k = (RT / \beta nF) \ln(i_k / i^0) = -b_k \lg i^0 + b_k \lg i_k = a_k + b_k \lg i_k. \quad (1.35b)$$

$$a_k = -(RT / \beta nF) \ln i^0 = -(0.0592 / \beta n) \lg i^0 \text{ (при 25 °С); } b_k = 0.0592 / \beta n. \quad (1.36b)$$

Эмпирическое уравнение типа уравнения (1.35b) впервые было получено И.Тафелем (1905) для контролирующей реакции рекомбинации водородных атомов.

Из уравнений (1.35a) и (1.35b) следует, что если суммарный электродный процесс контролируется стадией разряда – ионизации, а поляризующий анодный или катодный ток преобладает над током обмена, то наблюдается **линейная, тафелевская зависимость** перенапряжения (или электродного потенциала) от логарифма плотности тока. Такая зависимость является **качественной характеристикой** (признаком) электрохимического перенапряжения. Поэтому анодные и катодные кривые обычно строят в полулогарифмических координатах η (или E_i) – $\lg i$. Во-первых, для того, чтобы обнаружить область токов и потенциалов, где процесс определяется стадией перехода электрона через границу электрод – электролит. Во-вторых, это позволяет графически найти значения констант a и b в уравнениях (1.35 a, b), а по ним, используя уравнения (1.36 a, b), рассчитать такие важные параметры электрохимических реакций, как коэффициенты переноса α и β , число электронов n , ток обмена i^0 .

1.3.4. Общее уравнение электрохимической кинетики

Выше изложен частный случай кинетики электродных реакций, контролируемых стадией разряда – ионизации при падении потенциала только в слое Гельмгольца. На границе раздела полупроводник – электролит скачок потенциала (Гальвани-потенциал) в общем случае слагается из падения потенциала в трех областях: $\varphi_{1,2} = \varphi_1 + \varphi_0 + \psi$.

Рассмотрим влияние этих слагаемых на кинетику электрохимической реакции (1.22a), протекающей с участием одного электрона e^- , т. е. через зону проводимости, или реакции (1.22b) с участием одного пазона (дырки) e^+ , т. е. через валентную зону.

Концентрация электронов $C_{n,s}$ и пазонов $C_{p,s}$ непосредственно у поверхности полупроводника, где они вступают в реакцию, зависит от падения потенциала в полупроводнике φ_1 . Согласно распределению Больцмана эта зависимость выражается уравнением [7, 8]:

$$C_{n,s} = C_n \exp(-\varphi_1 F / RT), \quad C_{p,s} = C_p \exp(\varphi_1 F / RT), \quad (1.37)$$

где C_n и C_p – соответственно концентрации электронов e^- и пазонов e^+ в электронейтральном объеме полупроводника, моль/л. Учтен знак заряда частиц: -1 – для e^- и $+1$ – для e^+ .

Аналогично концентрация восстановителя в $C_{R,s}$ и окислителя $C_{Ox,s}$ непосредственно у поверхности электрода зависит от падения потенциала в слое Гуи ψ :

$$C_{R,s} = C_R \exp[-y\psi F / RT], \quad C_{Ox,s} = C_{Ox} \exp(-z\psi F / RT), \quad (1.38)$$

где C_R и C_{Ox} – концентрации восстановителя и окислителя в электронейтральном объеме электролита, моль/л; y и z – заряд частиц восстановителя и окислителя.

В уравнениях (1.37) и (1.38) знаки степеней зависят от знаков заряда частиц, знака скачка потенциала и вида фазы. В электроде при протекании, например, анодного тока положительные заряды подводятся к границе раздела, а в электролите они отводятся от границы раздела. Возрастание положительных значений ϕ_1 и ψ приведет к обогащению ОПЗ положительными зарядами, т. е. пазонами, но в электролите слой Гуи обогащается отрицательными зарядами, т. е. анионами. Возрастание отрицательных значений ϕ_1 и ψ вызовет противоположный эффект: обогащение электронами в полупроводнике и катионами в электролите.

Кинетика электрохимических реакций с участием электронов.

Рассмотрим влияние ϕ_1 и ψ на кинетику окислительно-восстановительной реакции типа (1.22a), протекающей на инертном полупроводниковом электроде через зону проводимости. В данном случае реакция **анодного окисления** связана с переходом электронов от частиц восстановителя R^{yt} в междоузлия полупроводника (рис. 1.4, случай z), т. е. в зону проводимости. При этом концентрация электронов $C_{n,s}$ в ОПЗ полупроводника будет возрастать, что приведет к уменьшению ϕ_1 . Следовательно, в этом случае анодная реакция, как и в случае металлов, не может тормозиться из-за недостатка свободных электронов в полупроводнике. Учитывая это и используя уравнения (1.38) и (1.28a), где $E_a = \phi_{o,a}$, скорость анодной реакции (1.22a) можно выразить через плотность анодного тока электронов, переходящих в зону проводимости $i_{n,a}$, согласно следующему уравнению:

$$i_{n,a} = Fk_a C_{R,s} \exp(\alpha\phi_{o,a} F / RT) = Fk_a C_R \exp[(\alpha\phi_{o,a} - y\psi_a) F / RT]. \quad (1.39a)$$

По уравнению (1.39a), скорость анодного окисления катионов (y – положительная величина) при переходе электронов в зону проводимости должна уменьшаться при возрастании ψ_a . И, наоборот, в этих же условиях скорость анодного окисления анионов с ростом ψ_a должна возрастать и при отсутствии диффузионных и иных ограничений не может контролировать стадию разряда – ионизации анионов.

Реакция **катодного восстановления** (1.22a) связана с переходом в электролит к частицам окислителя (рис. 1.4, случай e) электронов зоны проводимости, что ведёт к уменьшению их концентрации $C_{n,s}$. Поэтому для скорости катодной реакции $i_{n,k}$, в отличие от металлов, необходимо учитывать изменение $C_{n,s}$. Используя уравнения (1.28b), (1.37), (1.38), получим:

$$i_{n,k} = Fk_k C_{n,s} C_{Ox,s} \exp(-\beta\phi_{o,k} F / RT) = Fk_k C_n C_{Ox} \exp[-(\phi_{1,k} + \beta\phi_{o,k} + z\psi_k) F / RT]. \quad (1.39b)$$

В равновесных условиях электронный ток обмена $i_n^o = i_{n,a}^o = |i_{n,k}^o|$, где

$$i_{n,a}^o = Fk_a C_R \exp[(\alpha\phi_o - y\psi) F / RT]; \quad (1.40a)$$

$$i_{n,k}^o = Fk_k C_n C_{Ox} \exp[-(\phi_1 + \beta\phi_o + z\psi) F / RT]. \quad (1.40b)$$

Используя соответствующие значения токов обмена из уравнений (1.40a) и (1.40b) и учитывая, что $i_n^o = i_{n,a}^o = |i_{n,k}^o|$, суммарный ток с участием свободных электронов (через зону проводимости) $i_n = i_n^o [(i_{n,a}/i_{n,a}^o) - (i_{n,k}/i_{n,k}^o)]$ можно выразить уравнением

$$i_n = i_n^o \{ \exp[(\alpha\eta_{o,a} - y\eta_{2,a}) F / RT] - \exp[-(\eta_{1,k} + \beta\eta_{o,k} + z\eta_{2,k}) F / RT] \}; \quad (1.41)$$

$$i_n = i_n^o [\exp(\eta_{n,a} F / RT) - \exp(-\eta_{n,k} F / RT)],$$

де $\eta_{1,k}$, $\eta_{o,a}$ и $\eta_{o,k}$, $\eta_{2,a}$ и $\eta_{2,k}$ – анодное и катодное перенапряжения соответственно в ОПЗ полупроводника, слое Гельмгольца и слое Гуи, причем $\eta_{1,k} = \phi_{1,k} - \phi_1$, $\eta_{o,a} = \phi_{o,a} - \phi_o$, $\eta_{2,a} = \psi_{2,a} - \psi_2$ и т.д.; $\eta_{n,a}$ и $\eta_{n,k}$ – суммарное анодное и катодное перенапряжения, которые измеряются экспериментально: $\eta_{n,a} = E_a - E = \alpha\eta_{o,a} - y\eta_{2,a}$; $\eta_{n,k} = E_k - E = \eta_{1,k} + \beta\eta_{o,k} + z\eta_{2,k}$ и имеют положительный ($+\eta_{n,a}$) или отрицательный знак ($-\eta_{n,k}$).

Кинетика электрохимических реакций с участием пазонов.

В отличие от металлов на полупроводниковом электроде реакции могут протекать не только через зону проводимости, но и через валентную зону с участием пазонов (дырок) по реакции типа (1.22b). В этом случае реакция анодного окисления связана с переходом электрона от восстановителя и на одну из вакансий в связях атомов полупроводника (пазон), т. е. в валентную зону (рис. 1.4, случай д). Это эквивалентно противоположному движению пазона из полупроводника в электролит, хотя ясно, что вакансия в валентной связи атомов полупроводника (пазон) в действительности не может пересечь границу раздела фаз. Вероятность и, следовательно, скорость такого перехода электрона от восстановителя на вакантное место в полупроводнике зависит от концентрации пазонов (дырок) $C_{p,s}$. Поэтому для скорости анодной реакции с участием пазонов (дырок) необходимо учитывать их концентрацию:

$$i_{p,a} = Fk_a C_{p,s} C_{R,s} \exp(\alpha \phi_{o,a} F / RT) = Fk_a C_p C_R \exp[(\phi_{1,a} + \alpha \phi_{o,a} - \gamma \psi_a) F / RT]. \quad (1.42a)$$

Скорость катодной реакции (1.22b) $i_{p,k}$, протекающей с участием пазонов (дырок) (рис. 1.4, случай ж), не может замедляться их концентрацией в полупроводнике, так как восстановление частицы окислителя через валентную зону связано с переходом одного из двух валентных электронов, обеспечивающих ковалентную связь в полупроводнике к частице электролита, т. е. с инъекцией пазонов. Поэтому концентрация пазонов (дырок) $C_{p,s}$ не может затруднять реакцию катодного восстановления частиц окислителя:

$$i_{p,k} = Fk_k C_{Ox,s} \exp(-\beta \phi_{o,k} F / RT) = Fk_k C_{Ox} \exp[-(\beta \phi_{o,k} + z \psi_k) F / RT]. \quad (1.42b)$$

В условиях равновесия пазонный ток обмена через валентную зону $i_p^o = i_{p,a}^o = |i_{p,k}^o|$, где

$$i_{p,a}^o = Fk_a C_p C_R \exp[(\phi_1 + \alpha \phi_o - \gamma \psi) F / RT]; \quad (1.43a)$$

$$i_{p,k}^o = Fk_k C_{Ox} \exp[-(\beta \phi_o + z \psi) F / RT]. \quad (1.43b)$$

Используя значения токов обмена из уравнений (1.43), суммарный ток с участием пазонов (через валентную зону) $i_p = i_p^o [(i_{p,a}^o / i_{p,a}^o) - (i_{p,k}^o / i_{p,k}^o)]$ можно выразить уравнением:

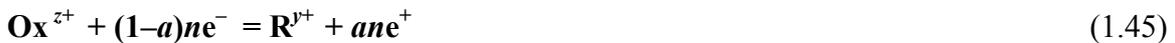
$$i_p = i_p^o \{ \exp[(\eta_{1,a} + \alpha \eta_{o,a} - \gamma \eta_{2,a}) F / RT] - \exp[-(\beta \eta_{o,k} + z \eta_{2,k}) F / RT] \};$$

$$i_p = i_p^o [\exp(\eta_{p,a} F / RT) - \exp(-\eta_{p,k} F / RT)], \quad (1.44)$$

где $\eta_{p,a} = E_a - E = \eta_{1,a} + \alpha \eta_{o,a} - \gamma \eta_{2,a}$; $\eta_{p,k} = E_k - E = \beta \eta_{o,k} + z \eta_{2,k}$.

Общий случай электрохимической кинетики.

Окислительно-восстановительная реакция типа



в общем случае может протекать через зону проводимости с участием e^- (доля $(1-a)$) и через валентную зону с участием e^+ полупроводника (доля a): $i^o = i_n^o + i_p^o = (1-a)i^o + ai^o$. С учетом уравнений (1.41) и (1.44) полный ток для реакции (1.45): $i = (1-a)i_n + ai_p$ будет описываться **общим уравнением электрохимической кинетики:**

$$i = (1-a)i^o \{ \exp[(1-a)\eta_{n,a} F / RT] - \exp[-(1-a)\eta_{n,k} F / RT] \} + ai^o [\exp(\eta_{p,a} F / RT) - \exp(-\eta_{p,k} F / RT)], \quad (1.46)$$

где $\eta_{n,a} = \alpha \eta_{o,a} - \gamma \eta_{2,a}$; $\eta_{n,k} = \beta \eta_{o,k} + z \eta_{2,k}$; $\eta_{p,a} = \eta_{1,a} + \alpha \eta_{o,a} - \gamma \eta_{2,a}$; $\eta_{p,k} = \beta \eta_{o,k} + z \eta_{2,k}$.

Уравнение (1.46) в общем виде выражает зависимость тока от перенапряжения, когда контролирующей является стадия перехода свободных и валентных электронов через границу раздела полупроводник – электролит и Гальвани-потенциал складывается из падения потенциала в трех областях. В уравнении учтены особенности строения границы раздела полупроводник – электролит и два механизма переноса тока в полупроводнике.

1.3.5. Анализ общего уравнения

Рассмотрим вид взаимосвязи тока и перенапряжения для частных случаев общего уравнения (1.46) при поляризации полупроводника в электролите с концентрацией ионов более 0.01 моль/л, т. е. когда падение потенциала в слое Гуи $\psi < 10$ мВ, т. е. $\eta_2 \approx 0$.

1. Перенапряжение сосредоточено в слое Гельмгольца: $\eta = \eta_0$.

Независимо от типа полупроводника, а точнее, при анодной поляризации полупроводника p -типа и катодной поляризации полупроводника n -типа, когда действительно можно принять $\eta_{1,a} = \eta_{1,k} = 0$, уравнение (1.46) переходит в основное электрохимическое уравнение (1.32). В этом случае взаимосвязь тока (i_a, i_k) и перенапряжения (η_a, η_k) имеет форму кривой 1-1 (рис. 1.5, а и б).

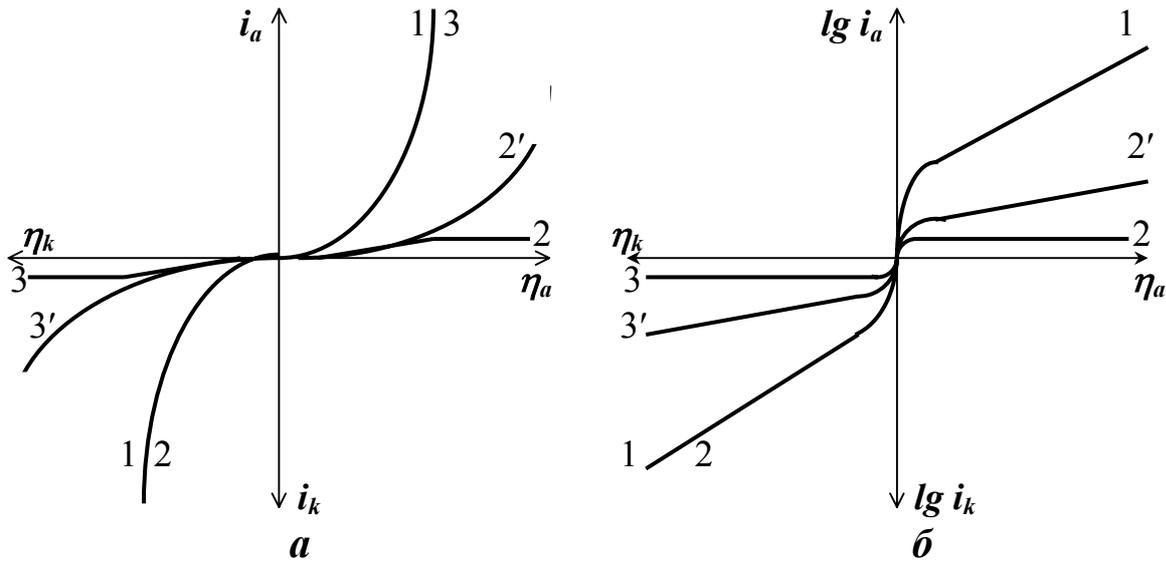


Рис. 1.5. Формы кривых i, η в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах.

1: $\eta = \eta_0$; 2: $a = 0, \eta = \eta_1$ или $\eta = \eta_1 + \eta_0$, кривая 2'; 3: $a = 1, \eta = \eta_1$ или $\eta = \eta_1 + \eta_0$, кривая 3'

2. Реакция идет с участием электронов e^- (через зону проводимости), т. е. $a = 0$.

Справедливо уравнение (1.41), которое при преимущественном падении напряжения в ОПЗ полупроводника, т. е. когда $\eta = \eta_1$ ($\eta_1 \gg \eta_0, \eta_0 \approx 0$), переходит в уравнение

$$i_n = i_n^0 [1 - \exp(-\eta_{1,k} F / RT)]. \quad (1.47)$$

Уравнению (1.47) соответствует кривая 2-2 на рисунке 1.5, так как при достаточном катодном смещении, пока нет диффузионных ограничений по e^- : $i_{n,k} = -i_k^0 \exp(-\eta_{1,k} F / RT)$, а при анодном смещении, когда $\eta_{1,k} \approx 0$, формально: $i_{n,a} = i_n^0$. Однако анодный электронный ток $i_{n,a}$ в общем случае, согласно уравнению (1.39а), не должен зависеть от свойств полупроводника. Поскольку в реальных условиях пренебрегать перенапряжением в слое Гельмгольца нельзя, анодная ветвь кривой 2 (рис. 1.5) для обозначенных условий будет описываться или кривой 1 ($\eta_a = \eta_{0,a}$) или промежуточной кривой 2', если перенапряжение η_0 будет суммироваться с падением потенциала в ОПЗ полупроводника (см. ниже п. 4).

3. Реакция идет с участием пазонов e^+ (через валентную зону), $a = 1$.

Справедливо будет уравнение (1.44). При $\eta_0 \approx 0, \eta = \eta_1$ оно переходит в уравнение

$$i_p = i_p^0 [\exp(\eta_{1,a} F / RT) - 1]. \quad (1.48)$$

Уравнению (1.48) соответствует кривая 3-3 на рисунке 1.5, так как при достаточном анодном смещении пока нет диффузионных ограничений по пазонам (дыркам) (особенно у n -типа): $i_{p,a} = i_{p,a}^0 \exp(\eta_{1,a} F / RT)$, а при катодном смещении, когда $\eta_{1,a} \approx 0$: $i_{p,k} = i_{p,k}^0$. Однако катодный пазонный ток i_p , согласно уравнениям (1.42b), не должен зависеть от свойств полупроводника

(концентрации пазонов). Поэтому катодная ветвь кривой 3 будет соответствовать или кривой 1, когда перенапряжение падает в слое Гельмгольца ($\eta_k = \eta_{o,k}$), или промежуточной кривой 3', если на перенапряжение будет влиять ещё и падение потенциала в ОПЗ полупроводника.

4. Перенапряжение падает в слое Гельмгольца и в полупроводнике: $\eta = \eta_o + \eta_1$.

Как уже отмечалось, пренебрегать падением напряжения в плотном межфазном слое Гельмгольца нельзя. Другое замечание: переход электронов через фазовую границу наиболее вероятен, когда энергетические уровни взаимодействующих частиц в обеих фазах близки.

Анодная поляризация. Знак и величина скачка потенциала на границе полупроводник – электролит (изгиб энергетических зон полупроводника вверх) будут способствовать сближению (выравниванию) энергетических уровней валентной зоны полупроводника, имеющих свободные электронные уровни (пазонов) с энергетическими уровнями частиц раствора, имеющих занятые электронные уровни, т. е. с восстановителями. Поэтому при анодной поляризации полупроводника следует ожидать преимущественного перехода через фазовую границу валентных электронов с участием валентной зоны (рис.1.4, δ), т.е. в уравнении (1.46) $a \rightarrow 1$. Следовательно, это уравнение при достаточном анодном смещении потенциала будет иметь вид ($\eta_2 = 0$):

$$i_a = i_{p,a} = i_{p,a}^0 \exp[(\eta_{1,a} + \alpha\eta_{o,a})nF / RT], \quad (1.49)$$

которому соответствует линейный участок кривой 2' на рисунке 1.5, δ .

Логарифмируя уравнение (1.49) и решая его относительно перенапряжения, получим

$$\eta_a = \eta_{1,a} + \alpha\eta_{o,a} = (RT / nF) \ln(i_a / i_a^0) = a + (b_o / n) \lg i_a. \quad (1.50)$$

Если $\eta_{o,a} \gg \eta_{1,a}$, то $\eta_{o,a} = \eta_a / \alpha$ и уравнение (1.50) будет одинаково с уравнением (1.35a). При $\eta_{1,a} \gg \eta_{o,a}$ оно переходит в уравнение

$$\eta_{1,a} = \eta_a = (RT / nF) \ln(i_a / i_a^0) = a + (b_o / n) \lg i_a, \quad (1.51)$$

которое отличается от уравнения (1.35a) отсутствием коэффициента переноса α , т.е. $\alpha = 1$.

Катодная поляризация. На границе полупроводник – электролит соответственно будут выравниваться энергетические уровни электронов зоны проводимости (изгиб зон полупроводника вниз) с энергетическими уровнями частиц раствора, которые имеют свободные электронные уровни, т.е. с окислителями. В этих условиях следует ожидать преимущественного перехода через фазовую границу электронов с участием зоны проводимости (рис. 1.4, e), т. е. в уравнении (1.46) $a \rightarrow 0$. Поэтому при катодном смещении потенциала оно перейдёт в уравнение

$$i_k = i_{n,k} = i_{n,k}^0 \exp[-(\eta_{1,k} + \beta\eta_{o,k})nF / RT], \quad (1.52)$$

которому соответствует линейный участок кривой 3' на рисунке 1.5, δ . Решая уравнение (1.52) относительно перенапряжения, получим:

$$-\eta_k = \eta_{1,k} + \beta\eta_{o,k} = (RT / nF) \ln(i_k / i_k^0) = a + (b_o / n) \lg i_k. \quad (1.53)$$

При $\eta_{1,k} \gg \eta_{o,k}$ оно переходит в уравнение типа (1.35b), но не содержит коэффициента β :

$$-\eta_{1,k} = \eta_k = (RT / nF) \ln(i_k / i_k^0) = a + (b_o / n) \lg i_k. \quad (1.54)$$

1.4. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА

1.4.1. Диффузионный ток частиц раствора

Перенос частиц раствора осуществляется тремя способами: а) путем **диффузии** частиц из-за разности их концентрации в объеме электролита и у электрода, где они расходуются или образуются в результате электродной реакции; б) за счет **миграции** – движения заряженных частиц в электрическом поле; в) при перемещении макромасс раствора вследствие естественного или принудительного перемешивания раствора – **конвекция**.

Начиная с некоторых плотностей поляризующего тока, скорость электродного процесса может определяться скоростью подвода или отвода к границе электрод – электролит час-

тиц раствора и неосновных носителей полупроводника. На рисунке 1.6 схематично показано распределение концентрации частиц – участников электродной реакции вблизи границы полупроводник – электролит при анодной поляризации в условиях транспортных ограничений, например, при анодном растворении германия *n*-типа в слабо щелочном растворе, идущем с участием дырок в полупроводнике и OH^- -ионов в растворе.

В простейшем случае, когда присутствует избыток постороннего индифферентного электролита и можно пренебречь миграцией ионов, скорость стационарной диффузии электроактивных *i*-х частиц раствора к плоской поверхности электрода или от нее в единицах тока описывается уравнением (В. Нернст, 1904):

$$i_{d,i} = zF(D_i/\delta_i)10^{-3}(C_i - C_{d,i}). \quad (1.55)$$

Здесь $i_{d,i}$ – плотность диффузионного тока *i*-х частиц, A/cm^2 ; z – их заряд; D_i – коэффициент диффузии *i*-х частиц, cm^2/c ; δ_i – толщина диффузионного слоя в электролите, см; C_i и $C_{d,i}$ – концентрация *i*-х частиц в объеме раствора и на границе диффузионного слоя с внешней границей заряженного слоя Гуи или, если его нет, то слоя Гельмгольца, моль/л.

Это иллюстрирует рисунок 1.6.

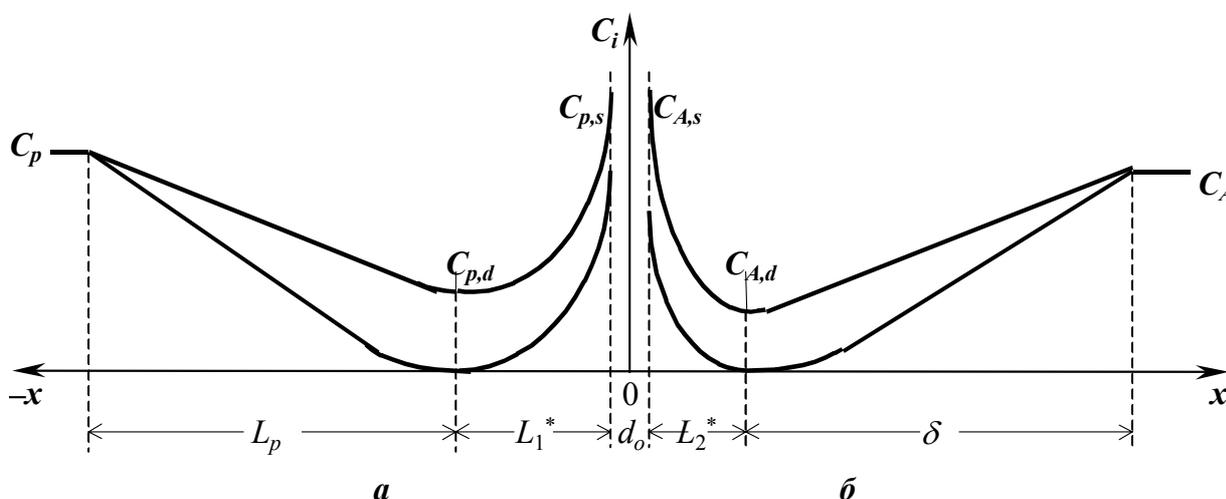


Рис. 1.6. Распределение концентрации реагирующих частиц вблизи границы раздела полупроводника (а) с электролитом (б) при анодной поляризации полупроводника.

$C_p, C_{p,d}, C_{p,s}$ – концентрация пазонов соответственно в объеме полупроводника, на границе диффузионного слоя L_p с L_1^* (ОПЗ), на поверхности полупроводника; $C_{A,s}, C_{A,d}, C_A$ – концентрация анионов А соответственно у поверхности электрода, на границе заряженного слоя L_2^* и диффузионного слоя δ , в объеме электролита

В водных растворах при 20...25 °С коэффициенты диффузии разных частиц близки к $(0.5...2.0)10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$. Толщина диффузионного слоя в водном растворе обычно равна 1...100 мкм и сильно зависит от интенсивности перемешивания раствора. Для вращающегося дискового электрода В.Г. Левич (1940) на основе теории конвективной диффузии вывел уравнение для толщины диффузионного слоя δ в ламинарном потоке жидкости (см):

$$\delta = 1.61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (1.56)$$

где D – коэффициент диффузии, cm^2/c ; ν – кинематическая вязкость раствора, cm^2/c ; ω – угловая скорость вращения диска, рад/с, $\omega = 2\pi n$; n – число его оборотов в одну секунду.

Максимальная скорость диффузии реагирующих *i*-х частиц будет наблюдаться тогда, когда их концентрация на внешней границе заряженного слоя $C_{d,i}$ будет равна нулю (рис. 1.6, б, нижняя кривая), так как все доставленные частицы будут сразу же расходоваться в электродной реакции. Предельный диффузионный ток частиц $i_{d,i,lim}$ будет равен (A/cm^2):

$$i_{d,i,lim} = nF(D_i/\delta_i)10^{-3}C_i. \quad (1.57)$$

Для данного состава раствора и температуры предельный диффузионный ток частиц к дисковому электроду является прямолинейной функцией от числа оборотов диска $n^{1/2}$:

$$i_{d,i,lim} = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}10^{-3}C_i = Kn^{1/2}. \quad (1.58)$$

Метод вращающегося диска используется для выявления диффузионных ограничений суммарного процесса, поскольку линейная зависимость предельного тока от скорости вращения дискового электрода согласно уравнению (1.58) для электроактивных частиц раствора является признаком диффузионного контроля электродного процесса.

1.4.2. Диффузионное перенапряжение в растворе

Диффузионное перенапряжение в растворе [1, 2] возникает, когда скорость переноса частиц, участвующих в электродной реакции, недостаточна, чтобы вблизи поверхности электрода сохранилась их объемная концентрация. В присутствии постороннего электролита при высокой скорости обмена электронами между фазами и отсутствия иных ограничений для определения потенциала электрода E_d в условиях изменения концентрации окислителя и восстановителя у его поверхности при электролизе вследствие диффузионных ограничений можно использовать уравнение (1.31) (уравнение Петерса – Нернста):

$$E_d = E^0 + (RT / nF) \ln(C_{d,Ox} / C_{d,R}), \quad (1.59)$$

где $C_{d,Ox}$ и $C_{d,R}$ – концентрация окислителя и восстановителя вблизи поверхности электрода у внешнего заряженного слоя Гуи или, если его нет, то слоя Гельмгольца (рис. 1.6).

Диффузионное перенапряжение, или перенапряжение диффузии $\eta_{d,el}$, связанное с переносом частиц в растворе при электролизе, представляет собой разность электродных потенциалов E_d и E , определяемых для концентрации частиц у поверхности электрода по уравнению (1.59) и для их концентрации в объеме раствора по уравнению (1.31):

$$\eta_{d,el} = E_d - E = (RT / nF) \ln [(C_{d,Ox} / C_{Ox}) \cdot (C_R / C_{d,R})]. \quad (1.60)$$

При анодной поляризации знак перенапряжения положительный, так как у поверхности электрода восстановитель окисляется и его концентрация уменьшается: $C_{d,R} < C_R$, а продукты окисления накапливаются: $C_{d,Ox} > C_{Ox}$. В этом случае подлогарифмическое произведение больше 1 и логарифм произведения – положительная величина. При катодной поляризации наоборот: $C_{d,Ox} < C_{Ox}$, $C_{d,R} > C_R$, подлогарифмическое произведение меньше 1 и его логарифм – отрицательная величина. Уравнение (1.60) будет такое же, если концентрации заменить на активности, так как при заданном избытке индифферентного электролита коэффициенты активности частиц в объеме раствора и у поверхности электрода будут одинаковы и в подлогарифмическом произведении сократятся.

Для реакции электровосстановления ионов металла при $n = z$



уравнение (1.60) упрощается, так как **M** – твердая фаза и её активность равна 1:

$$\eta_{d,el} = (RT / nF) \ln(C_{d,m} / C_m), \quad (1.62)$$

где $C_{d,m}$ и C_m – концентрация ионов M^{z+} у поверхности электрода и в объеме раствора.

Здесь перенапряжение имеет отрицательные значения, потому что уравнение (1.62), согласно уравнения (1.61), отвечает лишь катодной поляризации.

Взаимосвязь между диффузионным перенапряжением и диффузионным током.

Поделив уравнение (1.55) на уравнение (1.57), найдём:

$$(i_{d,i} / i_{d,i,lim}) = (C_i - C_{d,i}) / C_i = (1 - C_{d,i} / C_i); \quad (C_{d,i} / C_i) = [1 - (i_{d,i} / i_{d,i,lim})]. \quad (1.63)$$

Используя уравнение (1.63), уравнения (1.60) и (1.62) заменим на следующие:

$$\eta_{d,el} = (RT / nF) \ln \{ [1 - (i_{d,Ox} / i_{d,Ox,lim})] : [1 - (i_{d,R} / i_{d,R,lim})] \}; \quad (1.64)$$

$$\eta_{d,el} = (RT / nF) \ln [1 - (i_{d,m} / i_{d,m,lim})]. \quad (1.65)$$

По уравнению (1.64) при анодной поляризации будет увеличиваться положительное значение перенапряжения. В этом случае в подлогарифмическом отношении числитель будет близок к 1, потому что ток восстановления окислителя $i_{d,ox}$ при анодной поляризации будет близок к нулю или в любом случае он будет значительно меньше предельного тока $i_{d,ox,lim}$; знаменатель же с ростом тока окисления восстановителя $i_{d,r}$ и приближения его к предельному току $i_{d,r,lim}$ будет уменьшаться от 1 до 0, и, следовательно, подлогарифмическое отношение будет изменяться от 1 до бесконечности. При катодной поляризации, наоборот будет увеличиваться отрицательное значение перенапряжения, так как числитель с ростом $i_{d,ox}$ будет уменьшаться от 1 до 0, а знаменатель будет близок к 1.

Зависимость диффузионного тока от перенапряжения диффузии можно получить, потенцируя, например, уравнение (1.65) и решая его относительно тока:

$$i_{d,m} = i_{d,m,lim}[1 - \exp(n\eta_{d,el}F / RT)]. \quad (1.66)$$

Ток миграции. При отсутствии индифферентного электролита и равных прочих условиях скорость переноса ионов в заряженном слое возрастает в $[1 + (z_K/z_A)]$ раз за счет их миграции в электрическом поле. Для бинарных электролитов ($z_K = z_A$) скорость переноса ионов возрастает вдвое по сравнению с одним диффузионным током [2].

1.4.3. Диффузионный ток пазонов в полупроводнике

Носители зарядов в полупроводнике, их концентрация

В отличие от металлов в полупроводниковых электродах торможение электродной реакции может быть связано с ограничениями при переносе носителей тока в электронейтральной области L_p вблизи поверхности полупроводника, которые приводят к появлению диффузионного перенапряжения (см. рис. 1.6). В полупроводнике, как и в ионопроводящем растворе, различают положительно заряженные частицы – пазоны e^+ (дырки) и катионы донорной примеси D^+ и отрицательно заряженные частицы – электроны e^- и анионы акцепторной примеси A^- . Однако имеются существенные отличия в доставке участников реакции к фазовой границе в полупроводнике и растворе. Во-первых, полупроводник – твердая фаза и ионы легирующих примесей D^+ и A^- закреплены в узлах кристаллической решетки и непосредственно не участвуют в переносе тока, хотя они влияют на распределение заряда в приповерхностной области полупроводника. Во-вторых, концентрация подвижных носителей зарядов (электронов и пазонов) значительно меньше концентрации ионов в водных растворах. В зависимости от ширины запрещенной зоны и концентрации легирующей примеси в полупроводнике эта концентрация лежит обычно в пределах $10^{14} \dots 10^{17}$ носителей/см³, или $10^{-7} \dots 10^{-4}$ моль/л. В-третьих, концентрации электронов и пазонов (дырок) в полупроводнике могут сильно различаться (на много порядков), хотя в целом в полупроводнике сохраняется электронейтральность, что можно выразить, используя разные обозначения:

$$[D^+] + [e^+] = [A^-] + [e^-], \text{ или } C_D + C_p = C_A + C_n, \text{ или } N_D + p = N_A + n. \quad (1.67)$$

Здесь C_D и C_A , C_n и C_p – соответственно молярные концентрации ионизированной донорной и акцепторной примесей, свободных электронов и пазонов, $C = 10^3 n / 6.02 \cdot 10^{23}$ моль/л. Такие единицы используются в электрохимии. N_D и N_A , n и p – концентрация тех же примесей и носителей зарядов, $n = 6.02 \cdot 10^{23} C / 10^3$ частиц/см³ или см⁻³. Эти единицы используются в физике.

Равенство концентраций только электронов или пазонов собственной концентрации носителей $n = p = n_i$ может выполняться лишь в очень чистом, собственном, т.е. нелегированном, некомпенсированном полупроводнике при $N_D = N_A = 0$. В донорном полупроводнике, когда значительна концентрация доноров N_D (или C_D), а $N_A \approx 0$, электроны будут основными носителями тока, а пазоны (дырки) – неосновными: $n \gg p$ (или $C_n \gg C_p$). В акцепторном полупроводнике, наоборот, пазоны являются основными носителями тока, а электроны – неосновными: $p \gg n$ (или $C_p \gg C_n$). Однако во всех в случаях выполняется соотношение типа ионного произведения воды:

$$C_n C_p = (C_i)^2 \text{ или } np = (n_i)^2, \quad (1.68)$$

где C_i , n_i – концентрации носителей в собственном полупроводнике в моль/л или в см⁻³.

По уравнению (1.68) можно рассчитывать концентрацию пазонов (дырок) при известной концентрации электронов и наоборот, потому что для данного полупроводника и температуры C_i или n_i – величина постоянная и обычно известная. Так, при 25 °С для германия $n_i = 2.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, кремния – $1.45 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, арсенида галлия – $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$.

Диффузионный ток пазонов.

В полупроводнике доставка участников электродной реакции (электронов и пазонов) к межфазовой границе не зависит от конвекции и в общем случае осуществляется путем диффузии и миграции вследствие разности концентраций и падения напряжения (рис.1.6, а). В легированном полупроводнике перенос неосновных носителей осуществляется за счет диффузии, а не миграции. Это связано со значительно большей концентрацией в легированном полупроводнике основных носителей (в тысячи, миллионы раз), на заряженном фоне которой незаметны изменения электронейтральности в диффузионном слое из-за изменения пренебрежимо малой концентрации неосновных носителей. Особый интерес в электрохимии представляет стационарный диффузионный ток неосновных носителей – пазонов (дырок) в полупроводнике n -типа $i_{d,p}$. Он описывается уравнением, аналогичным уравнению (1.55), и имеет следующий вид ($\text{А}/\text{см}^2$):

$$i_{d,p} = F(D_p/L_p)10^{-3}(C_p - C_{d,p}), \quad (1.69)$$

где D_p – коэффициент диффузии пазонов (дырок), $\text{см}^2/\text{с}$; L_p – диффузионная длина пазонов, см ; C_p и $C_{d,p}$ – концентрация пазонов в объеме полупроводника и у границы с ОПЗ, моль/л.

Коэффициенты диффузии электронов и пазонов (дырок) в полупроводниках в миллионы и десятки миллионов раз больше, чем коэффициенты диффузии частиц (ионов, молекул) в растворе. Поэтому, несмотря на малую концентрацию неосновных носителей в полупроводнике, их диффузионные токи достаточно велики. В невырожденном полупроводнике коэффициенты диффузии носителей тока связаны с их подвижностью соотношением Эйнштейна [7, 8]:

$$D_p = \mu_p RT / F; \quad (1.70a) \quad D_n = \mu_n RT / F, \quad (1.70b)$$

где μ_p и μ_n – соответственно подвижности пазонов (дырок) и электронов.

Диффузионная длина неосновных носителей (пазонов) представляет собой среднее расстояние, на которое они перемещаются посредством диффузии за их время жизни:

$$L_p = (D_p \cdot \tau_p)^{1/2}, \quad (1.71)$$

где τ_p – среднее время жизни неравновесных пазонов, т. е. то время, когда их концентрация вследствие рекомбинации уменьшается в e раз, т.е. в 2.72 раза.

Предельный диффузионный ток пазонов (дырок) в полупроводнике n -типа $i_{d,p,lim}$ будет наблюдаться при $C_{d,p} = 0$ (нижняя линия рисунка 1.6, а). С учетом уравнения (1.68) и уравнений $p = n_i^2/n$, $n = 1/(e\mu_n\rho)$, он соответствует равенствам ($\text{А}/\text{см}^2$):

$$i_{d,p,lim} = F(D_p/L_p)10^{-3}C_p = e(D_p/L_p)p = e^2(D_p/L_p)n_i^2\mu_n\rho, \quad (1.72)$$

где D_p – коэффициент диффузии пазонов (дырок), $\text{см}^2/\text{с}$; L_p – диффузионная длина пазонов, см ; C_p и C_n – объемная концентрация пазонов и электронов, моль/л; p , n , n_i – концентрация пазонов, электронов и носителей тока в собственном полупроводнике, см^{-3} ; μ_n – подвижность электронов, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; ρ – удельное сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{см} \equiv \text{В}\cdot\text{см}/\text{А}$.

Равенства в уравнении (1.72) позволяют рассчитывать "чистый" диффузионный ток дырок в полупроводнике n -типа без их дрейфа и иной генерации, кроме тепловой.

1.4.4. Диффузионное перенапряжение в полупроводнике

Чтобы определить взаимосвязь диффузионного перенапряжения с параметрами диффузионного тока пазонов (дырок), найдем отношение уравнений (1.69) и (1.72):

$$(i_{d,p}/i_{d,p,lim}) = (C_p - C_{d,p}) / C_p = (1 - C_{d,p} / C_p); \quad (C_{d,p} / C_p) = [1 - (i_{d,p}/i_{d,p,lim})], \quad (1.73)$$

где $i_{d,p}$ – диффузионный ток пазонов при $C_{d,p} > 0$, соответствующий при диффузионном контроле процесса внешнему, измеряемому току; $i_{d,p,lim}$ – диффузионный ток пазонов при $C_{d,p} = 0$, который может быть рассчитан согласно уравнению (1.72).

Диффузионное перенапряжение пазонов (дырок) $\eta_{d,p,a}$, которое возможно при анодной поляризации полупроводника, представляет разность электродных потенциалов полупроводника $E_{d,p} - E_p$ (см. уравнение (1.31)) при концентрации пазонов у границы с ОПЗ $C_{d,p}$ ($E_{d,p}$) и в объеме полупроводника C_p (E_p)

$$\eta_{d,p,a} = -(E_{d,p} - E_p) = -(RT / F) \ln(C_{d,p} / C_p) = -\{(RT / F) \ln [1 - (i_{d,p} / i_{d,p,lim})]\}. \quad (1.74)$$

Знак (–) перед $(E_{d,p} - E_p)$ связан с противоположным движением носителей тока к границе раздела в полупроводнике, чем в растворе. Последнее равенство уравнения (1.74) получено с использованием уравнения (1.73).

По уравнению (1.74) перенапряжение должно стремиться к бесконечности при $i_{d,p} \rightarrow i_{d,p,lim}$. Однако при анодной поляризации полупроводников n-типа резкого возрастания перенапряжения вследствие диффузионных ограничений не наблюдается. Измеряемый внешний ток больше, чем диффузионный ток пазонов (дырок), рассчитанный по уравнению (1.72), особенно для полупроводников с большой шириной запрещенной зоны и при повышенных концентрациях донорной примеси. Причины этого несоответствия обсуждаются в следующей главе. За диффузионное перенапряжение нельзя принимать омическую поляризацию, связанную, как правило, с падением напряжения в пленке поверхностных соединений, обычно оксидов, имеющих высокое сопротивление.

1.5. ОБЩИЙ ВИД ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

В общем случае суммарное торможение электродного процесса, т. е. общая поляризация ΔE , или перенапряжение η , может зависеть не только от электрохимического и диффузионного перенапряжений, но и от других его слагаемых (см. п. 1.2.5):

$$\Delta E = \Delta E_{act} + \Delta E_{con} + \Delta E_{om}; \quad \eta = \eta_{ex} + \eta_d + \eta_x + \eta_f + Ri, \quad (1.75)$$

где R – общее омическое сопротивление.

1.5.1. Химическое перенапряжение

Химическое перенапряжение, или перенапряжение реакции η_x связано с уменьшением активности частиц A , участвующих в стадии разряда-ионизации вследствие затруднений в реакции типа $A_\nu X_\delta = \nu A^{\delta+} + \delta X^{\nu+}$, протекающей по химическому механизму

$$\eta_x = \nu(RT / nF) \ln (a_{A,i} / a_A), \quad (1.76)$$

где $a_{A,i}$ и a_A – активность частиц A при протекании тока и в его отсутствии; ν – стехиометрический коэффициент частиц A в химической реакции. Он положителен при разряде частиц A (катодная поляризация) и отрицателен при их ионизации (анодная поляризация). Изменение равновесной активности частиц A от a_A до $a_{A,i}$ при протекании тока может быть связано, например, с изменением концентрации катионов, которые легко разряжаются на электроде, но с трудом образуются в стадии протекания химических реакций типа диссоциации оснований, кислот, ионизации инертных комплексов, десольватации ионов и т. п. Эти реакции могут протекать в тонком слое электролита у поверхности электрода – гомогенные реакции – и в адсорбционном слое на поверхности электрода – гетерогенные реакции.

Константа скорости химической реакции не зависит ни от плотности протекающего электрического тока, ни от электродного потенциала, если исключить нечастые случаи ионизации полярных частиц в электрическом поле слоя Гуи. Тем не менее, при прохождении тока и потреблении частиц A в электродном процессе их активность будет отклоняться от равновесной (исходной). Скорость протекания контролирующей химической реакции в сторону

восстановления равновесия будет зависеть от степени отклонения активности частиц А от равновесной, т. е. от плотности электрического тока. Она будет максимальной, предельной, когда $a_{A,i} \rightarrow 0$. Отсюда по расчетам, аналогичным при выводе зависимости диффузионного перенапряжения от плотности тока (см. п. 1.4.2), получим [2]:

$$\eta_x = (v/p)(RT/F) \ln(1 - i/i_{x,lim}), \quad (1.77)$$

где v – стехиометрический коэффициент частиц А; p – порядок химической реакции по частицам А; i – общая плотность тока поляризации; $i_{x,lim}$ – предельная плотность тока при предельной скорости протекания химической реакции.

Признак химического перенапряжения – появление предельного тока, который в отличие от предельного диффузионного тока не зависит от перемешивания, не следует уравнению (1.58) для вращающегося дискового электрода, не имеет нерегулярных колебаний, в несколько раз быстрее возрастает с температурой. Предельный ток гетерогенной химической реакции зависит от состояния поверхности электрода и плохо воспроизводим.

1.5.2. Фазовое перенапряжение

Фазовое перенапряжение η_f связано с затруднениями в стадии разрушения – построения кристаллической решетки электрода или пленки продуктов реакции, возникающей при поляризации электрода. Формально эту стадию можно записать в виде уравнения



где A_{ad} – ад-атом в виде отдельной частицы; A – этот же атом в составе твердой фазы.

Ад-атомы – это отдельные частицы (атомы, ионы, молекулы) на поверхности электрода в промежуточном состоянии типа адсорбционного (В. Лоренц, 1953). Затем они объединяются в зародыши, монокристаллическую решетку при катодной поляризации или сольватируются и десорбируются в объем раствора при анодной поляризации. Если другие виды перенапряжения малы, то фазовое перенапряжение для реакции (1.78) при небольших отклонениях от равновесия можно выразить следующим уравнением [2]:

$$\eta_f = \pm(RT/nF) \ln(a_{ad,A,i}/a_{ad,A}), \quad (1.79)$$

где $a_{ad,A,i}$ и $a_{ad,A}$ – активности ад-атомов А при протекании внешнего тока и в его отсутствии.

Знак (+) соответствует разрушению, знак (–) – построению кристаллической решетки.

Торможение стадии разрушения – построения кристаллической решетки может быть связано с затруднениями в поверхностной диффузии и миграции ад-атомов, в непосредственном выходе или вхождении ад-атомов в кристаллическую решетку, в образовании зародышей или пустот в кристаллической решетке и т.п. В зависимости от вида контролирующего акта взаимосвязь между фазовым перенапряжением и током может быть различной, часто близкой перенапряжению стадии разряда-ионизации. Однако обобщающей теории фазового перенапряжения и надежных методов его выявления пока нет [12].

1.5.3. Омическая поляризация

Омическая поляризация связана с падением напряжения на омическом сопротивлении. Она не влияет ни на характер, ни на скорость электрохимических реакций, не является перенапряжением. В трехэлектродной ячейке на потенциал, измеряемый между рабочим электродом и электродом сравнения, влияет падение напряжения на сопротивлениях:

$$R = R_{ed} + R_{el} + R_{fl}, \quad (1.80)$$

где R_{ed} – сопротивление исследуемого электрода; R_{el} – сопротивление электролита в слое между рабочей поверхностью электрода и кончиком капилляра Лuggина; R_{fl} – сопротивление поверхностной пленки, образующейся на электроде при протекании анодного тока.

Сопротивления R_{ed} и R_{el} не зависят от плотности поляризующегося тока, исключая сильные поля. Они могут быть рассчитаны или определены экспериментально независимыми методами, и, следовательно, падение напряжения на них может быть учтено. Так, **сопротивление полупроводникового электрода** R_{ed} можно рассчитать по уравнению:

$$R_{ed} = \rho_{sc} l_{sc} / S_{sc} + R_{om} + \rho_M l_M / S_M \approx \rho_{sc} l_{sc} / S_{sc}, \text{ Ом}, \quad (1.81)$$

где ρ_{sc} и ρ_M – удельное сопротивление полупроводника и металла подводящих проводов, Ом·см; l_{sc} и l_M – длина электрода и проводов, см; S_{sc} и S_M – поперечное сечение электрода и проводов, см²; R_{om} – сопротивление омического контакта металл – полупроводник, Ом. Для полупроводника с $\rho_{sc} = 1 \dots 3$ Ом·см сопротивление R_{ed} обычно составляет 0.1...20 Ом.

Сопротивление электролита, когда электрическое поле везде перпендикулярно поверхности электрода, для $S = 1$ см² описывается таким уравнением [2]:

$$R_{el} = \rho_{el}(l - nd) \approx \rho_{el}(l - 0.3d), \quad (1.82)$$

где ρ_{el} – удельное сопротивление электролита, Ом·см; l – расстояние кончика капилляра Луггина от поверхности электрода, см; d – внешний диаметр кончика капилляра Луггина, см; n – отношение внешнего и внутреннего диаметров капилляра Луггина, $n \approx 0.3$.

В хорошо проводящих растворах сопротивление R_{el} составляет 0.1...5 Ом. При диффузионных ограничениях в растворе, не содержащем постороннего электролита, это сопротивление может значительно возрастать в режиме предельного тока.

Сопротивление пленки продуктов реакции на поверхности электрода R_{fl} (fl – film) зависит от свойств плёнки и от тока поляризации и общего напряжения на ячейке. Характерным признаком омического сопротивления поверхностной пленки является уменьшение максимальных значений тока с ростом напряжения на ячейке. Сопротивление пленки R_{fl} можно оценить непосредственно по поляризационным кривым, используя соотношение:

$$R_{fl} = (E_{pass} - E_{act}) / i_{pass}, \quad (1.83)$$

где E_{pass} и E_{act} – потенциал электрода в пассивном (при i_{pass}) и активном состоянии (i_{max}).

1.5.4. Общий вид поляризационных кривых

Рассмотрим поляризационные кривые, построенные по теоретическим уравнениям. На рисунке 1.7 показана зависимость перенапряжения полупроводника от логарифма плотности тока поляризации. Значения перенапряжений показывают порядок величин. Они могут значительно отличаться для разных полупроводников и концентрации носителей.

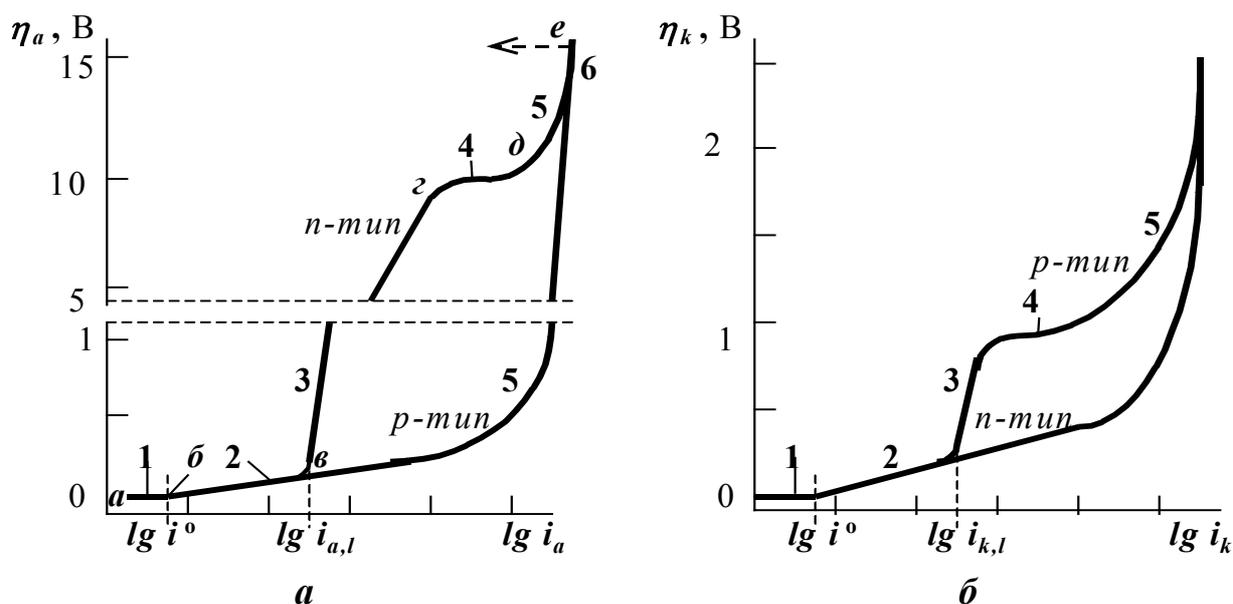


Рис. 1.7. Зависимость η , $\lg i$ при анодной (а) и катодной (б) поляризации полупроводника в электролите

Анодная поляризационная кривая для полупроводника n -типа (рисунок 1.7, a).

Она состоит из пяти участков, границы которых обозначены буквами от a до e .

Участок 1. Состояние, близкое к равновесному или стационарному при $i = 0$. Плотность тока поляризации меньше плотности тока обмена i_0 . Перенапряжение $\eta \approx 0$.

Участок 2 (тафелевский участок). Контролирующая стадия – ионизация (окисление), связанная с переходом зарядов через фазовую границу. Взаимосвязь тока и перенапряжение описывается уравнениями типа (1.28a), (1.34a), (1.49), (1.50), (1.51).

Участок 3. Быстрое возрастание анодного перенапряжения. Выявляется предельный анодный ток $i_{a,l}$, связанный с предельным током пазонов в полупроводнике n -типа. Для диффузионного перенапряжения пазонов должно выполняться уравнение (1.74). Положение участков 3 и 4 сильно зависит от вида полупроводника и концентрации носителей.

Участок 4. В точке z при высоких перенапряжениях происходят пробой полупроводника и связанная с ним генерация дырок. Соответственно растет общий анодный ток.

Участок 5. Резкое возрастание перенапряжения. Оно может быть обусловлено: предельным диффузионным током частиц раствора – уравнения (1.57) или (1.64), (1.65); предельным током химической реакции (1.77); стадией разрушения пленки поверхностных соединений (1.79); омическим падением напряжения в электроде (1.81), электролите (1.82) или в пленке поверхностных соединений (1.83).

Участок 6. Уменьшение тока при повышении напряжения (на рисунке 7, a отмечено стрелкой). Оно связано с омической поляризацией – образованием плохо проводящей плёнки соединений.

Для полупроводника p -типа, у которого пазоны (дырки) – основные носители тока, анодные участки 3 и 4 должны отсутствовать или выявляться лишь при относительно высоких плотностях тока для малолегированного p -типа.

Катодная поляризационная кривая для полупроводника p -типа (рисунок 1.7, b).

Она состоит из 5 участков, из них 1 и 2 аналогичны участкам 1 и 2 анодной кривой.

Участок 2 (тафелевский участок). Контролирующая стадия – стадия разряда (восстановления). Описывается уравнениями (1.28b), (1.34b), (1.52), (1.53), (1.54).

Участок 3. Быстро возрастает перенапряжение. Этот предельный катодный ток должен быть связан с предельным током электронов в полупроводнике. Положение участка 3 должно сильно зависеть от вида полупроводника и концентрации акцепторной примеси.

Участок 4. Генерация электронов на поверхности полупроводника вследствие химической реакции восстановления окислителей раствора, поверхностной генерации с участием H_2 или других примесей, явлений пробоя. Перенапряжение растет медленно.

Участок 5. Быстрое возрастание перенапряжения, обусловленное аналогичными факторами, как и на участке b анодной кривой (рис.1.7, a). Исключение: при катодной поляризации маловероятно омическое падение напряжения в пленке поверхностных соединений, хотя иногда такое падение может быть из-за образования газовой пленки на катоде.

Вопросы

1. Что такое электростатические потенциалы? Их разновидности.
2. Из каких слагаемых состоит электрохимический потенциал?
3. Почему электростатические потенциалы условны, а электрохимический потенциал отражает реальные явления?
4. Какова взаимосвязь электрохимического потенциала электронов и уровня Ферми?
5. Что такое работа выхода электрона? Какова её взаимосвязь с уровнем Ферми?
6. В чём отличие строения границы раздела полупроводник – электролит и металл – электролит?
7. Почему возникает область пространственного заряда (ОПЗ) в полупроводниках?
8. Где и как располагаются слой Гельмгольца и слой Гуи?
9. Что такое электродный потенциал? Какова его взаимосвязь с Гальвани-потенциалом?
10. Почему Гальвани-потенциал измерить нельзя, а электродный потенциал можно?

11. Правильно ли уравнение: $\varphi_1 = \xi_1 L_1$? Каково выражение для L_1 ?
12. Почему на идеализированном контакте невырожденного полупроводника с электролитом при его концентрации более 0,01 моль/л падение потенциала сосредоточено в ОПЗ?
13. Какие методы используются для определения падения потенциала в полупроводнике? Какие ограничения имеют эти методы?
14. Каковы основные особенности химического и электрохимического механизма реакции?
15. Что такое электродный процесс, стадия электродного процесса, контролирующая стадия?
16. Какое уравнение количественно описывает электрохимическое превращение вещества?
17. Каковы виды и способы генерации носителей заряда в полупроводнике и на контакте с электролитом с точки зрения атомно-молекулярной теории и зонной теории?
18. Каков механизм переноса тока электронами и пазонами (дырками)? Объясните его с точки зрения атомно-молекулярной и зонной теории?
19. Что такое "нефарадеевский" ток? Когда он проявляется?
20. Что такое ток обмена, плотность тока обмена?
21. Каковы основные стадии анодного и катодного процесса?
22. Что такое активационная и концентрационная поляризация?
23. В чем принципиальное отличие омической поляризации от активационной поляризации?
24. Что такое электродное перенапряжение? Его разновидности и причины возникновения.
25. Чем отличается химическое перенапряжение от диффузионного?
26. Какова взаимосвязь анодного и катодного тока с электродным потенциалом для процесса, контролируемого электрохимической стадией? Объясните смысл сомножителей?
27. Почему в электрохимии для энергии активации различают два слагаемых?
28. Что такое коэффициенты переноса стадии разряда – ионизации и с чем они связаны?
29. Как получают основное уравнение электрохимической кинетики? Какой вид оно имеет?
30. Как получается уравнение Тафеля для анодного и катодного процесса?
31. Что характеризует тафелевская зависимость ток – напряжение и какую информацию и как она позволяет получить?
32. Как определить, что электродный процесс определяется электрохимической стадией?
33. Почему для полупроводников в катодных реакциях учитывают концентрацию электронов, а в анодных – концентрацию дырок?
34. Какой вид имеют выражения для катодного, анодного и общего тока для реакций с участием электронов и пазонов (дырок) полупроводника?
35. Какой вид имеет общее электрохимическое уравнение для полупроводникового электрода?
36. До каких выражений преобразуется общее уравнение, если перенапряжение сосредоточено: в слое Гельмгольца, в слое Гельмгольца и в полупроводнике или если электрохимическая реакция идёт с участием только электронов или только пазонов (дырок)? Какие формы имеют анодно-катодные поляризационные кривые для этих случаев?
37. Какими уравнениями описывается стационарный диффузионный ток частиц раствора? Каковы его предельные значения?
38. Какова взаимосвязь перенапряжения диффузии с концентрацией электроактивных частиц раствора и значениями их диффузионного тока (вывод)?
39. Как определить диффузионный контроль электродного процесса частицами раствора?
40. Какова взаимосвязь диффузионного тока и перенапряжения диффузии в полупроводнике с концентрацией неосновных носителей тока?
41. С чем связаны химическое и фазовое перенапряжение?
42. Каковы составные части омической поляризации электродного процесса?
43. Дайте характеристику отдельных участков общей поляризационной кривой при анодной поляризации полупроводника n -типа?
44. Дайте характеристику отдельных участков общей поляризационной кривой при катодной поляризации полупроводника p -типа?

Задачи

1. Рассчитайте относительное падение потенциала в ОПЗ по сравнению с падением потенциала в слое Гельмгольца φ_1/φ_0 и в слое Гуи φ_1/φ , а также электрическую емкость контакта n -германия ($\epsilon_1 = 16$) с водным раствором гидроксида калия КОН при 25°C.

Вариант	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л
$n, \text{см}^{-3}$	$6 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{16}$
$C_{\text{кон}}, \text{ммоль/л}$	80	20	150	40	130	60	160	200	50	105	90

2. Вычислите ток обмена I^0 (мкА) и число зарядов n контролирующей стадии при $\alpha = 0.33$, 25 °С для поляризационной кривой, которая описывается уравнением Тафеля, если постоянные a и b имеют следующие значения:

Вариант	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л	м
$-a, \text{мВ}$	404	298	728	207	254	864	423	242	757	288	220	350
$b, \text{мВ}$	90	60	180	45	60	180	90	45	180	60	45	90
Ответы: n	2	3	1	4	3	1	2	4	1	3	4	2
$I^0, \text{мкА}$	31	10	87	24	56	15	19	4	60	15	12	125

3. Постройте для реакции катодного восстановления ионов меди (II) поляризационную кривую в координатах $\eta - \lg I$ через $0,5 \cdot \lg I$, начиная с $0,01 \cdot I^0$ и кончая значениями, близким к предельному диффузионному току: $I_d = m \cdot I_{d, \text{пр}}$ ($m = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95, 0.97, 0.98, 0.99, 0.995, 0.999$) при 25°C, $n = z = 2$, $\alpha = 0,8$.

Вариант	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л	м
$I^0, \text{мкА}$	4	25	10	2	80	5	40	12	20	32	16	8
$I_{d, \text{пр}}, \text{мА}$	10	8	20	40	5	30	2	15	35	80	25	4

4. Вычислите по приведенным данным перенапряжение диффузии дырок в германии и OH^- -ионов в щелочном растворе при анодном растворении германия n -типа с участием OH^- -ионов и сравните их значения; 25°C; $n_i = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Вариант	а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л
$n, \text{см}^{-3}$	$2 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{15}$
$D_p/L_p, \text{см/с}$	180	120	280	220	330	140	240	360	110	380	260
$C_{\text{он}}, \text{ммоль/л}$	1.73	2.55	1.32	1.75	1.57	2.38	2.29	1.15	2.93	0.74	1.53
$D_{\text{он}}/\delta, \text{м/с}$	0.05	0.09	0.02	0.03	0.01	0.07	0.02	0.01	0.09	0.01	0.02
$I, \text{мкА/см}^2$	8.30	22.1	2.50	5.00	1.50	16.0	4.40	1.10	26.3	0.70	2.90
Ответы:											
$\eta_{d, \text{пр}}, \text{мВ}$	186	157	88	108	108	120	128	130	148	160	87
$\eta_{d, \text{он}}, \text{мВ}$	134	160	102	112	148	138	140	122	133	101	104

Л и т е р а т у р а

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 2-е изд. – М. :Высшая школа, 1969. – 512 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М. :Высшая школа, 1978. – 239 с.
3. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. – М. :Мир, 1977. – 472 с.
4. Шалимова К.В. Физика полупроводников. 2-е изд. – М. :Энергия, 1976. – 416 с.
5. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М. :Наука, 1965. – 338 с.
6. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Исследование емкости германиевого электрода // ЖФХ. 1959. Т. 33. № 2. – С. 441.
7. Плесков Ю.В., Тягай В.А. О распределении потенциала на границе германий – раствор электролита // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 6. – С. 1135.
8. Hoffmann-Perez M., Gerischer H. Über der Verteilung der Ladung auf der Oberfläche der Germanium Elektrode in dem Wasserlösungender Elektroliten // Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 1961. V. 65. – S. 771.
9. Boddy P. J., Brattain W.H. The Distribution of Potential at the Germanium – aqueous Electrolyte Interface // J. Electrochem. Soc. 1963. V. 110. – P. 570.
10. Gerischer H. Electrochemistry of semiconductors // Physical Chemistry. V. 9a. /Ed. by H. Eyrving. New York-London : Academic Press, 1970. – P. 463.
11. Плесков Ю.В. Строение двойного слоя на полупроводниковых электродах // Итоги науки и техники. Т. 8. Электрохимия. – М. :ВИНИТИ АН СССР, 1972. – С. 5.
12. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.:Химия, 1967. – 856 с.
13. Gerischer H., Mattes J. Die Beteiligung der oberflächenschem Zustände im Oxydirungs – und Wiederherstellungsreaktion auf den Halbleitrestelktrode // Z. physik.Chem.1967. Bd.52. – S. 60.
14. Маркус Р.А. Теория электронных переходов в электродных процессах. // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. – М. :Мир, 1965. – С. 11.
15. Левич В.Г., Догондзе Р.Р. Современное состояние теории электронных переходов в растворах. // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. – М. :Мир, 1965. – С. 21.