

## Глава 4. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОЛУПРОВОДНИКА

Проблема электродного потенциала обесточенного полупроводника не проста, как это кажется на первый взгляд. Для его рассмотрения необходимо привлечение всего арсенала знаний по электрохимии вообще и по электрохимии полупроводников, в частности. Этим обусловлено необычное расположение данной главы.

В научной литературе при объяснении закономерностей, характерных для электродного потенциала полупроводников, обычно используются электрофизические представления и модели, основанные на зонной теории твердого тела: изгиб зон, пространственный заряд в полупроводнике, поверхностные состояния и т. п. Однако эти исходные положения, во-первых, часто не соответствуют реальному строению границы раздела полупроводник – электролит. Во-вторых, они часто игнорируют электрохимические реакции, протекающие на этой границе, хотя именно последние – причина измеряемого значения электродного потенциала. Выявление потенциалообразующих электродных реакций, их кинетики позволяет понять природу электродного потенциала и его зависимость от материала электрода, pH раствора, освещения и ряда других факторов.

Сравнение экспериментальных значений потенциала электрода с теоретическими, рассчитанными по термодинамическим данным для равновесных реакций материала электрода с водой, дает информацию о вероятности и степени протекания тех или иных процессов на границе электрод – водный раствор, а также о возможном составе соединений на поверхности электрода. Знание этих процессов и состава важно, так как они определяют электрофизические свойства контактов МП и других гетероструктур.

Главная особенность полупроводниковых электродов – их светочувствительность. В последнее время это свойство полупроводников интенсивно исследуется в целях разработки высокоэффективных фотоэлементов и фотохимических преобразователей солнечной энергии, а также при разработке приборов ночного видения, лазеров и т. п. Поэтому необходимо детальное изучение, как общих основ электродного потенциала, так и явлений, характерных для полупроводниковых электродов в отсутствие поляризации внешним током.

### 4.1. РАВНОВЕСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ТЕОРИЯ)

#### 4.1.1. Общие понятия [1, 2]

**Электродный потенциал  $E$**  – это максимальное напряжение электрохимической ячейки, составленной из исследуемого (рабочего) электрода и электрода сравнения. Электродный потенциал измеряется или пересчитывается относительно стандартного водородного электрода (СВЭ): платинированная платина, погруженная в раствор кислоты с  $a_{H^+} = 1$  моль/л, насыщенный водородом при давлении  $P = 1$  атм = 101 кПа и  $T = 298.15$  К. Потенциал СВЭ условно принят равным нулю. Он отличается от потенциала нормального водородного электрода, измеренного, когда не активность, а концентрация  $C_{H^+} = 1$  моль/л.

Возникновение электродного потенциала обусловлено протеканием на границе электрод – электролит электрохимических реакций с участием ионов. Без этих реакций его проявление невозможно. Можно измерить лишь Вольта-потенциал. При заданных температуре и давлении потенциал электрода определяется природой и активностью частиц, участвующих в электродной реакции (или реакциях), и типом этой реакции.

**Равновесный электродный потенциал** – это потенциал электрода, когда на границе электрод – электролит протекает одна обратимая электрохимическая равновесная реакция. При равновесии скорости прямой (анодной) и обратной (катодной) реакций равны, устанавливается равенство электрохимических потенциалов всех частиц в обеих фазах, наблюдается материальный баланс по числу зарядов и частиц, участвующих в этих реакциях. В общем итоге отсутствует накопление продуктов электрохимических или химических превращений. У обратимого равновесного электрода скорости прямой и обратной реакций должны быть дос-

таточно высоки (высокий ток обмена), а потенциал самопроизвольно должен возвращаться к одному и тому же значению после небольшой анодной или катодной поляризации электрода.

В зависимости от типа электродной реакции равновесные электроды делят на 4 группы: **электроды I рода**, обратимые относительно растворённых ионов материала электрода; **электроды II рода** (трехфазные), обратимые относительно анионов раствора, образующих с катионами материала электрода малорастворимое поверхностное соединение; **окислительно-восстановительные**, т. е. индифферентные, электронопроводящие электроды, обеспечивающие протекание на фазовой границе равновесных окислительно-восстановительных реакций частиц раствора; **мембранные электроды**. Нас будут интересовать преимущественно электроды второго рода, частично первого и окислительно-восстановительные.

**Потенциал катионного электрода I рода**, обусловленный равновесной электрохимической реакцией



при  $n = z$  описывается уравнением:

$$E_M = E_M^0 - (RT/nF) \ln(a_M/a_{M^{z+}}), \quad (4.2)$$

где  $n$  – число зарядов, участвующих в реакции (4.1);  $a_{M^{z+}}$  – активность в растворе гидратированных (в общем случае сольватированных) ионов материала электрода  $M^{z+} \cdot aq$  (далее просто  $M^{z+}$ );  $a_M$  – активность материала электрода. Для гомогенного твердого **M** или жидкого **M** вещества его активность включается в значение стандартного электродного потенциала  $E_M^0$  (для простого вещества принимается равной 1) и уравнение (4.2) принимает обычный вид уравнения Нернста:

$$E_M = E_M^0 + (RT/nF) \ln a_{M^{z+}} = E_M^0 + (b/n) \lg a_{M^{z+}}, \quad (4.3)$$

где  $E_M^0 = E_M^0 - (RT/nF) \ln a_M$ ;  $b = 2.303RT/F$ . При  $T = 298.15 \text{ K}$   $b_0 = 0.05916 \text{ В}$ .

Стандартный электродный потенциал  $E_M^0$  может быть рассчитан по уравнению:

$$E_M^0 = -\Delta G^0/nF, \quad (4.4)$$

если известно изменение стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^0$  (изобарно-изотермического потенциала) при протекании реакции (4.1).

**Потенциал электрода II рода** соответствует равновесной электродной реакции:



которая при  $x = z$  складывается из равновесной электрохимической реакции (4.1) и химической (4.6) с участием гомогенного малорастворимого стехиометрического соединения на поверхности электрода **MA<sub>x</sub>** и аниона раствора **A<sup>-</sup>**



Константа равновесия (4.6) – это произведение растворимости ПР (**MA<sub>x</sub>**) =  $a_{M^{z+}} \cdot a_{A^-}^x$ , где  $a_{M^{z+}} = \text{ПР} (MA_x) / a_{A^-}^x$ .

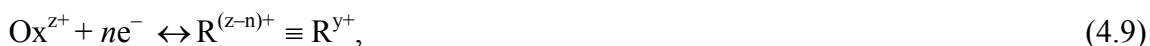
Подставив выражение (4.7) в уравнение (4.3) и учитывая, что  $n = z = x$ , получим обычное уравнение потенциала электрода второго рода:

$$E_{MA_x} = E_M^0 + (b/n) \lg(\text{ПР}_{MA_x} / a_{A^-}^x) = E_{MA_x}^0 - b \lg a_{A^-}, \quad (4.8)$$

где  $E_{MA_x}^0 = E_M^0 + (b/n) \lg \text{ПР}_{MA_x}$  и не зависит от активностей аниона **A<sup>-</sup>** и катиона **M<sup>z+</sup>**.

В общем случае катион материала электрода может иметь ряд степеней окисления (не только  $z^+$ ) и может быть связан не только в малорастворимое соединение, но и в малодиссоциируемое, координационное и т. п. Анион раствора, взаимодействующий с катионом электрода, может иметь заряд  $-2$ ,  $-3$  и т. д. Вследствие этого изменятся стехиометрические коэффициенты в уравнениях типа (4.6) и (4.7), добавятся константы диссоциации, комплексообразования. Однако общий вид уравнений типа (4.8) останется неизменным.

Потенциал индифферентного, электропроводящего электрода, который обеспечивает электронное равновесие на фазовой границе при протекании **равновесной окислительно-восстановительной** реакции типа (1.25)



соответствует уравнению Петерса – Нернста:

$$E_{\text{Ox/R}} = E_{\text{Ox/R}}^0 + (RT/nF) \ln(a_{\text{Ox}} / a_{\text{R}}) = E_{\text{Ox/R}}^0 + b/n \ln(a_{\text{Ox}} / a_{\text{R}}). \quad (4.10)$$

Здесь  $\text{Ox}$  и  $\text{R}$  – окисленная и восстановленная формы частиц раствора;  $a_{\text{Ox}}$  и  $a_{\text{R}}$  – активности в растворе окислителя и восстановителя соответственно;  $n$  – число зарядов, участвующих в стадии разряда – ионизации;  $z$  и  $y \equiv (z - n)$  – заряд частицы окислителя и восстановителя;  $z$  и  $y$  могут иметь значения: +3, +1, 0, -1, -2 и т. п.

#### 4.1.2. Оксидный электрод

Это самая многочисленная разновидность электродов второго рода, поскольку при контакте с водой или водными растворами почти все твердые простые электропроводящие вещества (элементы) и соединения, в том числе полупроводники, покрываются слоем малорастворимых оксидов или гидроксидов. Исключение составляют лишь весьма активные щелочные, разлагающие воду, а также, по-видимому, золото, алмаз, оксиды и т. п., которые, наоборот, представляют собой индифферентные электропроводящие вещества.

Рассмотрим равновесные оксидные электроды более подробно. В этом случае электродная реакция обратима относительно  $\text{OH}^{-}$ -иона



или аниона  $\text{O}^{2-}$



и при  $n = z$  складывается из электрохимической реакции (4.1) и соответствующей химической равновесной реакции:

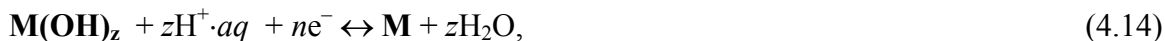


константы равновесия которых – произведения растворимости.

Учитывая ионное произведение воды:  $K_{\text{W}} = a_{\text{H}^{+}} \cdot a_{\text{OH}^{-}}$  и константу равновесия реакции:  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^{+} + \text{O}^{2-}$ :

$$K_{\text{O}^{2-}} = a_{\text{H}^{+}}^2 \cdot a_{\text{O}^{2-}}, \quad (4.13)$$

электродные реакции гидроксидного и оксидного электродов можно записать в виде обратимых относительно гидратированного протона  $\text{H}^{+} \cdot aq$ :



которым при  $z = n$  отвечают уравнения электродного потенциала (относительно СВЭ):

$$E_{\text{M}(\text{OH})_z} = E_{\text{M}(\text{OH})_z}^0 + b \lg a_{\text{H}^{+}} = E_{\text{M}(\text{OH})_z}^0 - bpH \quad (4.16)$$

$$E_{\text{MO}_{z/2}} = E_{\text{MO}_{z/2}}^0 + b \lg a_{\text{H}^{+}} = E_{\text{MO}_{z/2}}^0 - bpH, \quad (4.17)$$

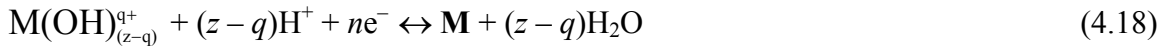
где  $pH = -\lg a_{\text{H}^{+}}$ , а стандартные электродные потенциалы включают константы:

$$E_{\text{M}(\text{OH})_z}^0 = E_{\text{M}}^0 + b/n \lg \text{PP}_{\text{M}(\text{OH})_z} - b \lg K_{\text{W}}, \quad (4.16a)$$

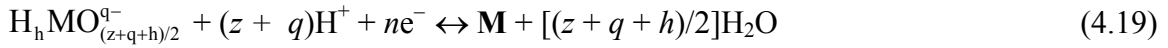
$$E_{\text{MO}_{z/2}}^0 = E_{\text{M}}^0 + b/n \lg \text{PP}_{\text{MO}_{z/2}} - b \lg K_{\text{O}^{2-}}. \quad (4.17a)$$

Далее вместо  $H^+aq$  мы будем писать  $H^+$ , имея в виду, что могут быть ионы  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , ...

Растворимость оксидов зависит от рН. Она может значительно возрастать у кислотного оксида в щелочной среде, у основного – в кислой, у аморфного – при низких и высоких рН. В связи с этим может изменяться электродная, потенциалопределяющая реакция и, следовательно, потенциал оксидного электрода. Так, суммарной равновесной электродной реакции ионов основного растворимого оксида (гидроксида), содержащих катион  $M^{z+}$ ,



или кислотного оксида



соответствует уравнение электродного потенциала:

$$E_{al} = E_{al}^0 + (b/n) \lg a_{al} + (q/n) \text{bpH} - \text{bpH}, \quad (4.20)$$

$$E_{ac} = E_{ac}^0 + (b/n) \lg a_{ac} - (q/n) \text{bpH} - \text{bpH}, \quad (4.21)$$

где  $a_{al}$  и  $a_{ac}$  – активность в растворе частиц основного (alkali) или кислотного (acid) оксида;  $q$  – заряд иона в растворе, содержащего катион  $M^{z+}$ ;  $h$  – число ионов  $H^+$  в составе аниона.

Стандартные потенциалы состоят из ряда констант:

$$E_{al}^0 = E_M^0 + (b/n) \lg K_{al,q} - [(z - q)/n] b \lg K_W, \quad (4.20a)$$

$$E_{ac}^0 = E_M^0 + (b/n) \lg (K_{ac,q} \cdot K_{ac,i}) - [(z + q + h)/2n] b \lg K_{O^{2-}}. \quad (4.21a)$$

Здесь  $E_M^0$  – по-прежнему стандартный потенциал электрохимической реакции (4.1).

$K_{al,q}$  – константа диссоциации гидроксид-иона основания с зарядом  $q^+$ :

$$K_{al,q} = a_{M^{z+}} a_{OH^-}^{z-q} / a_{al} = a_{M^{z+}} K_W^{z-q} / (a_{H^+}^{z-q} a_{al}) \quad (4.20b)$$

соответствующая равновесию:



$K_{ac,q}$  – константа диссоциации иона кислоты с зарядом  $q^-$ :

$$K_{ac,q} = a_{H^+}^h a_{MO_{(z+q+h)/2}^{(q+h)-}} / a_{ac} = a_{H^+}^h a_{M^{z+}} a_{O^{2-}}^{(z+q+h)/2} / K_{ac,i} a_{ac}. \quad (4.21b)$$

Эта константа соответствует равновесию диссоциации иона



и дальнейшей ионизации исходного аниона кислоты



с константой ионизации

$$K_{ac,i} = a_{M^{z+}} a_{O^{2-}}^{(z+q+h)/2} / a_{MO_{(z+q+h)/2}^{(q+h)-}}, \quad (4.21c)$$

где  $a_{O^{2-}} = K_{O^{2-}} / a_{H^+}^2$  (см. уравнение (4.13)).

Приведенные уравнения для равновесных оксидных электродов являются простейшими. Они справедливы, когда твердые оксиды (гидроксиды) – гомогенные стехиометрические соединения ( $z = n$  имеют целые значения), заряд катиона  $M^{z+}$  в твердой фазе и в растворе одинаков, электрохимическая реакция разряда-ионизации типа (4.1) – одностадийная. В них не показаны процессы гидратации, комплексообразования и т. п.

### 4.1.3. Нестехиометрические оксидные электроды [2-4]

В реальных системах электрод – водный раствор на поверхности электрода часто могут образовываться твердые слои различного состава: 1) гомогенные (однофазные) переменного (нестехиометрического) состава типа оксидов марганца  $\text{MnO}_2 \leftrightarrow \text{MnO}(\text{OH})$ ; 2) гетерогенные с последовательно расположенными фазами оксидов с возрастающей степенью окисления катиона  $\text{M}^{n+}$ ; 3) гетерогенные, представляющие конгломерат оксидных фаз разного состава, разных кристаллографических модификаций и т. п.

По К. Феттеру [3, 4], потенциал равновесного оксидного электрода, покрытого гомогенным оксидом  $\text{MO}_{n/2}$  (или  $\text{MO}_{n/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) с переменной степенью окисления  $n+$  катиона  $\text{M}^{n+}$  в оксиде ( $n = z \pm \Delta n$ ), которая не равна степени окисления  $z+$  этого катиона  $\text{M}^{z+}$  в растворе, можно выразить через энергию Гиббса  $\Delta G^0(n)$  реакции типа (4.15). Эта энергия и, следовательно, стандартный потенциал оксида  $E^0(\text{ox})$ , является функцией степени окисления и для анионного равновесия типа:  $(n/2)\text{O}^{2-}(\text{ox}) \leftrightarrow (n/2)\text{O}^{2-}(\text{el})$  ( $\text{el}$  – электролит) будет иметь вид:

$$E^0_{\text{ox}} = -(n/2F) [dG^0(n)/dn], \quad (4.22)$$

В случае двухфазного гетерогенного оксида типа  $\text{MO}_{n_1}/\text{MO}_{n_2}$ , т.е. для катионов  $\text{M}^{n_1+}$  и  $\text{M}^{n_2+}$ , дифференциальное выражение (4.22) для энергии Гиббса можно записать так:

$$E^0(\text{ox}) = -(1/2F) [n_1\Delta G^0(n_2) - n_2\Delta G^0(n_1)]/(n_2 - n_1) + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+}. \quad (4.23)$$

Для системы металл – его оксид – электролит электронная проводимость предполагается достаточно высокой, так что во всех фазах системы соблюдается равенство электрохимических потенциалов электронов. На границе раздела металл – его оксид устанавливается не только электронное равновесие, но и равновесие ионов металла  $\text{M}^{n+}$ . На границе оксид – электролит может устанавливаться или катионное равновесие с участием ионов металла  $\text{M}^{z+}$  и  $\text{M}^{(z+y)+}$  ( $y$  – целое число):



или анионное равновесие с участием ионов кислорода:



В последнем случае потенциал электрода включает потенциал кислородного электрода и при давлении  $\text{O}_2$  1 атм описывается уравнением:

$$E(\text{ox}) = -(1/2F)[d\Delta G^0(n)/dn] + E_{\text{O}_2} + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+}, \quad (4.26)$$

а для двухфазного гетерогенного оксида

$$E(\text{ox}) = -(1/2F) [\Delta G^0(n_2) - \Delta G^0(n_1)]/(n_2 - n_1) + E_{\text{O}_2} - b \text{ pH}. \quad (4.27)$$

Если устанавливается термодинамическое катионное равновесие только типа (4.24), а остальные равновесия на границе оксид – электролит подавлены, то потенциал электрода для реакции типа (4.15) выражается уравнением:

$$E(\text{ox}) = -(n/zF) [d\Delta G^0(n)/dn - \Delta G^0(n)/n] + E^0_M + (b/z) \lg a_{\text{M}^{z+}}, \quad (4.28)$$

а для двухфазного гетерогенного оксида

$$E(\text{ox}) = -(1/zF) [n_1\Delta G^0(n_2) - n_2\Delta G^0(n_1)]/(n_2 - n_1) + E^0_M + (b/z) \lg a_{\text{M}^{z+}}, \quad (4.29)$$

где  $\Delta G^0(n)$  – энергия Гиббса образования стехиометрического оксида.

Когда одновременно устанавливаются равновесия (4.24) и (4.25), то потенциал электрода по уравнениям (4.26) и (4.28) должен быть одинаков. Приравняв правые части последних, получим уравнение для вычисления степени окисления  $n^*$  катиона в оксиде для реакции типа (4.15):

$$-[(n^* - z/2)/zF] [d\Delta G^0(n^*)/dn] = \Delta G^0(n^*) + E^0_M + (b/z) \lg a_{\text{M}^{z+}} + E_{\text{O}_2} - b \text{ pH}. \quad (4.30)$$

Следовательно, степень окисления  $n^*$  для оксида, находящегося в равновесии с электролитом, должна однозначно определяться активностями ионов  $\text{H}^+$  (pH) и  $\text{M}^{z+}$ .

Если на границе оксид – электролит и на поверхности оксида устанавливаются равновесия (4.24a) и (4.24b) с катионами раствора разных зарядов  $z$  и  $z + y$ , т. е. устанавливается равновесная окислительно-восстановительная реакция



то потенциал электрода описывается уравнением Петерса – Нернста:

$$E(ox) = E_{M^{(z+y)+}/M^{z+}}^0 + (b/y) \lg(a_{M^{(z+y)+}} / a_{M^{z+}}), \quad (4.32)$$

где  $y$  в отличие от  $\Delta n$  – целое число.

Обобщение теоретических представлений и ряда экспериментальных данных по нестехиометрическим равновесным электродам приведено в [2].

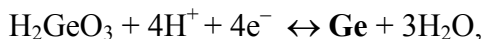
## 4.2. РАВНОВЕСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В водных растворах потенциал полупроводникового электрода обычно не является равновесным. Однако, используя термодинамические данные ( $\Delta G^0$ ), можно рассчитать по уравнению (4.4) стандартный электродный потенциал и составить уравнения электродного потенциала для различных равновесных реакций, возможных в системе полупроводник – вода. В качестве типичных примеров кратко рассмотрим такие уравнения равновесного потенциала для германия – элементного полупроводника и более подробно – для арсенида галлия – полупроводникового соединения. Подобные данные весьма полезны при анализе экспериментальных значений электродного потенциала.

### 4.2.1. Германий

Тщательное экспериментальное и теоретическое изучение электродного потенциала германия было проведено в 1959 г. Б. Ловречек и Дж. Бокрисом [5], а затем Дж. Карассо и М. Фактором [6]. Ими были рассчитаны и составлены уравнения электродного потенциала для системы германий – вода и построены диаграммы  $E$ , pH.

**Пример** расчета. При 298.15 K для равновесной реакции типа



$$\begin{array}{ccccccc} -707.1 & 0 & 0 & 0 & 3(-237.2) & \Delta G^0, \text{ кДж/моль}, \end{array}$$

изменение стандартной энергии Гиббса представляет разность сумм стандартных энергий Гиббса образования конечных (*fin* – final) продуктов реакции из простых веществ  $\Sigma \Delta G_{i,fin}^0$  (здесь  $H_2O$ ; **Ge** – простое вещество, его  $\Delta G^0 = 0$ ) и исходных (*int* – initial) продуктов  $\Sigma \Delta G_{i,int}^0$  (здесь  $H_2GeO_3$  и  $H^+$ , но  $\Delta G^0$  для  $H^+$  условно принимается равным нулю). То есть:

$$\Delta G^0 = \Sigma \Delta G_{i,fin}^0 - \Sigma \Delta G_{i,int}^0. \quad (4.33)$$

$$\Delta G^0 = (-711.6) - (-707.1) = -4.5 \text{ кДж/моль}.$$

По уравнению (4.4) получаем значение стандартного электродного потенциала относительно СВЭ:  $E^0 = -\Delta G^0/nF = -(-4.5)/(4 \cdot 96.485) = +0.012$  В. Затем, приняв активности воды и твердой фазы равными единице, составляем уравнение электродного потенциала (В):

$$E = E^0 - (b/n) \ln K = E^0 + (0.0592/4) \lg(a_{H^+}^4 a_{H_2GeO_3}) = 0.012 - 0.0592 \text{ pH} + 0.0148 \lg a_{H_2GeO_3}.$$

В таблице 4.1 из работ [5, 6] приведены 8 уравнений реакций и электродных потенциалов, рассчитанных по термодинамическим данным для равновесных реакций германия с водой. Они полезны при обсуждении экспериментальных данных.

В таблице 4.1 **жирный шрифт** обозначает твердое, *курсив* – газообразное состояние, индексы *brn* и *yel* – коричневую и желтую модификацию **GeO**, *hex* – гексагональную модификацию **GeO<sub>2</sub>**. Более полные данные работ [5, 6] по электродному потенциалу германия и диаграмма  $E$ , pH для системы германий – вода воспроизведены в [7].

## Уравнения равновесных реакций и электродного потенциала для системы Ge – вода

| № | Электрохимическая реакция  | Уравнение электродного потенциала, В                                      |
|---|--|---|
| 1 | $\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ge}$   | $E_1 = 0.247 + 0.0296 \lg a_{\text{Ge}^{2+}}$                             |
| 2 | $\text{GeO}_{\text{bm}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$    | $E_2 = 0.100 - 0.0592 \text{ pH}$   |
| 3 | $\text{GeO}_{\text{yel}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$   | $E_3 = 0,256 - 0.0592 \text{ pH}$   |
| 4 | $\text{GeO}_{2,\text{hex}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$ | $E_4 = -0,009 - 0.0592 \text{ pH}$  |
| 5 | $\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$   | $E_5 = 0.012 - 0.0592 \text{ pH} + 0.0148 \lg a_{\text{H}_2\text{GeO}_3}$ |
| 6 | $\text{HGeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$          | $E_6 = 0.141 - 0.0740 \text{ pH} + 0,0148 \lg a_{\text{HGeO}_3^-}$        |
| 7 | $\text{GeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$        | $E_7 = 0.328 - 0.0888 \text{ pH} + 0.0148 \lg a_{\text{GeO}_3^{2-}}$      |
| 8 | $\text{Ge} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{GeH}_4$                                   | $E_8 = -0.422 - 0.0592 \text{ pH} - 0.0148 \lg P_{\text{GeH}_4}$          |

Дополнительно отметим следующее. Во-первых, растворимость  $\text{GeO}_2$  и, следовательно, активность  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  в растворе при pH 0...12 составляет около 0.04 моль/л. Подставив это значение в уравнение  $E_5$ , получим его совпадение с  $E_4 = -0.009 - 0.0591 \text{ pH}$ .

Во-вторых, в соответствии с константами диссоциации  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ :  $K_1 = 2.8 \cdot 10^{-12}$  и  $K_2 = 1.9 \cdot 10^{-13}$  область преимущественного существования  $\text{GeO}_2$  в растворе простирается до pH 8.7, и до этого pH справедливо уравнение  $E_4$  или  $E_5$ . Для  $\text{HGeO}_3^-$  эта область лежит при pH 8.7...12.7, и верно уравнение  $E_6$ . В случае  $\text{GeO}_3^{2-}$  уравнение  $E_7$  действует при pH > 12.7.

В-третьих, стандартные потенциалы для реакций с участием германия (II) (уравнения  $E_2, E_3$ ) больше на 0.1...0.3 В (и это удивительно!), чем для реакций с участием германия (IV) (уравнения  $E_4, E_5$ ) и на 0.5...0.7 В, чем для гидрида германия (уравнение  $E_8$ ).

## 4.2.2. Арсенид галлия

Для 29 равновесных электродных реакций, вероятных в системе арсенид галлия – вода, уравнения электродного потенциала, рассчитанные по термодинамическим данным, и диаграмма  $E, \text{pH}$  приведены в работе [8]. В этих расчетах принято, что атомы галлия и мышьяка в арсениде галлия не имеют заряда, так как связь между ними близка к ковалентной. Однако, поскольку при взаимодействии с водой вероятность и степень окисления этих атомов весьма различны, были также взяты во внимание равновесные реакции с участием окисленных форм галлия и элементного мышьяка. Значения  $\Delta G^\circ$  и константы равновесия для воды и окисленных форм галлия и мышьяка взяты из [9,10], а для реакции



принято значение  $\Delta G^\circ = -17.4 \text{ ккал/моль} = -72.8 \text{ кДж/моль}$ , найденное из измерений ЭДС в расплаве и выраженное автором в ккал/г-атом:  $8.7 \pm 0.3$  [11].

В таблице 4.2 по данным [8] воспроизведены уравнения электродного потенциала для 24 реакций, реально возможных в системе арсенид галлия – вода, а в таблице 4.3 – 13 уравнений для химических равновесных реакций соединений галлия и мышьяка и области их преобладания в водном растворе [9, 10]. Температура 298.15 К.

Графически уравнения таблиц 4.2 и 4.3 приведены в виде диаграммы  $E, \text{pH}$  на рисунке 4.1 (диаграмма Пурбе [10]). Линии обозначены цифрами, соответствующими номерам в таблицах. Вертикальные линии 1' – 13', согласно таблице 4.3, определяют пределы областей преимущественного существования при тех или иных pH соединений галлия и мышьяка левой части уравнений реакций. Они ограничивают области pH, при которых справедливы уравнения 1-24. Активности растворенных форм приняты равными 1. В таблицах и на рисунке **жирный шрифт** обозначает твердое состояние, *курсив* – газообразное.

Таблица 4.2

Уравнения равновесных реакций и электродного потенциала; система GaAs – вода

| №  | Электрохимическая равновесная реакция  | Уравнение потенциала, мВ   |
|----|--|--|
| 1  | $\text{Ga}_2\text{O} + 2\text{As} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{GaAs} + \text{H}_2\text{O}$                   | $E_1 = 353 - 59.2 \text{ pH}$  |
| 2  | $\text{Ga}^{2+} + \text{As} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs}$   | $E_2 = -78 + 29.6 \lg a_{\text{Ga}^{2+}}$                              |
| 3  | $\text{Ga}^{3+} + \text{As} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs}$   | $E_3 = -278 + 19.7 \lg a_{\text{Ga}^{3+}}$                             |
| 4  | $\text{GaOH}^{2+} + \text{As} + \text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + \text{H}_2\text{O}$                         | $E_4 = -227 - 19.7 \text{ pH} + 19.7 \lg a_{\text{GaOH}^{2+}}$         |
| 5  | $\text{Ga}(\text{OH})_2^+ + \text{As} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 2\text{H}_2\text{O}$               | $E_5 = -164 - 39.4 \text{ pH} + 19.7 \lg a_{\text{Ga}(\text{OH})_2^+}$ |
| 6  | $\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{As} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 3\text{H}_2\text{O}$               | $E_6 = 137 - 78.9 \text{ pH} + 19.7 \lg a_{\text{H}_2\text{GaO}_3^-}$  |
| 7  | $\text{HGao}_3^{2-} + \text{As} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 3\text{H}_2\text{O}$                     | $E_7 = 339 - 98.6 \text{ pH} + 19.7 \lg a_{\text{HGao}_3^{2-}}$        |
| 8  | $\text{GaO}_3^{3-} + \text{As} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 3\text{H}_2\text{O}$                      | $E_8 = 571 - 118 \text{ pH} + 19.7 \lg a_{\text{GaO}_3^{3-}}$          |
| 9  | $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 3\text{H}_2\text{O}$                 | $E_9 = -167 - 59.2 \text{ pH}$   |
| 10 | $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{As} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{GaAs} + 3\text{H}_2\text{O}$                | $E_{10} = -234 - 59.2 \text{ pH}$                                      |
| 11 | $\text{Ga}^{3+} + \text{AsO}^+ + 2\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + \text{H}_2\text{O}$                       | $E_{11} = -12 - 19.7 \text{ pH} + 9.86 \lg K$                          |
| 12 | $\text{Ga}^{3+} + \text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 2\text{H}_2\text{O}$                     | $E_{12} = -15 - 29.6 \text{ pH} + 9.86 \lg K$                          |
| 13 | $\text{GaOH}^{2+} + \text{HAsO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 3\text{H}_2\text{O}$                   | $E_{13} = 10 - 39.4 \text{ pH} + 9.86 \lg K$                           |
| 14 | $\text{Ga}(\text{OH})_2^+ + \text{HAsO}_2 + 5\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 4\text{H}_2\text{O}$           | $E_{14} = 42 - 49.3 \text{ pH} + 9.86 \lg K$                           |
| 15 | $\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{HAsO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 5\text{H}_2\text{O}$           | $E_{15} = 192 - 69.0 \text{ pH} + 9.86 \lg K$                          |
| 16 | $\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{AsO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 5\text{H}_2\text{O}$          | $E_{16} = 283 - 78.9 \text{ pH} + 9.86 \lg K$                          |
| 17 | $\text{HGao}_3^{2-} + \text{AsO}_2^- + 9\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 5\text{H}_2\text{O}$                | $E_{17} = 384 - 88.8 \text{ pH} + 9.86 \lg K$                          |
| 18 | $\text{GaO}_3^{3-} + \text{AsO}_2^- + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 5\text{H}_2\text{O}$                | $E_{18} = 500 - 98.6 \text{ pH} + 9.86 \lg K$                          |
| 19 | $2\text{Ga}^{3+} + \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 12\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{GaAs} + 3\text{H}_2\text{O}$          | $E_{19} = -22 - 29.6 \text{ pH} + 19.7 \lg (a_{\text{Ga}^{3+}})^2$     |
| 20 | $2\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{GaAs} + 9\text{H}_2\text{O}$ | $E_{20} = 34 - 59.2 \text{ pH}$  |
| 21 | $\text{Ga}(\text{OH})_3 + \text{AsO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{GaAs} + 5\text{H}_2\text{O}$            | $E_{21} = 131 - 69.0 \text{ pH} + 19.7 \lg a_{\text{AsO}_2^-}$         |
| 22 | $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{GaAs} + 6\text{H}_2\text{O}$   | $E_{22} = 000 - 59.2 \text{ pH}$                                       |
| 23 | $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{AsO}_2^- + 14\text{H}^+ + 12\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{GaAs} + 7\text{H}_2\text{O}$         | $E_{23} = 98 - 69.0 \text{ pH} + 19.7 \lg (a_{\text{AsO}_2^-})^2$      |
| 24 | $\text{GaAs} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ga} + \text{AsH}_3$   | $E_{24} = -859 - 59.2 \text{ pH} - 19.7 \lg P_{\text{AsH}_3}$          |

Примечание: K – константа равновесия, равная произведению активностей растворимых форм продуктов окисления арсенида галлия (реакции 11-18).

Таблица 4.3

Химические равновесия соединений галлия и мышьяка в воде и их константы

| №   | Химическое равновесие  | $\text{pK} = -\lg K$ | Область преобладания, pH |
|-----|--|----------------------|--------------------------|
| 1'  | $\text{AsO}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + \text{H}^+$                         | -0.34                | До -0.34                 |
| 2'  | $\text{HAsO}_2 \leftrightarrow \text{AsO}_2^- + \text{H}^+$  | 9.21                 | -0.34...9.21             |
| 3'  | $\text{Ga}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{GaOH}^{2+} + \text{H}^+$                    | 2.56                 | До 2.56                  |
| 4'  | $\text{GaOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ga}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$          | 3.20                 | 2.56...3.20              |
| 5'  | $\text{Ga}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{GaO}_3^- + 2\text{H}^+$ | 15.25                | 3.20...7.62              |
| 6'  | $\text{H}_2\text{GaO}_3^- \leftrightarrow \text{HGao}_3^{2-} + \text{H}^+$                             | 10.27                | 7.62...10.27             |
| 7'  | $\text{HGao}_3^{2-} \leftrightarrow \text{GaO}_3^{3-} + \text{H}^+$                                    | 11.74                | 10.27...11.74            |
| 8'  | $2\text{AsO}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+$               | -1.02                | До -1.02                 |
| 9'  | $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{AsO}_2^- + 2\text{H}^+$             | 9.89                 | -1.02...9.89             |
| 10' | $2\text{Ga}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$            | 0.74                 | До 0.74                  |
| 11' | $\text{Ga}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$            | 1.87                 | До 1.87                  |
| 12' | $\text{Ga}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{GaO}_3^{3-} + 3\text{H}^+$                               | 37.44                | 1.87...12.5              |
| 13' | $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{GaO}_3^{3-} + 6\text{H}^+$         | 40.81                | 0.74...13.6              |



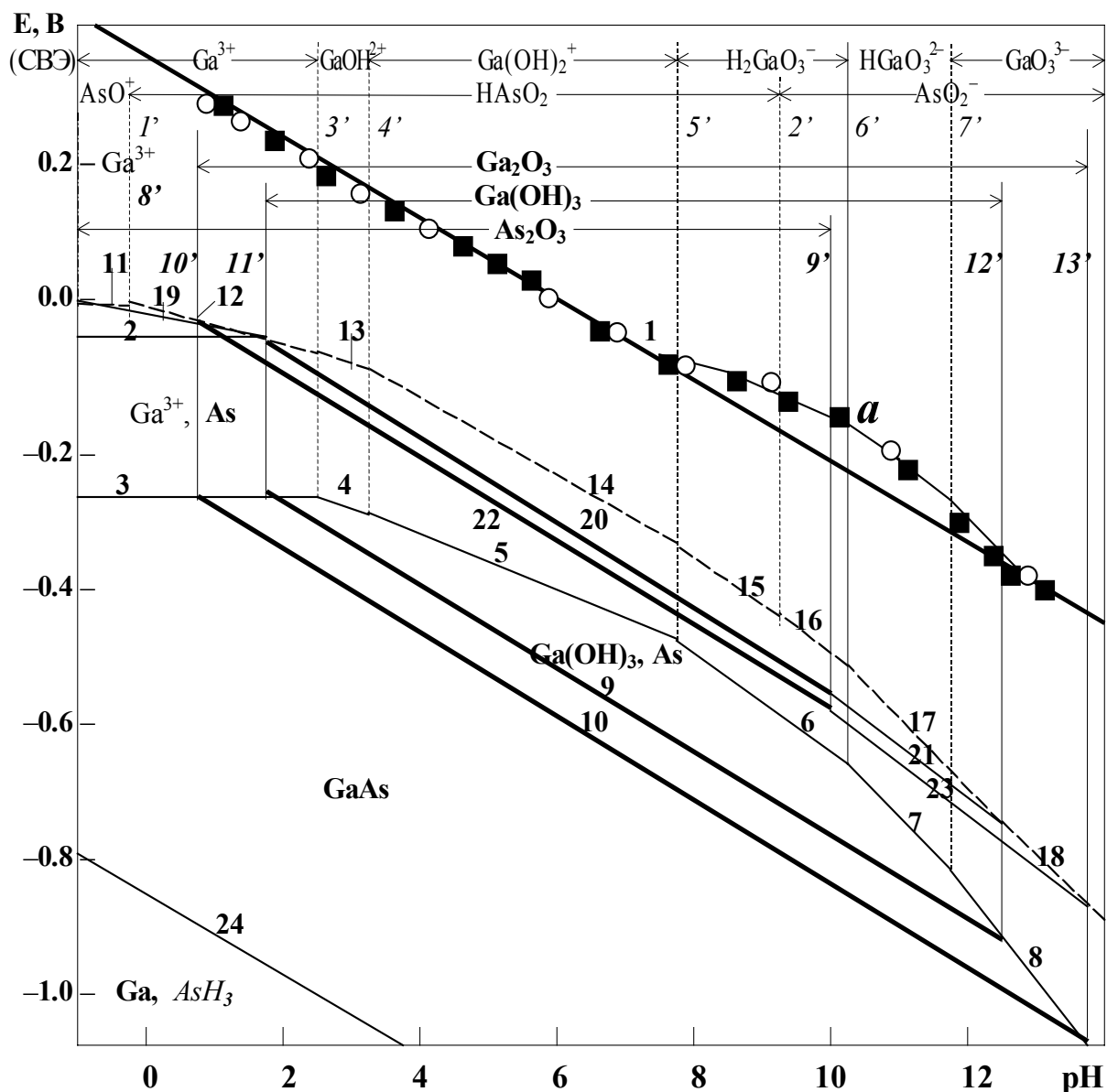


Рис. 4.1. Диаграмма  $E$ , pH для равновесной системы арсенид галлия – вода. 25°C.

- — — — — две твёрдые окисленные формы (реакции 1, 9, 10, 20, 22).
- — — — — одна твёрдая окисленная форма (реакции 2 - 8, 19, 21, 23).
- - - - - растворимые окисленные формы (реакции 11 - 18).

Вертикальные линии (и стрелки) обозначают пределы областей преобладания твёрдых (сплошные линии) и растворимых (пунктир) окисленных форм арсенида галлия;  
**a** – экспериментальная зависимость электродного потенциала GaAs от pH раствора.

Диаграмма  $E$ , pH наглядно демонстрирует, что область pH и потенциалов, ограниченная линиями 3, 10, 8, 24, в которой арсенид галлия должен быть термодинамически устойчив, находится за нижней границей устойчивости воды (последняя случайно совпадает при pH 1...10 с линией 22). Это означает, что в водных растворах арсенид галлия должен быть термодинамически неустойчив и разлагать воду с выделением водорода. Однако при pH 2...12 в растворах, не содержащих существенных концентраций сильных окислителей и комплексообразователей, арсенид галлия должен быть устойчив вследствие формирования на его поверхности пленки малорастворимых соединений, в частности, оксида  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Растворимость последнего при pH 2...12 не превышает  $10^{-4}$  моль/л. Образование гидратированного оксида галлия  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  будет уменьшать область пассивности арсенида галлия до pH 4...11. Вне области pH 2...12 должна наблюдаться коррозия арсенида галлия, скорость которой при pH меньше 1 будет определяться скоростью растворения  $\text{As}_2\text{O}_3$ , а при pH больше 12 – скоро-

стью растворения  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . При всех значениях pH в области потенциалов между линиями 19-23 и 3, 10, 8 коррозия арсенида галлия должна отсутствовать, если на его поверхности будет образовываться компактный слой, содержащий нерастворимый и термодинамически устойчивый при этих потенциалах элементный мышьяк.

Согласно диаграмме значительная коррозия арсенида галлия и его поверхность, **свободная** от оксидов, возможны в сильно кислой среде при  $\text{pH} < -1$  и в щелочной среде при  $\text{pH} > 13$ .

Как и у германия, при одинаковых pH электродный потенциал GaAs для реакции 1 с участием низшего оксида  $\text{Ga}_2\text{O}$  и элементного мышьяка больше на 0.25...0.36 В, чем для реакций 11-23 с участием галлия (III) и мышьяка (III), и на 0.35...0.6 В, чем для реакций 3-10 с участием Ga (III) и As (0), и на 1.2 В, чем для реакции 24 с участием Ga (0) и  $\text{AsH}_3$ .

#### 4.2.3. Другие полупроводники $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$

Расчеты электродных потенциалов, подобные вышеприведенным, и построение диаграмм  $E$ , pH выполнены нами для равновесных систем с водой других соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ : фосфида и антимонида галлия, фосфида, арсенида и антимонида индия [12-16]. В расположении линий, как функции pH и потенциалов, есть заметные различия для реакций с участием соответствующих форм окисления атомов того или иного полупроводника  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Однако в общих чертах их диаграммы аналогичны диаграмме  $E$ , pH для арсенида галлия. Наибольшие значения электродного потенциала у этих полупроводников также характерны для равновесной реакции типа *a* с участием твердых оксидов галлия (I) или индия (II) и элементного **B (0)** (фосфор, мышьяк, сурьма), для  $\text{GaSb} - \text{Sb}_2\text{O}_3$ . Это видно из таблицы 4.4, в которой сопоставлены значения стандартных электродных потенциалов полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  для реакций типа *a*, *b*, *c* (указаны формы окисления полупроводника). Наименьшим значениям  $E^\circ$  отвечают реакции типа *c* с участием твердого элементного **A (0)** и газообразного гидроксида элемента В, а средним значениям  $E^\circ$  – реакции типа *b*, включающие соединения трехвалентных элементов А и В. Значения ширины запрещенной зоны в таблице 4.4 приведены для 300 К.

**Таблица 4.4**

**Стандартные электродные потенциалы полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  для реакций *a*, *b*, *c***

| Полупроводник | $\Delta E_g$ , эВ | Продукты реакции полупроводника и стандартный потенциал |                |  |                |                            |                | Литература |
|---------------|-------------------|---|----------------|--|----------------|----------------------------|----------------|------------|
|               |                   | Реакция <i>a</i>  | $E^\circ$ , мВ | Реакция <i>b</i>                                   | $E^\circ$ , мВ | Реакция <i>c</i>           | $E^\circ$ , мВ |            |
| <b>GaP</b>    | 2.25              | $\text{Ga}_2\text{O}$ , 2P                              | 615            | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $2\text{H}_3\text{PO}_3$ | -324           | <b>Ga</b> , $\text{PH}_3$  | -427           | [13]       |
| <b>GaAs</b>   | 1.42              | $\text{Ga}_2\text{O}$ , 2As                             | 354            | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$  | 0,00           | <b>Ga</b> , $\text{AsH}_3$ | -859           | [ 8 ]      |
| <b>GaSb</b>   | 0.72              | $\text{Ga}_2\text{O}$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$         | 166            | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$  | - 65           | <b>Ga</b> , $\text{SbH}_3$ | -643           | [12]       |
| <b>InP</b>    | 1.35              | $\text{In}(\text{OH})_2$ , P                            | 503            | $\text{In}_2\text{O}_3$ , $2\text{H}_3\text{PO}_3$ | -234           | <b>In</b> , $\text{PH}_3$  | -342           | [16]       |
| <b>InAs</b>   | 0.36              | $\text{In}(\text{OH})_2$ , As                           | 370            | $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{As}_2\text{O}_3$  | 97             | <b>In</b> , $\text{AsH}_3$ | -776           | [15]       |
| <b>InSb</b>   | 0.17              | $\text{In}(\text{OH})_2$ , Sb                           | 252            | $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$  | 17             | <b>In</b> , $\text{SbH}_3$ | -423           | [14]       |

### 4.3. СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ТЕОРИЯ)

#### 4.3.1. Общие понятия [1, 2]

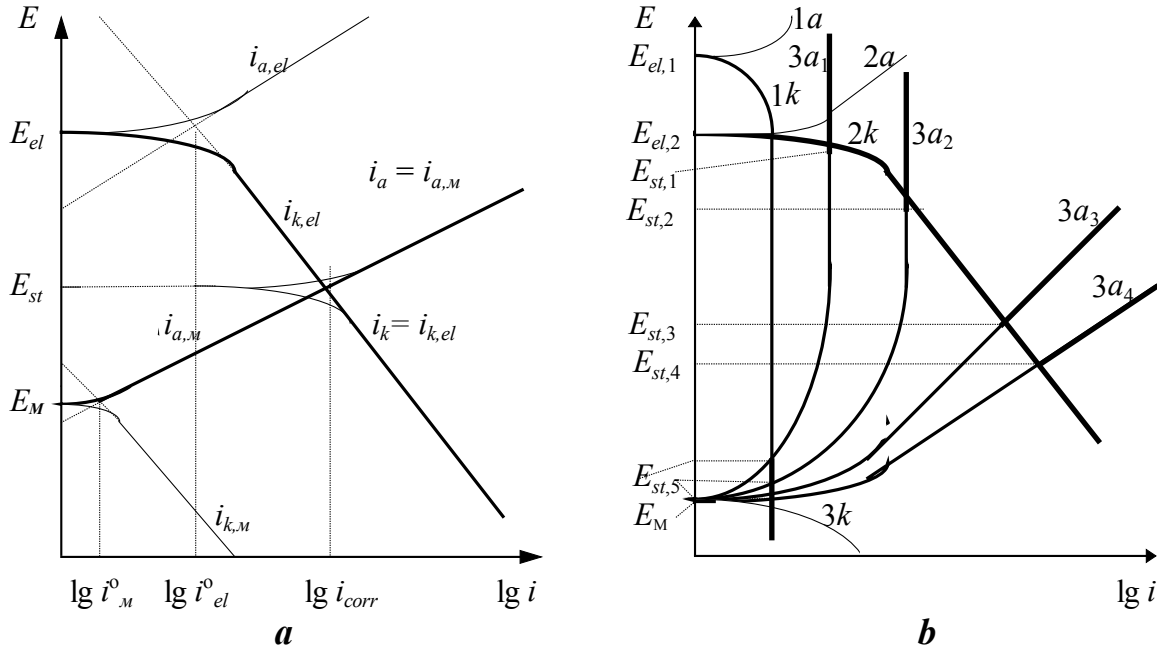
В самом широком смысле **стационарный потенциал** – это неизменное во времени значение потенциала электрода в условиях его поляризации внешним током или без нее.

**Стационарный потенциал** обесточенного электрода – это практически постоянное во времени значение его потенциала, устанавливающееся в отсутствии внешнего тока при протекании на электроде одновременно двух и более электрохимических реакций. При этом соблюдается равенство по зарядам, переносимым через границу электрод – электролит, т. е. равенство сумм парциальных анодных  $i_{a,i}$  и катодных плотностей тока  $i_{k,i}$ :

$$\sum i_{a,i} = \sum |i_{k,i}| = i^0, \quad (4.35)$$

но отсутствует материальный баланс по частицам, участвующих в параллельных (сопряжённых) электродных реакциях. Обычно материал электрода корродирует, т. е. окисляется и растворяется, а окислители раствора – растворенный кислород, ионы водорода и другие – восстанавливаются. Ниже рассматривается стационарный потенциал обесточенного электрода.

На рисунке 4.2 в соответствии с представлениями А.Н. Фрумкина (1932), Д. Вагнера и В. Трауда (1938) показано установление стационарного потенциала  $E_{st}$  в виде одного (а) и нескольких вариантов (б) взаимосвязи анодных и катодных поляризационных кривых для реакций с участием частиц материала электрода  $i_M$  и частиц электролита  $i_{el}$  при  $E_{el} > E_M$ .



**Рис. 4.2. Схемы установления стационарного потенциала при коррозии электрода**

Как видно из рисунка 4.2, а, при протекании двух сопряженных реакций стационарный потенциал  $E_{st}$  отличается от равновесного на некоторое значение поляризации:

$$E_{st} = E_M + \Delta E_{a,M} = E_{el} + (-\Delta E_{k,el}) = (E_M + \Delta E_{a,M} + E_{el} - \Delta E_{k,el})/2, \quad (4.36)$$

где  $\Delta E_{a,M}$  и  $\Delta E_{k,el}$  – в общем случае это электродная поляризация, т. е. отклонение потенциала обесточенного электрода, соответственно, от равновесного потенциала  $E_M$  для обратимой электродной реакции с участием только частиц материала электрода и от равновесного потенциала  $E_{el}$  – для реакций с участием только частиц раствора. При небольших плотностях тока она часто представляет собой электрохимическое перенапряжение, подчиняющееся уравнению Тафеля, иногда – диффузионное. Последнее характерно, например, для катодного восстановления растворенного в воде кислорода воздуха (рис. 4.2, б, кривая 1к) и анодного растворения малолегированного полупроводника  $n$ -типа, такого как германий (кривые 3а<sub>1</sub>, 3а<sub>2</sub>). Электрохимическое перенапряжение присуще катодному восстановлению  $H^+$ -ионов (кривая 2к), анодному растворению металлов, полупроводников  $p$ -типа (кривая 3а<sub>4</sub>) и достаточно легированного  $n$ -типа (кривая 3а<sub>3</sub>).

Стационарный потенциал обесточенного электрода – более широкое явление, чем равновесный потенциал, который является его частным случаем. По степени отклонения от равновесия, по значению коррозионного тока  $i_{corr}$  стационарные электродные потенциалы полезно разделить на следующие 3 группы (рис. 4.3).

**1. Смешанный равновесный потенциал  $E_{mix}$ .** Токи коррозии малы,  $i_{corr} \leq 1 \text{ мкА/см}^2$ :

$$i_{corr} = i_{a,M} - i_{k,M} = i_{a,M} - i^0_M; \quad i_{corr} \leq i^0_M; \quad \sum i_{a,i} \approx \sum |i_{k,i}| \approx i^0_M, \quad (4.37)$$

где  $i^0_M$  – ток обмена с участием частиц материала электрода;  $i_{a,i}$  и  $i_{k,i}$  – анодный и катодный ток  $i$ -того компонента (рис. 4.3, а).

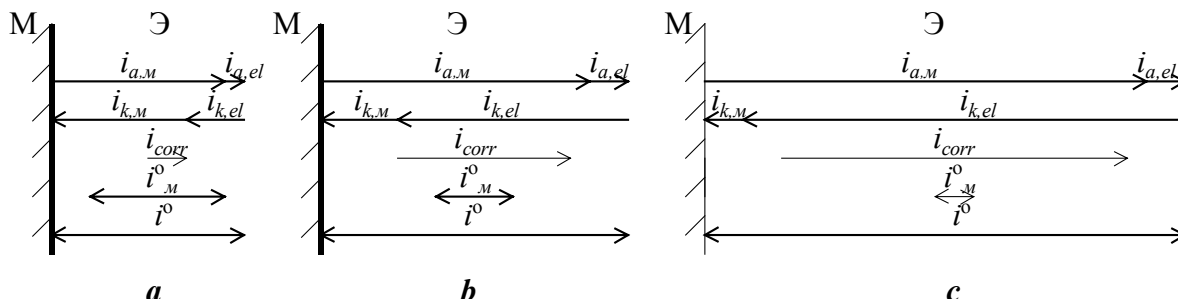
**2. Стационарный потенциал**  $E_{st}$ .  $i_{corr} \approx 0.001 \dots 1 \text{ мА/см}^2$  (рис. 4.3, b):

$$i_{corr} > i_{M}^0; \quad i_{M}^0 \leq i_{el}^0 < i^0, \quad (4.38)$$

где  $i_{el}^0$  – ток обмена с участием частиц электролита (окислителя).

**3. Коррозионный потенциал**  $E_{corr}$ . Токи коррозии велики,  $i_{corr} > 1 \text{ мА/см}^2$  (рис. 4.3, c):

$$i_{corr} = i_{k,el} = i_{a,M} \gg i_{M}^0. \quad (4.39)$$



**Рис. 4.3. Соотношения парциальных токов при установлении смешанного (a), стационарного (b) и коррозионного (c) потенциала.  $i^0$  – суммарная плотность тока обмена**

#### 4.3.2. Смешанный электродный потенциал

Этот потенциал  $E_{mix}$  близок к равновесному потенциалу и устанавливается, когда или значительно преобладает ток обмена одной обратимой электродной реакции  $i$ -того компонента  $i_i^0 \approx i^0$ , или одновременно протекают две и более равновесных реакции с  $i_{a,i}^0 \approx |i_{k,i}^0|$ .

Например: 1)  $E_{st,1} \approx E_{el,2}$  (рис. 4.2, b; реакции, соответствующие кривым 2k и 3a<sub>1</sub>), поскольку весьма велико перенапряжение анодной реакции, например, для полупроводника *n*-типа; 2)  $E_{st,5} = E_{mix} \approx E_M$  (рис. 4.2, b; кривые 1k и 3a), так как велико диффузионное перенапряжение при катодном восстановлении частиц раствора из-за их малой концентрации (например, растворенного кислорода). Пример полиоксидного электрода, близкого к равновесному, когда  $\Sigma i_{a,i} \approx \Sigma |i_{k,i}|$ , рассматривается ниже.

Смешанный потенциал должен наблюдаться в водных или иных растворах, не содержащих специально введенных окислителей, растворенный кислород из которых удаляется, например, пропусканием чистого инертного газа. Это – **безокислительные** (или неокислительные) **растворы**. В них скорость коррозии полупроводников – твердых веществ с ковалентной связью – обычно определяется реакцией восстановления кислорода и должна быть минимальна, а электродный потенциал должен быть близок к равновесному.

#### 4.3.3. Стационарный электродный потенциал

Такой потенциал  $E_{st}$  обычен для большинства металлических и полупроводниковых электродов в кислой среде и в водных растворах, содержащих окислители, но где скорость коррозии электрода невелика или из-за невысокой концентрации энергичного окислителя, или из-за малой скорости растворения продуктов окисления электрода. Это **окислительные среды**. В них установление стационарного потенциала электрода сильно зависит от соотношения скорости его коррозии и тока обмена электродных реакций с его участием.

В кислой среде скорость коррозии электрода может определяться скоростью его анодного окисления  $i_{a,M}$  и сопряженной катодной реакции  $i_{k,H}$ , например, разряда ионов водорода:  $H^+ + e^- = 1/2 H_2$ . В этом случае, если кроме стадий разряда – ионизации нет диффузионных и других ограничений, а  $i_{a,M} \gg i_{k,M} = i_{M}^0$  и  $i_{k,H} \gg i_{a,H} = i_{H}^0$ , то в стационарных условиях коррозионный ток будет равен парциальному току анодного окисления  $i_{a,M}$  материала электрода и току катодного восстановления  $i_{k,H}$  ионов  $H^+$ :

$$i_{corr} = i_{a,M} = |i_{k,H}| = i_{M}^0 \exp[\alpha n(E_{st} - E_M)F/RT] = i_{H}^0 \exp[-\beta(E_{st} - E_H)F/RT], \quad (4.40)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – соответственно коэффициенты переноса реакции растворения электрода и выделения водорода;  $E_{st} - E_M$ , и  $E_{st} - E_H$  – соответственно анодное перенапряжение при растворении электрода и катодное перенапряжение выделения водорода;  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимической стадии, контролирующей процесс анодного растворения металла или полупроводника. Логарифмируя равенство (4.40) и решая его относительно стационарного потенциала  $E_{st}$ , получим:

$$E_{st} = [1/(\alpha n + \beta)] [b \lg (i^0_H / i^0_M) + \alpha n E_M + \beta E_H], \quad (4.41)$$

где  $E_M$  и  $E_H$  – равновесные потенциалы металлического и водородного электродов, а  $b = 2.3 RT/F$ . При  $\alpha = \beta = 0,5$  уравнение (4.41) упрощается до

$$E_{st} = [2/(n+1)] [b \lg (i^0_H / i^0_M) + 0,5(nE_M + E_H)], \quad (4.42)$$

а при  $n = 1$ , что справедливо при небольших перенапряжениях,

$$E_{st} = b \lg (i^0_H / i^0_M) + 0,5(E_M + E_H). \quad (4.43)$$

Более общие уравнения стационарного потенциала при одновременном протекании  $x$  электродных процессов в растворе приведены, например, в [17].

#### 4.3.4. Коррозионный электродный потенциал

Он наблюдается при контакте электрода с агрессивными растворами (травителями), которые содержат высокие концентрации энергичных окислителей (азотная кислота, перекись водорода, бихромат-ион и т. п.) и, что немаловажно, – хорошие растворители продуктов окисления материала электрода, так как именно химическая стадия растворения продуктов окисления часто приводит к пассивации электрода и значительному снижению скорости его окисления. Скорость коррозии в этих средах значительно превышает ток обмена электродных реакций с участием материала полупроводника, т. е.  $i_{a,m} \gg i_{k,m}$  или  $i_{a,m} \gg i^0_M$ . У электродов из малолегированного полупроводника  $n$ -типа скорость коррозии и, следовательно, коррозионный потенциал должны сильно зависеть от уровня генерации (инжекции) неосновных носителей (пазонов) при восстановлении окислителя с участием валентных электронов полупроводника. При высоком уровне их генерации наклон анодной кривой, например,  $3a_1$  (рис. 4.3, б) может уменьшиться и совпасть с кривой  $3a_4$  для  $p$ -типа.

#### 4.4. ПОТЕНЦИАЛ ПОЛИОКСИДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Как уже отмечалось, почти все твердые простые электронопроводящие вещества и их соединения при контакте с водой покрываются слоем оксидов и гидроксидов, малорастворимых в широком диапазоне рН. Образуется электрод второго рода, часто содержащий несколько различных оксидов материала электрода. Термодинамическая теория потенциала электрода, покрытого слоем оксида, нестехиометрического состава, детально рассмотрена К. Феттером [2-4]. В работе [18] приведены зависимости энергии Гиббса  $\Delta G^0$  и электродного потенциала  $E^0$  оксидов от количества кислорода в поверхностных оксидах ряда металлов. В этих публикациях принимается, что потенциал оксидного электрода определяет лишь *одна* равновесная, *последовательно* протекающая электрохимическая реакция.

Ниже получено уравнение смешанного потенциала *полиоксидного* электрода, т. е. электрода покрытого тонким слоем, состоящим из его *нескольких* собственных, стехиометрических оксидов, участвующих в *нескольких параллельных* электрохимических реакциях [19]. Ранее возможность реализации смешанного потенциала для  $x$  параллельных окислительно-восстановительных реакций в растворе описана Д. Греем и А. Кахиллой [17].

Представленная на рисунке 4.4 схема типична для электрода второго рода. На границе  $1|2a(2b)$  оксида с электродом равновесие (ток обмена) преимущественно обеспечивается катионами материала электрода, точнее, электронами, переход которых, как более подвижных, изменяет границу раздела при неподвижных катионах. На границе  $2d|3$  оксида с электролитом

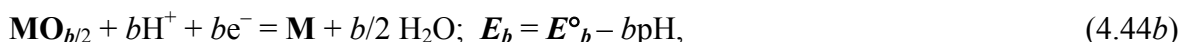
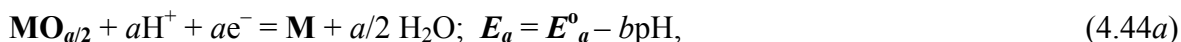
преобладает равновесие (ток обмена) с участием частиц электролита ( $\text{OH}^-/\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), из-за малой концентрации в растворе ионов металла, обусловленной малой растворимостью оксидов. Когда на границе  $2d/3$  равновесие обеспечивается ионами металла (при хорошей растворимости оксидов), то это будет электрод первого рода, а если электронами, то потенциал электрода будет определяться окислительно-восстановительным потенциалом частиц раствора.

| Электрод  | О к с и д н ы й с л о й |  |        | Электродит | В и д равновесия |
|---|-------------------------|--|--------|------------|------------------|
|   | Внутр.                  | О с н о в н о й  | Наруж. |            |                  |
| 1   | 2a                      | 2b   | 2c     | 2d         | 3                |
| $\text{M} \leftarrow \rightarrow \text{M}^+ \leftarrow \rightarrow \text{M}^+ \leftarrow \dots \rightarrow \text{M}^+ \leftarrow \rightarrow \text{M}^+ \leftarrow \dots \rightarrow \text{M}^+$                |                         |  |        |            | Катионное        |
| $\text{M} \leftarrow \rightarrow \text{M}^{2+} \leftarrow \rightarrow \text{M}^{2+} \leftarrow \dots \rightarrow \text{M}^{2+} \leftarrow \rightarrow \text{M}^{2+} \leftarrow \dots \rightarrow \text{M}^{2+}$ |                         |  |        |            | Катионное        |
| ...   | ...                     | ...  | ...    | ...        | Катионное        |
| $\text{M} \leftarrow \dots \rightarrow \text{M}^{n+} \leftarrow \dots \rightarrow \text{M}^{n+} \leftarrow \dots \rightarrow \text{M}^{n+} \leftarrow \dots \rightarrow \text{M}^{n+}$                          |                         |  |        |            | Катионное        |
|   |                         | $\text{OH}^- \leftarrow \dots \rightarrow \text{OH}^- \leftarrow \dots \rightarrow \text{OH}^- \leftarrow \dots \rightarrow \text{OH}^-$         |        |            | Анионное         |
|   |                         | $\text{O}^{2-} \leftarrow \dots \rightarrow \text{O}^{2-} \leftarrow \dots \rightarrow \text{O}^{2-} \leftarrow \dots \rightarrow \text{O}^{2-}$ |        |            | Анионное         |
| $\text{e}^- \leftarrow \rightarrow \text{e}^- \leftarrow \rightarrow \text{e}^- \leftarrow \dots \rightarrow \text{e}^- \leftarrow \dots \rightarrow \text{e}^-$  |                         |  |        |            | Электронное      |

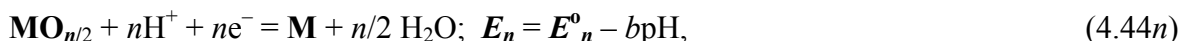
**Рис. 4.4. Схема электрода, покрытого слоем собственных оксидов, находящихся в равновесии: катионном и электронном – с электродом, анионном – с электролитом.**

Линии условно обозначают долю равновесия (тока обмена):  $\leftarrow \rightarrow \geq 0.9$ ;  $\leftarrow \rightarrow 0.01 \dots 0.1$ ;  $\leftarrow \dots \rightarrow \leq 0.01$ .

Итак, пусть электрод **М** покрыт слоем собственных малорастворимых оксидов:  $\text{MO}_{a/2}$ ,  $\text{MO}_{b/2}$ , ...  $\text{MO}_{n/2}$  с зарядами катионов:  $\text{M}^{a+}$ ,  $\text{M}^{b+}$ , ...  $\text{M}^{n+}$  (**полиоксидный** электрод). Равновесным электрохимическим реакциям с участием этих оксидов соответствуют уравнения потенциала второго рода:



• • • • •



где  $E_i^0$  – стандартный потенциал  $i$ -того оксида с катионом  $\text{M}^{i+}$ , а в  $b\text{pH}$  множитель  $b = 2.3 \text{ RT/F}$ . **Жирный шрифт** – твёрдые фазы и потенциалы для их реакций.

Если имеется система из  $n$  равновесных парциальных реакций с участием оксидов электрода, т. е. когда для каждого оксида анодный и катодный токи равны по абсолютной величине  $i_{a,i}^0 = |i_{k,i}^0|$ , то смешанный потенциал электрода  $E_{\text{mix}}$ , покрытого малорастворимыми оксидами, будет представлять сумму парциальных электродных потенциалов оксидов:

$$E_{\text{mix}} = f_a E_a + f_b E_b + \dots + f_n E_n = \sum f_i E_i = E_{\text{mix}}^0 - b\text{pH}, \quad (4.45)$$

где  $f_i$  – относительный вклад (доля) парциальной потенциалоопределяющей электрохимической реакции с участием  $i$ -того твердого оксида в суммарную реакцию и в смешанный потенциал, причём:  $f_a + f_b + \dots + f_n = \sum f_i = 1$ , а стандартный потенциал полиоксидного электрода  $E_{\text{mix}}^0$  равен сумме:

$$E_{\text{mix}}^0 = f_a E_a^0 + f_b E_b^0 + \dots + f_n E_n^0 = \sum f_i E_i^0. \quad (4.46)$$

В зависимости от pH растворимость оксидов может возрастать, и электродная реакция с участием  $i$ -того оксида может изменяться с реакции типа (4.15) или (4.44) на реакцию типа (4.18) или (4.19) и наоборот. Учитывая это, общий смешанный потенциал полиоксидного электрода согласно уравнениям (4.45), (4.20) и (4.21) можно представить в виде следующего термодинамического уравнения:

$$\begin{aligned}
E_{mix} &= f(f_a E_a + f_b E_b + \dots + f_n E_n) + f(f_a E_a + f_b E_b + \dots + f_n E_n) = \\
&= f \sum f_i E_i^0 + f \sum f_i [E_i^0 + (b/i) \lg a_i \pm (q/i) b p H] - (f + f) b p H. \\
E_{mix} &= f E_{mix}^0 + f E_{mix}^0 + f \sum f_i [(b/i) \lg a_i \pm (q/i) b p H] - b p H,
\end{aligned} \tag{4.47}$$

где жирным шрифтом выделены значения для твёрдофазных оксидов, участвующих в реакции типа (4.44);  $f$  и  $f$  – суммарные доли участия соответственно твёрдых оксидов и их растворимых форм в общем электродном процессе,  $(f + f) = 1$ ; знак (+) перед слагаемым  $(q/i) b p H$  справедлив для реакции типа (4.18), а знак (–) – для реакции типа (4.19).

Доля электродных реакций  $f_{ii}$  отдельного  $i$ -того катиона  $M^{i+}$  в суммарной реакции с участием данной модификации оксида и его растворимых форм определяется долей их парциального тока обмена  $i_{ii}^0$  в общем токе обмена  $i^0$ :

$$f_{ii} = f_i + f_i = i_{ii}^0 / i^0 + i_{ii}^0 / i^0 = i_{ii}^0 / i^0, \tag{4.48}$$

где  $i_{ii}^0$  и  $i_{ii}^0$  – парциальный ток обмена с участием катиона  $M^{i+}$  соответственно в реакции типа (4.44) и (4.18) или (4.19). Он зависит от концентрации (относительного содержания) соединений катиона  $M^{i+}$  в оксидном слое или растворе, а также от константы равновесия электродной реакции, высоты активационного барьера стадии разряда – ионизации, заряда катиона, а при диффузионных ограничениях – от скорости диффузии частиц, участвующих в электродной реакции с катионом  $M^{i+}$ .

Используя выражение (4.48), термодинамическое уравнение (4.47) можно записать в форме, включающей кинетические параметры:

$$E_{mix} = \sum (i_{ii}^0 / i^0) E_{mix}^0 + \sum (i_{ii}^0 / i^0) E_{mix}^0 + \sum (i_{ii}^0 / i^0) [(b/i) \lg a_i \pm (q/i) b p H] - b p H. \tag{4.49}$$

Уравнение (4.47) и его аналог (4.49) представляют в общем виде зависимость потенциала равновесного полиоксидного электрода: 1) от физико-химической природы отдельных оксидов материала электрода, их растворимых форм и от вида электродных реакций, в которых они участвуют, т. е. от значения стандартной энергии Гиббса; 2) от доли (относительного вклада) этих отдельных электродных реакций в суммарную реакцию, следовательно, в общий электродный потенциал; 3) от рН, т. е. от активности ионов водорода (или ОН<sup>–</sup>-ионов) в растворе. Эти уравнения учитывают изменение растворимости отдельных оксидов в кислой и щелочной среде и, как следствие, – изменение вида и обычно доли электродной реакции с участием данного вида катиона электрода.

Уравнения (4.47) и (4.49) справедливы для равновесных условий. С небольшой, незаметной для оксидного электрода погрешностью (около 0.02 В) они применимы в условиях низкой скорости коррозии электрода, когда суммарный коррозионный ток, равный

$$i_{corr} = \sum i_{a,i} - \sum i_{k,i} = i_{a,m} - i_{m}^0, \tag{4.50}$$

одного порядка или меньше суммарного тока обмена:  $i_{corr} \leq i_{m}^0$ . Здесь  $i_{a,m} = (i_{corr} + i_{m}^0)$  – суммарный анодный ток реакции окисления электрода в условиях его коррозии;  $i_{m}^0$  – суммарный анодный ток при равновесии, равный общему току обмена  $i^0$ .

Действительно, в условиях слабой коррозии при 298 К, во-первых, электрохимическое перенапряжение, т. е. отклонение  $\Delta E$  потенциала  $E_{mix}$  от равновесного  $E$  для  $i_{corr} = i^0$  и  $b_0 = 0.0592$  В

$$\Delta E = E_{mix} - E = b_0 \lg (i_{a,m} / i^0) = b_0 \lg [(i_{corr} + i^0) / i^0] = b_0 \lg [(i_{corr} / i^0) + 1], \tag{4.51}$$

составит 0.018 В, что лежит в пределах погрешности измерений потенциала оксидного электрода. Во-вторых, в стационарных условиях парциальный электродный потенциал с участием  $i$ -того оксида будет устанавливаться таким, чтобы анодный и катодный ток были близки к равновесному, т. е. чтобы разность  $i_{a,i} - i_{k,i} = i_{corr}$  была минимальной. Если она будет возрастать, то будет увеличиваться общее количество  $i$ -того оксида, что будет замедлять анодную реакцию (оксид – продукт реакции). И наоборот, если катодный ток будет больше анодного, т. е.  $i$ -тый оксид будет восстанавливаться и переходить в другой с меньшим заря-

дом катиона, то в этом случае будет уменьшаться его концентрация и ток обмена и его влияние на электродный потенциал. В-третьих, для отдельной электродной реакции соединения  $i$ -го катиона с малым парциальным током обмена отклонение  $i$ -го потенциала  $\Delta E_i = E_{st,i} - E_i$ , может быть значительным. Оно будет тем больше, чем больше будет сомножитель  $\lg [(i_{corr} + i^0)/i^0]$  в уравнении (4.51). Однако ещё быстрее по линейному закону (4.48) будет уменьшаться доля этой реакции в суммарной реакции и поэтому вклад такого отклонения в общий электродный потенциал будет ничтожным. Отсюда следует очевидный вывод: при слабой коррозии потенциал полиоксидного электрода определяется равновесными реакциями оксидов с высоким током обмена.

Уравнения (4.47) и (4.49) необходимы при анализе экспериментальных значений потенциала полупроводника или металла, покрытых оксидной плёнкой (см п. 4.6).

## 4.5. СМЕШАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОЛУПРОВОДНИКОВ (ЭКСПЕРИМЕНТ)

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал об электродных потенциалах германия, арсенида галлия, в меньшей степени – кремния (он пассивируется), других полупроводниковых соединений. Их измерения проводились в темноте и на свету, при различных pH раствора, без и в присутствии окислителей и т. п. Ниже конкретные сведения и обобщения по электродным потенциалам полупроводников будут приведены в основном применительно к германию и арсениду галлия. Они – характерные представители элементных полупроводников и полупроводниковых соединений, для них наиболее обширны литературные данные, твердо установлен ряд закономерностей и проведено их подробное объяснение. Экспериментальные наблюдения по электродным потенциалам полупроводников удобно изучать отдельно в зависимости от коррозионных свойств используемых растворов. В данном пункте будут рассмотрены смешанные и близкие к ним стационарные потенциалы, дальше, в п. 4.6 – коррозионные потенциалы.

### 4.5.1. Смешанный потенциал, экспериментальные данные

В средах, где скорость коррозии электрода сопоставима с током обмена (безокислительные и некоторые слабоокислительные растворы), экспериментальные наблюдения по электродным потенциалам полупроводников можно резюмировать следующим образом.

1. Постоянное (стационарное) значение потенциала полупроводникового электрода медленно устанавливается во времени (от 20...30 мин – в щелочных растворах, до 100...150 мин – в средах, близких к нейтральной) и плохо воспроизводимо. Отклонения от среднего значения: в щелочных растворах – в пределах от  $\pm 0.01$  до  $\pm 0.02$  В, в нейтральных – от  $\pm 0.02$  до  $\pm 0.04$  В и в кислых – до  $\pm 0.05$  В [5, 6, 20-23]. Процесс установления и воспроизводимость потенциала существенно зависят от исходной подготовки электрода (травление, промывание, поляризация током), от чистоты раствора и, как уже отмечено выше, от его pH. По нашим наблюдениям, уже небольшой анодный ток (микроамперы) увеличивает электродный потенциал малолегированного арсенида галлия  $n$ -типа на 0.3 В.

2. В темноте тип проводимости и степень легирования, а также кристаллографическая ориентация рабочей поверхности монокристалла в пределах ошибки измерений не влияют на электродный потенциал полупроводника, исключая крайние значения pH [5, 23]. В растворах, содержащих кислоту или щелочь в количестве 1 моль/л и больше, потенциал полупроводникового электрода становится зависимым от ориентации его поверхности, особенно в случае полярных поверхностей (111)А и (111)В у соединений  $A^{III}B^V$ . По нашим данным электродный потенциал арсенида галлия ( $n = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) для ориентации (111)А в 1 и 10 моль/л растворе КОН с точностью до  $\pm 0.02$  В равен:  $-0.46$  и  $-0.61$  В. Это, соответственно, на 0.1 и 0.3 В меньше, чем для ориентации (111)В:  $-0.38$  и  $-0.32$  В. Но в 5 моль/л растворе  $H_2SO_4$  он больше на 0.4 В: 0.35 В для (111)А и  $-0.05$  В для (111)В.



3. Потенциал полупроводникового электрода уменьшается с ростом рН как потенциал металлоксидного электрода (см. уравнения (4.16) и (4.17)):  $E = a - b\text{pH}$ , где наклон прямой  $E$ , рН, т. е. коэффициент  $b = \Delta E / \Delta \text{pH}$ , достигает 0.059 В при 25 °С. В щелочной среде, где возрастает растворимость кислотного оксида, он может быть больше 0.059 В.

Экспериментальные значения электродного потенциала германия, полученные при разных рН, в темноте (атмосфера азота или гелия, 25 °С) [5, 6, 20, 21], соответствуют следующим эмпирическим уравнениям (вольты):

$$E = 0.08 - 0.059 \text{ pH при pH } 0 \dots 4; \quad E = 0.20 - 0.059 \text{ pH при pH } 8 \dots 10 \quad (4.52)$$

и близки к линии *a* рисунка 4.5. При pH 4...13 наблюдается своеобразный "горб".

Для арсенида галлия в тех же условиях значения электродного потенциала при pH 1...8 описываются уравнением [23]:

$$E = (0.34 - 0.059 \text{ pH}) \pm 0.02 \text{ В.} \quad (4.53)$$

При pH 8...10 потенциал GaAs изменяется мало, а при pH 11...13 очень быстро:  $b > 0.059 \text{ В}$ . Таким образом, как и у германия, на кривой  $E$ , pH проявляется "горб" (рис. 4.5, линия *b*).

Аналогичная зависимость  $E$ , pH в таких же условиях характерна для других полупроводниковых соединений типа  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  [12-16] (см. ниже п. 4.5.3).

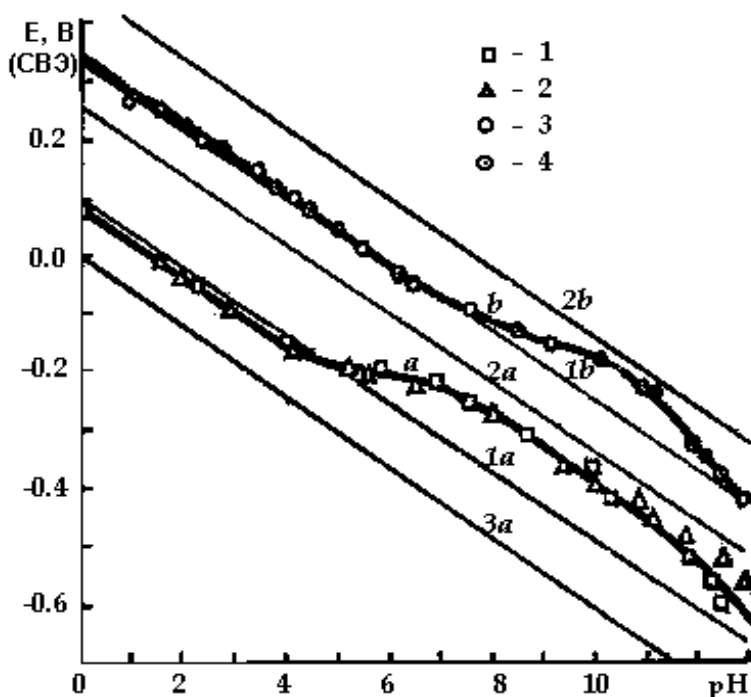


Рис. 4.5. Зависимость электродного потенциала германия и арсенида галлия от pH.

Атмосфера  $N_2$ , темнота, 25 °С. Приведены средние значения для 3-5 образцов *n*- и *p*-типа. 1 — 0.1 моль/л  $K_2SO_4$  +  $GeO_2$  (насыщенный раствор), добавки  $H_2SO_4$  или KOH [5]; 2 — 0.5 моль/л  $K_2SO_4$ , добавки  $H_2SO_4$  или KOH [21]; 3 и 4 — 1 и 0.2 моль/л KCl, добавки HCl или KOH [23]

4. В области pH 1...12 электродный потенциал полупроводника не зависит заметным образом от природы и концентрации анионов, не являющихся окислителями, а также от добавок и концентрации в растворе соединений полупроводника [5, 20-23]. Лишь при высоких pH, например, в 1 моль/л растворе KOH (pH 13.8) увеличение количества растворенного оксида германия (IV) с 0.001 до 0.05 моль/л приводит к уменьшению электродного потенциала германия, причем  $\Delta E / \Delta \lg C(GeO_2) = -0.03 \text{ В}$  [21].

5. Освещение невырожденного полупроводника при всех значениях pH раствора **незначительно увеличивает** (единицы, десятки милливольт) электродный потенциал образцов *p*-типа и **значительно уменьшает** (сотни милливольт) электродный потенциал *n*-типа ( $n < 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) [5-8]. С увеличением интенсивности освещения фотопотенциал полупроводников *n*-типа, например, арсенида галлия растет до определенного предела [23].

Подобно освещению действуют на электродный потенциал полупроводника энергичные окислители: перманганат, бихромат, церий (IV),  $H_2O_2$  и другие. Увеличение их концентрации уменьшает и сводит на нет влияние света [24].

6. Сорбция катионов меди, золота, серебра ухудшает воспроизводимость потенциала полупроводника и изменяет его значение [5, 25].

7. Атмосфера гелия, аргона, азота, водорода, восстановители и перемешивание раствора практически не влияют на потенциал полупроводникового электрода [5, 20]. В атмосфере воздуха и кислорода он зависит от перемешивания раствора и увеличивается на 0.05...0.1 В [5, 6, 20, 23, 26]. Увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  примерно с 0.1 до 0.8 моль/л уменьшает электродный потенциал германия, арсенид галлия на ~0.1 В, а выше 0.8 моль/л – повышает его [21, 24].

8. Повышение температуры 0,1 моль/л раствора сульфата калия с 25 до 40 и до 60 °С понижает электродный потенциал германия с –0.25 до –0.32 В и до –0.34 В [20].

#### 4.5.2. Скорость коррозии полупроводников и ток обмена

Изучение скорости коррозии полупроводника в безокислительных средах показало, что она меньше или одного порядка с током обмена. Например, скорость растворения германия в воде, в атмосфере азота при 30 °С, по данным [26], составляет 0.024 мкг/(см<sup>2</sup>·час) или  $\nu = 9.2 \cdot 10^{-14}$  моль/(см<sup>2</sup>·с). В пересчете на анодный ток окисления наиболее вероятного при этих условиях германия (II) скорость коррозии составляет:

$$i_{\text{корр}} = nF\nu = 2 \cdot 9.65 \cdot 10^4 \cdot 9.2 \cdot 10^{-14} = 1.8 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2 = 0.02 \text{ мкА/см}^2.$$

Ток же обмена германия  $i^0_{\text{м}}$  составляет 0.02...0.2 мкА/см<sup>2</sup> [20, 27], что равно или больше тока коррозии. Например, авторы [20], используя метод экстраполяции анодных и катодных тафелевских участков поляризационных кривых до их пересечения, получили следующие значения тока обмена германия в атмосфере азота: 0.04...0.08, 0.06...0.12 и 0.1...0.2 мкА/см<sup>2</sup>, соответственно, в кислых (рН 2.2...2.7), нейтральных (рН 6.0...6.6) и щелочных растворах (рН 11.3...11.6). Есть сомнения [6], что эти данные значительно завышены по сравнению с истинным током обмена  $i^0_{\text{м}}$ , а электродный потенциал существенно отличается от равновесного из-за протекания сопряженной реакции с участием окислителя раствора (см. рис. 4.2, а). Однако эти сомнения опровергаются вышеприведенными данными и не меньшими, чем ток коррозии, значениями тока обмена германия 0.02... 0.1 мкА/см<sup>2</sup>, определенным независимым прямым методом радиоактивных индикаторов для контакта германия с водой без или с добавлением от 0.001 до 0.05 моль/л  $\text{H}_2\text{GeF}_6$  [27].

По данным авторов [28] в атмосфере азота гидролиз арсенида галлия с образованием летучего арсина в дистиллированной воде и в 0.01, 0.1, 1 моль/л растворах NaOH идет со скоростью, меньшей  $3 \cdot 10^{-10}$  г/(см<sup>2</sup>·час) или 0.3 нА/см<sup>2</sup> при  $n = 6$ . Минимальное же значение тока обмена, полученное экстраполяцией анодных тафелевских участков кривых до  $\eta = 0$  для арсенида галлия, анодно поляризованного в концентрированной фтороводородной кислоте в атмосфере спектрально чистого гелия, составляет 0.5 нА/см<sup>2</sup> и больше [29].

У арсенида индия токи обмена индия и мышьяка, определенные методом радиоактивных индикаторов в воде без и с добавками в виде раствора 0.001, 0.005 и 0.01 моль/л арсенида индия, близки между собой: 0.2...0.6 мкА/см<sup>2</sup> [27]. Скорость же его коррозии, определенная по убыли массы образцов из InAs в 0.3 моль/л растворах HCl (рН 0.7) и KOH (рН 13.3) и 1 моль/л растворе хлорида калия (рН 6.0), составляет в закрытых бюксах 0.04...0.08 мкА/см<sup>2</sup>, а на воздухе: 0.3...0.5 мкА/см<sup>2</sup>, если принять окисление InAs до индия (III) и мышьяка (III), т. е. если  $n = 6$  [15]. Однако это, по-видимому, завышенные, как минимум, в 2 раза значения, так как более вероятно, что в этих условиях арсенид индия окисляется лишь до In (III) и As (0) ( $n = 3$ ) или даже до In (I) и As (0) ( $n = 1$ ).

Такие же соотношения между токами  $i^0_{\text{м}}$  и  $i_{\text{корр}}$  для аналогичных условий наблюдаются для других полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ : GaSb и GaP, InSb и InP [12-14, 16].

#### 4.5.3. Анализ экспериментальных значений смешанного потенциала

В неокислительных средах, когда ток коррозии не больше тока обмена, электродный потенциал полупроводников типа германия и арсенида галлия при pH 1... 12 следует рассматривать как потенциал оксидного (полиоксидного) электрода, т. е. электрода II рода. Это согласуется с такими экспериментальными фактами: явно выраженная зависимость электродного потенциала полупроводника от pH раствора, отсутствие зависимости от концентрации одноименных ионов полупроводника в растворе, малая растворимость оксидов электрода и их наличие на поверхности полупроводников (см., например, [20, 22]).

Медленное установление стационарного значения смешанного потенциала полупроводникового электрода, зависимость этого процесса от его предварительной обработки и состава электролита, очевидно, связаны с медленными изменениями (перестройкой) в составе твердой фазы поверхностной пленки оксидов при погружении электрода в раствор. Катионы электроположительных металлов (медь, серебро, золото), внедряясь в оксидную пленку, влияют на её состав и электропроводность и, как следствие, изменяют  $E_{mix}$ .

Влияние pH раствора, концентрации окислителей, освещения на потенциал полупроводникового электрода подробно анализируются ниже в отдельных пунктах.

#### 4.5.4. Уравнения смешанного потенциала полупроводников как функции pH

Сопоставляя экспериментальные значения электродного потенциала при разных pH с термодинамическими и используя данные по растворимости оксидов, можно получить полуэмпирическое уравнение потенциала полиоксидного электрода как функции pH.

##### Полуэмпирическое уравнение электродного потенциала германия.

Сравнение термодинамических значений электродных потенциалов германия с экспериментальными значениями, полученными в темноте в условиях пропускания азота через раствор (рис. 4.5, линия *a*), показывает, что при pH 0... 12 последние близки к электродным потенциалам для равновесных реакций с участием оксидов германия (II): при pH 0...4 – для коричневой модификации (табл. 4.1, уравнение  $E_2$ ; рис. 4.5, линия 1 *a*), при pH 8... 12 – для желтой модификации (табл. 4.1, уравнение  $E_3$ ; рис. 4.5 линия 2 *a*), при pH 4...8 – для той и другой модификации. Это заключение согласуется с выводами [5]. Однако, как видно из рисунка 4.5 и уравнений (4.52), средние экспериментальные значения электродного потенциала германия примерно на 0,02 В меньше значений потенциала, соответствующих теоретическим уравнениям  $E_2$  при pH 1... 4 и  $E_3$  при pH 7... 12 для оксидов германия (II). Это систематическое уменьшение логично объяснить небольшим вкладом в суммарный электродный процесс реакций с участием малорастворимого гексагонального оксида германия (IV) при pH 0... 12 (табл. 4.1, уравнение  $E_4$ ; рис. 4.5, линия 3 *a*).

В щелочной среде растворимость оксида германия (IV) возрастает с 0,04 моль/л при pH 12 до 0,6 моль/л в 3,5 моль/л растворе NaOH [30]. Поэтому в щелочной среде необходимо учесть увеличение вклада в суммарный электродный процесс реакции 7 (см. табл. 4.1) с участием ионов  $\text{GeO}_3^{2-}$ , которые преобладают при pH больше 12. Таким образом, общее теоретическое уравнение для германиевого полиоксидного электрода  $E$  как функцию pH можно записать, согласно уравнению (4.47), в следующем виде (pH 0...14):

$$E = f[(1-p)E_2 + pE_3] + (1-f)[(qE_4 + (1-q)E_7)], \quad (4.54)$$

где  $f$ ,  $p$ ,  $q$  – доли потенциалоопределяющих реакций с участием соответственно оксидов германия(II), желтой модификации  $\text{GeO}$  и гексагональной модификации оксида  $\text{GeO}_2$  среди соединений германия (IV);  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  и  $E_7$  – электродные потенциалы германия согласно уравнениям в таблице 4.1. Подставив их значения в уравнение (4.54), получим (в вольтах):

$$E = f[0.100(1-p) + 0.256p] + (1-f)[(-0.009)q + (1-q)(0.328 - 0.0296\text{pH} + 0.0148 \lg a_{\text{GeO}_3^{2-}})] - 0.0592 \text{ pH}. \quad (4.55)$$

При  $\text{pH} = 0$   $p = 0$  (см. уравнение (4.57)) и  $q = 1$ , так как в кислой среде ионы  $\text{GeO}_3^{2-}$  не существуют. Поэтому доля реакций растворимых форм германия:  $(1 - q) = 0$ . Отсюда получим:

$$E = 0,100f + (1 - f)(-0,009) = 0,08 \text{ В}, \quad (4.55a)$$

где 0,08 – экспериментальное значение электродного потенциала германия при  $\text{pH} = 0$ .

Решив это уравнение, найдем:  $f = 0,8$ , что согласуется со значением доли реакций анодного окисления германия до германия (II) при малых перенапряжениях [31].

До  $\text{pH} 12$  растворимость оксида германия (IV) примерно одинакова (0,04 моль/л). Следовательно, значения  $f$  и  $(1 - f)$  можно считать постоянными и равными 0,8 и 0,2. Тогда при  $q = 1$  для  $\text{pH} 0 \dots 12$  имеем (в вольтах):

$$E = 0.8 [0.100 + (0.256 - 0.100)p] + 0.2(-0.009) - 0.0592 \text{ pH},$$

$$E = 0.08 + 0.125p - 0.0592 \text{ pH}. \quad (4.56)$$

Авторы работы [5] высказали предположение, согласующееся с наблюдениями других авторов, что коричневая модификация **GeO** преимущественно существует, когда  $\text{pH}$  меньше 4, и примерно при  $\text{pH} 6$  на 50% ( $p = 0,5$ ) переходит в желтую модификацию. Таким образом, можно принять, что относительное содержание, т. е. доля желтой модификации оксида **GeO**  $p$ , изменяется примерно от 0 до 1 в интервале  $\text{pH} 4 \dots 8$ . Это можно выразить следующим уравнением:

$$p = 1/(1 + 10^{6-\text{pH}}). \quad (4.57)$$

Подставив полученное выражение для  $p$  в уравнение (4.56), получим полуэмпирическое уравнение для электродного потенциала германия как функцию  $\text{pH}$  (в вольтах):

$$E = 0.08 + 0.125/(1 + 10^{6-\text{pH}}) - 0.0592 \text{ pH}. \quad (4.58)$$

Это уравнение описывает экспериментальные значения электродного потенциала германия при  $\text{pH} 0 \dots 12$  (темнота, атмосфера азота,  $25^\circ\text{C}$ ).

В щелочной среде при  $\text{pH}$  больше 12, в то время как растворимость **GeO<sub>2</sub>** с ростом  $\text{pH}$  увеличивается, экспериментальные значения электродного потенциала германия уменьшаются, особенно в растворах, насыщенных оксидом германия (IV) (см. рис. 4.5, данные [5, 21]). На первый взгляд это неожиданный результат, так как согласно уравнению  $E_7$  при постоянном  $\text{pH}$  потенциал германия должен возрастать с увеличением концентрации ионов  $\text{GeO}_3^{2-}$ , которые образуются при растворении **GeO<sub>2</sub>** в щелочной среде. Однако если германиевый электрод рассматривать как полиоксидный (смешанный), то такой результат закономерен. В щелочной среде с увеличением концентрации растворимых соединений германия (IV) увеличиваются токи обмена реакций с их участием и, следовательно, увеличивается их доля  $(1 - f)$ , что приводит к существенному уменьшению потенциала из-за заметно меньшего значения стандартного потенциала для этих реакций. Так, при  $\text{pH} 14$  полная замена потенциалопределяющих реакций типа 2 и 3 (см. табл. 4.1) на реакцию типа 7 ( $p = 0$ ) уменьшила бы электродный потенциал германия соответственно на 0,17 и 0,33 В. Десятикратное же увеличение концентрации германат-ионов увеличивает его лишь на 0,015 В. В эксперименте при  $\text{pH} 13,8$  с увеличением в растворе концентрации **GeO<sub>2</sub>** на порядок, что равно увеличению концентрации  $\text{GeO}_3^{2-}$  в 10 раз, электродный потенциал германия уменьшается на -0,03 В [14]. Это значение и его знак говорят о том, что увеличение концентрации  $\text{GeO}_3^{2-}$  на порядок оказывает меньшее влияние (+0,015 В), чем увеличение доли  $(1 - f)$  реакций типа 7 для соединений германия (IV) (смещение соответствует -0,045 В).

Аналогичным образом находит объяснение неожиданный факт уменьшения, а не возрастания электродного потенциала германия при добавлении в раствор окислителя – **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** [21, 24]. Последняя, окисляя атомы германия до **Ge(IV)**, увеличивает долю  $(1 - f)$  реакций типа 4 или 7 с более низкими значениями стандартного потенциала. Лишь при концентрации более 0.8 моль/л **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** начинает проявляться её высокий окислительный потенциал.

### Полуэмпирическое уравнение электродного потенциала арсенида галлия.

Сравнение экспериментальных значений электродного потенциала арсенида галлия, полученных в неокислительных средах (темнота, атмосфера азота, 25 °С), с рассчитанными по термодинамическим данным (см. рис. 4.1 и 4.5) показывает, что при pH 1...8 (см. уравнение (4.53)) они очень близки к значениям потенциала для равновесной реакции 1 (см. табл. 4.2) с участием оксида галлия (I) и элементного мышьяка – наименее окисленных форм арсенида галлия. Именно эти формы были обнаружены масс-спектроскопически, как первые продукты окисления арсенида галлия кислородом при его низких давлениях  $10^{-7} \dots 10^{-10}$  Па [32].

Основное затруднение возникает при объяснении "горба" на экспериментальной кривой  $E$ , pH (см. рис. 4.1 и 4.5, линия **b**), т. е. повышенных значений потенциала арсенида галлия при pH около 8...13. Это повышение нельзя связать ни с одной равновесной реакцией, приведенной в таблице 4.2. Возможно, как и в случае германия, в щелочной среде иной характер хемосорбции кислорода и гидратации оксидных слоев соединений низшей степени окисления (**GeO** – у германия, **Ga<sub>2</sub>O** – у арсенида галлия), происходящей с участием OH<sup>-</sup>-ионов, а не H<sub>2</sub>O, приводит к образованию иных модификаций оксидов с меньшим значением энергии Гиббса  $\Delta G^0$ ; это равноценно увеличению  $E^0$ . Поэтому нами сделано предположение: при pH 8... 13 существует иная модификация **Ga<sub>2</sub>O**, у которой для реакции 1 (табл. 4.2) электродный потенциал соответствует уравнению:

$$E_{1a} = 0.44 - 0.0592 \text{ pH}, \quad (4.59)$$

где  $E^0_{1a} = 0.44$  В, а не  $E^0_1 = 0.354$  В, как для модификации, приведенной в таблице 4.2. Учитывая это общее теоретическое уравнение потенциала GaAs как полиоксидного электрода, согласно уравнению (4.47) можно записать в следующем виде:

$$E = f_1[(1-p)E_1 + pE_{1a}] + f_3E_3, \quad (4.60)$$

где  $E_1$  и  $E_{1a}$  – электродные потенциалы, рассчитываемые по термодинамическим уравнениям  $E_1$  (табл. 4.2) и (4.59) для реакции типа 1 с участием оксидов галлия (I);  $f_1$  и  $f_3$  – доля в суммарном потенциалопределяющем процессе реакций соответственно типа реакции 1 и одной из реакций 20-23, например, 20, с участием соединений галлия (III) и мышьяка (III) (см. табл. 4.2);  $p$  – доля реакции 1 для **Ga<sub>2</sub>O** неизвестной модификации. Предполагая, что она преимущественно существует при pH больше 9 и меньше 12, зависимость  $p$  от pH можно описать эмпирической формулой:

$$p = 1/(1 + 10^{9-\text{pH}} + 10^{\text{pH}-12}). \quad (4.61)$$

Долю  $f_1$  и  $f_3 = (1-f_1)$  можно определить так же, как и для германия. При pH = 0 и  $p = 0$ :

$$E = f_1E^0_1 + f_3E^0_{20} = f_1 0.354 + (1-f_1)0.034 = 0.34 \text{ В}, \quad (4.61a)$$

где 0.34 В – экспериментальное значение потенциала арсенида (экстраполяция) при pH = 0. Из этого уравнения следует:  $f_1 = 0.95$ ,  $f_3 = 0.05$ , которые, как показывают оценки, не зависят от pH при pH 1...13. Подставив выражения для  $E_1$ ,  $E_{1a}$ ,  $E_{20}$  и значения  $f_1$  и  $f_3$  в уравнение (4.60), получим полуэмпирическое уравнение электродного потенциала GaAs (вольты):

$$E = 0.95[(1-p)0.354 + 0.44p] + 0.05 \cdot 0.034 - 0.0592 \text{ pH},$$
$$E = 0.34 + 0.082/(1 + 10^{9-\text{pH}} + 10^{\text{pH}-12}) - 0.0592 \text{ pH}. \quad (4.62)$$

Значения потенциалов, рассчитанные по этому уравнению (см. рис. 4.5, линия **b**), близки к средним экспериментальным значениям потенциала арсенида галлия, полученным в условиях темноты, атмосферы азота, при 25 °С.

Альтернативой приведенному выше объяснению появления "горба" на кривой  $E$ , pH для арсенида галлия может быть увеличение электронной (не ионной) проводимости оксидной пленки. Это должно приводить к увеличению вклада в электродный потенциал полупроводника окислительно-восстановительного потенциала частиц раствора, в данных условиях – растворенного кислорода и его перекисных соединений, образующихся в щелочной среде. По-видимому, этим объясняется зависимость электродного потенциала GaAs и еще более GaSb [12] и индиевых соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> [14-16] от концентрации окислителя в нейтральном и (или) щелочном растворе.

### Зависимость от рН электродного потенциала полупроводников $A^{III}B^V$ .

В таблице 4.5 приведены экспериментальные зависимости  $E$ , рН, полученные для электродов из фосфидов, арсенидов и антимонидов галлия и индия  $n$ -типа в 0.1 моль/л растворе KCl, рН которого изменялся через 0.5...1.5 рН: до рН 1 добавлением 0.1 моль/л раствора HCl, до рН 12 – добавлением 0.1 моль/л раствора KOH [12-14, 23, 33].

Измерение потенциалов проводилось в темноте и при освещении, в атмосфере воздуха, кислорода и азота. Освещение – рассеянный дневной свет или лампа накаливания. С целью выяснения природы электродного потенциала, возникающего при погружении полупроводника в раствор с различной рН, были определены скорость коррозии полупроводника и токи обмена в 0.1 моль/л растворах HCl, KCl, KOH. Также было изучено влияние на электродный потенциал соединений  $A^{III}B^V$  окислителей, восстановителей и концентрации одноименных ионов: Ga (III), In (III), Sb (III), As (III) полупроводников  $A^{III}B^V$ .

Таблица 4.5

Зависимость электродного потенциала полупроводников  $A^{III}B^V$   $n$ -типа от рН

| Полупроводник | $\Delta E_d$ , эВ | $\Delta G^0$ , кДж/моль | Область рН | $E = a - b\text{pH}$ , мВ |  | Литература |
|---------------|-------------------|-------------------------|------------|---------------------------|--|------------|
|               |                   |                         |            | В темноте                 | На свету                                       |            |
| <b>GaP</b>    | 2.25              | -97.9                   | 1...12     | 610 – 59 рН               | -410 – 30 рН (рН 1-7)<br>-280 – 50 рН (рН > 7) | [13]       |
| <b>GaAs</b>   | 1.42              | -72.8                   | 1...8      | 340 – 59 рН               | -140 – 57 рН                                   | [23]       |
| <b>GaSb</b>   | 0.72              | -38.1                   | 1...12     | 155 – 59 рН               | -100 – 58 рН                                   | [14]       |
| <b>InP</b>    | 1.35              | -73.7                   | 1...3      | 350 – 59 рН               | -  | [16]       |
|               |                   |                         | 3...10     | 220 – 20 рН               | -90 – 10 рН                                    |            |
|               |                   |                         | > 10       | 650 – 63 рН               | 430 – 63 рН                                    |            |
| <b>InAs</b>   | 0.36              | -48.5                   | 1...11     | 250 – 33 рН               | От света не зависит                            | [15]       |
| <b>InSb</b>   | 0.17              | -25.7                   | 1...12     | 90 – 36 рН                | Тоже   | [12]       |

Основные экспериментальные наблюдения аналогичны тем, которые приведены в п. 4.5.1 для германия и арсенида галлия. Электродный потенциал полупроводников  $A^{III}B^V$  зависит от рН среды (см. табл. 4.5). Скорость коррозии индиевых полупроводников в атмосфере азота (0.01...2 мкА/см<sup>2</sup>) меньше тока обмена (0.3...10 мкА/см<sup>2</sup>). У GaAs они меньше на порядок, а у GaP настолько малы (доли наноампера), что их не удаётся надёжно измерить.

В темноте эмпирические значения электродных потенциалов полупроводников  $A^{III}B^V$  близки к термодинамическим значениям для реакций **a** (см. табл. 4.4) с участием низших степеней окисления элементов A и B: у галлиевых полупроводников – **Ga<sub>2</sub>O + B (0)** (кроме **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**), у индиевых – **In(OH)<sub>2</sub> + B (0)**. Это видно из сравнения данных таблиц 4.4 и 4.5. Электродные потенциалы **галлиевых** полупроводников  $A^{III}B^V$  соответствуют потенциалу металлоксидного электрода ( $b = 0.059$  В). В атмосфере воздуха (кислорода) при рН 5...10 у GaSb, так же как и у GaAs, на зависимости  $E$ , рН наблюдается "горб", который не отмечается в атмосфере азота или при добавлении в раствор сульфита натрия [12].

Электродные потенциалы **индиевых** полупроводников в темноте, в слабокислой среде также близки к металлоксидным. Однако в широкой области рН (~ 3...10) наклон  $b = \Delta E / \Delta \text{pH}$  в два, три и более раз меньше 0.059 В. Такую слабую зависимость потенциала от рН трудно приписать какой-либо термодинамической реакции с участием атомов полупроводника. Проявление при этих рН линейной зависимости потенциала полупроводника от концентрации окислителя в растворе [14-15] свидетельствует о преобладании электронной, а не ионной проводимости оксидных слоёв при рН 3...10 и навязывании электроду окислительно-восстановительного потенциала частиц раствора.

Освещение значительно уменьшает электродный потенциал невырожденных полупроводников  $A^{III}B^V$   $n$ -типа, но не изменяет его зависимости от рН во всем диапазоне рН. При достаточной интенсивности освещения фотопотенциал полупроводника близок к  $0.5 \cdot \Delta E_g$ , и его значения приближаются к теоретически рассчитанным для реакций **b** (см. табл. 4.4) с участием более окисленных соединений элементов A (III), B (III, V) или A (III) и  $BH_3$ .

Для узкозонных (вырожденных) полупроводников InAs, InSb фотопотенциал не отмечается.

## 4.6. КОРРОЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Как отмечалось в п. 4.3.1. и 4.3.4, коррозионный потенциал наблюдается при контакте электрода с агрессивными растворами (травителями), которые содержат высокие концентрации энергичных окислителей и хорошие растворители продуктов окисления материала электрода. В этих средах скорость растворения  $i_{a,m}$  электрода во много раз превышает ток обмена реакций с участием материала полупроводника  $i_m^0$  (см. уравнение (4.39)).

Проблеме коррозионного потенциала полупроводников (германия) посвящены работы Х. Геришера и Ф. Бека [34], Д. Тарнера [35], Р. Гереза и М. Коуха [36] и наша статья [37].

### 4.6.1. Особенности коррозионного потенциала полупроводников

1. В отличие от смешанного потенциала полупроводника  $E_{mix}$  стационарное значение коррозионного потенциала  $E_{corr}$  устанавливается быстро (минуты) и тем быстрее, чем больше скорость растворения электрода. Конечное значение  $E_{corr}$  не зависит от вида предварительной обработки полупроводника, его кристаллографической ориентации [35].

2. Коррозионный потенциал полупроводника сильно зависит от скорости растворения полупроводника, т. е. от концентрации окислителя и растворителя продуктов окисления, их соотношения и интенсивности размешивания раствора. Он увеличивается с ростом концентрации окислителя и его окислительного потенциала, при перемешивании раствора, если при этом возрастает скорость коррозии полупроводника [34, 35].

3. При высокой скорости коррозии освещение не влияет на  $E_{corr}$  полупроводника [35].

4. При прочих равных условиях скорость растворения образцов полупроводника не зависит от их типа проводимости и концентрации носителей. Однако коррозионный потенциал, например, германия, в отличие от смешанного потенциала, сложным образом зависит от типа проводимости и концентрации носителей. Это иллюстрирует рисунок 4.6 [36]. Так, у  $p$ -типа он не зависит от концентрации акцепторов, исключая их низкую концентрацию ( $<10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) и очень высокую скорость растворения полупроводника (сотни  $\text{мА/см}^2$ ) [35]. Для невырожденного  $n$ -Ge с увеличением концентрации электронов наблюдается **уменьшение**  $E_{corr}$  и тем большее, чем выше скорость растворения полупроводника. В случае сильно легированного  $n$ -Ge, начиная с  $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , коррозионный потенциал начинает **возрастать** и при большой концентрации электронов  $n$  принимает значения, одинаковые с  $p$ -типом [36].

Образцы кремния  $n$ -типа в травителе 10% HF (48%) + 90% HNO<sub>3</sub> (71%) также имеют значительно меньшие значения потенциала (на 0.3 В), чем у  $p$ -Si [35].

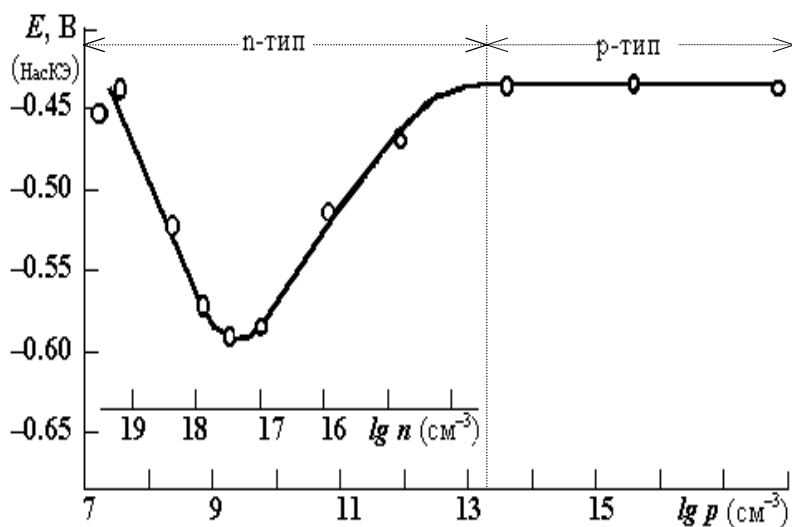


Рис. 4.6. Зависимость коррозионного потенциала германиевого электрода от концентрации пазонов [36].

Электролит (моль/л): NaNO<sub>3</sub>-1; K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – 0.1; NaOH – 0.1. Условия: без перемешивания, атмосфера N<sub>2</sub>, темнота, 25 °С. Электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод

## 4.6.2. Объяснение коррозионного потенциала

1. Как отмечалась в п. 4.5.1, в темноте смешанный потенциал полупроводника не зависит заметным образом от типа проводимости и концентрации носителей, а также от кристаллографической ориентации рабочей поверхности монокристалла. Отсутствие такого различия Д. Тарнер [35] объяснил тем, что в нетравящих растворах нет существенного обмена носителями зарядов через границу полупроводник – электролит, уровень Ферми на поверхности фиксируется электролитом и не зависит от объёмных свойств полупроводника. Поэтому хотя падение потенциала на противоположных концах полупроводника у омического контакта  $U_{ом}$  и в ОПЗ  $U_1$  и зависит от параметров полупроводника, однако, их суммы  $U_{ом} + U_1$  одинаковы и от типа его проводимости и сопротивления не зависят.

Зависимость же коррозионного потенциала от состава травителя Д. Тарнер [35] объясняет электрохимическим механизмом растворения полупроводников: на анодных участках происходит окисление и растворение полупроводника, на катодных участках – восстановление окислителя. Суммарный анодный ток равен суммарному катодному току. Скорость травления контролируется массопереносом или растворителя продуктов окисления полупроводника (например, HF), или окислителя при невысокой его концентрации (например, HNO<sub>3</sub>). В первом случае перемешивание раствора уменьшает электродный потенциал полупроводника, во втором – увеличивает его.

В отличие от нетравящих растворов в травителе восстановление окислителя идёт с потреблением валентных электронов, т. е. с инжекцией пазонов (дырок), что обеспечивает анодное окисление атомов полупроводника. Увеличение концентрации пазонов для достаточно легированного *p*-Ge относительно мало, и поэтому его потенциал от их концентрации не зависит. В *n*-Ge избыточные пазоны  $\Delta p$  изменяют (уменьшают) падение потенциала в ОПЗ полупроводника, что приводит к уменьшению измеряемого значения электродного потенциала и тем больше, чем меньше пазонов, т. е. чем больше *n*, так как  $p = n_i^2/n$ .

2. Х. Геришер, помимо работы [34], посвятил детальному анализу коррозионного потенциала и фотопотенциала германия и других полупроводников серию статей, обобщённых в монографии [38]. Основные положения этого анализа аналогичны объяснениям Тарнера. Особо отмечается, во-первых, независимость друг от друга сопряжённых реакций: катодной – восстановление окислителя, анодной – окисление полупроводника. Во-вторых, рассматриваются разные варианты коррозии полупроводников: анодное разложение, катодное разложение, и то и другое, полная коррозионная устойчивость. В-третьих, приводится ряд уравнений для коррозионного потенциала как функции коррозионного тока  $i_{corr}$ , коэффициента умножения тока  $\alpha'$ , предельного анодного тока  $i_l^0$  и т.п.

3. Р. Герез и М. Коух [36], обнаружившие рост коррозионного потенциала сильно легированного *n*-Ge, объясняют это явление вырождением полупроводника, что изменяет механизм его анодного растворения. Оно идёт через зону проводимости и не требует участия пазонов. Поэтому изменение концентрации последних не оказывает влияния на  $E_{corr}$ .

## 4.7. ФОТОПОТЕНЦИАЛ

### 4.7.1. Предмет фотоэлектрохимии полупроводников

**Фотоэлектрохимия** – раздел электрохимии, изучающий процессы, протекающие на электродах или частицах раствора под действием света.

**Предметом** фотохимии являются: 1) электродные реакции на полупроводниках, обусловленные фотовозбуждением, с одной стороны частиц самого полупроводника, его кристаллической решетки, с другой стороны – частиц, сорбированных на поверхности полупроводника, и частиц раствора; 2) электрохимические реакции на полупроводниках, сопровождающиеся излучением видимого и инфракрасного света; 3) фотоэмиссия электронов из электрода в раствор и их электроотражение на границе электрод – электролит; 4) фотокоррозия, фотокатализ, фотобиосинтез [38]. Здесь рассматривается первый случай.



**Фотопотенциал**  $E_{\phi}$  – это отклонение потенциала освещенного электрода ячейки  $E_{lt}$ , от его значения  $E$ , измеренного в темноте:  $E_{\phi} = \Delta E_{\phi} = E_{lt} - E$ . При этом через освещенный электрод внешний ток может протекать или нет. Индексы  $\phi$  – фотос и  $lt$  – light (свет).

Фотопотенциал и фототок – явления, присущие лишь полупроводниковым электродам. Как и твердотельные фотоэлементы, фотоэлектрохимические элементы (ФЭХЭ), т. е. жидкостные фотоячейки с полупроводниковыми электродами, могут быть источниками тока. Преимуществом ФЭХЭ, по сравнению с твердотельными фотоэлементами, является простота изготовления, использование значительно более дешевых поликристаллических полупроводниковых материалов. Однако главное достоинство ФЭХЭ – это возможность их использования в качестве фотоэлектролизёров, например, воды, что позволяет аккумулировать солнечную энергию в виде энергетического топлива – водорода, полученного фотоэлектролизом. Значение таких устройств, позволяющих использовать неисчерпаемую солнечную энергию, для решения проблем энергетики очевидно.

Фотоэлектрохимия полупроводников – большой раздел электрохимии. Здесь будут рассмотрены лишь её основные элементы. Подробно она описана, например, в [38].

#### 4.7.2. Историческая справка

Первым сообщением о фотопотенциале электрода считается опубликованная в 1839 году работа Е. Беккереля, который обнаружил возникновение электрического тока в ячейке при освещении металлического электрода, покрытого хлоридом серебра. Фотоэлектрохимическое поведение окисленных металлов в нашей стране в 40-х годах изучал В.И. Веселовский, который объяснял наблюдающиеся фотоэффекты образованием свободных электронов (электронных дефектов) в оксидных полупроводниковых слоях, формирующихся на поверхности металла, а фотоздс как результат заряжения фототоком емкости полупроводниковой поверхности.

Возникновение современной электрохимии и фотоэлектрохимии полупроводников в середине 50-х годов связано с фундаментальными исследованиям В. Браттейна, проведенными совместно с Дж. Бардиным и К. Гэрреттом [39-41]. В них фототок и фотопотенциал элементного полупроводника – монокристаллического германия  $n$ - и  $p$ -типа – трактуется с позиций зонной теории твердого тела и воззрений, развитых школой американских физиков и химиков, работавших в фирме Bell Telephon. Исходя из этих представлений считается, что фотоэффекты при освещении полупроводника (германия) обусловлены генерацией фотонами носителей зарядов преимущественно в ОПЗ полупроводника, практически полным разделением электрическим полем генерированных электронов и дырок (их диффузионная длина значительно больше ширины ОПЗ) к противоположным границам ОПЗ с последующим их взаимодействием с внешней средой: электролитом, оксидом, металлом.

Впервые фотоэффекты бинарных соединений  $CdS$  и  $GaAs$  при их контакте с электролитом изучал Р. Уилламс [42], а фототравление арсенида галлия – Р.В. Хейсти [43].

Существенный вклад в развитие фотоэлектрохимии полупроводников внес, начиная с 1966 года, немецкий учёный Х. Геришер [44], в нашей стране – Ю.В. Плесков, обобщивший в ряде работ, в частности, в 1965 году совместно с В.А. Мямлиным [7] и в 1981 году – с Ю.Я. Гуревичем [38], практически все исследования и идеи в данной области.

Теория фототока, возникающего при освещении обеднённого слоя обратно смещённого фотодиода  $p-i-n$ , изложенная в 1959 году В.В. Гертнером [45], используется и для описания фотоявлений на контакте полупроводника  $n$ -типа с металлом и электролитом.

#### 4.7.3. Экспериментальные значения фотопотенциала полупроводников

Быстрые изменения потенциала полупроводника в начальный момент освещения связывают с генерацией неосновных носителей в полупроводнике, медленные – с ионными процессами на границе полупроводник – электролит [7, 38-40, 44]. В научных целях для определения объёмных параметров полупроводника (падения потенциала в ОПЗ, диффузионной длины носителей, скорости поверхностной рекомбинации и т. п.) используются краткие

вспышки света длительностью около  $10^{-5}$  с, т. е. импульсное освещение. В фотоэлементах и фотоэлектрохимических ячейках (ФЭХЭ) используется стационарное освещение. Ниже описываются фотоэффекты для этого случая.

Обобщая экспериментальные данные, можно сделать следующие заключения.

1. При освещении полупроводника его исходный темновой потенциал сначала (доли секунд) изменяется очень быстро, а затем всё медленнее, достигая стационарного значения через несколько минут (см. рис. 4.6). Также, но медленнее, возвращается его темновое значение после выключения освещения. Эти изменения описываются уравнением:

$$(1/E_\phi) = A + B \lg(1/t), \quad (4.63)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные,  $B^{-1}$ ;  $t$  – время. Для  $n$ -GaP и  $n$ -GaAs (рис. 4.6) при освещении:  $A = -2.0 \pm 0.3$ ,  $B = -0.4 \pm 0.2$ ; в темноте:  $A = -1.8 \pm 0.5$ ,  $B = +0.5 \pm 0.1$ . Значение электродного потенциала полупроводника в конце освещения (через 5 мин) при увеличении числа циклов свет/темнота (по 5 мин) почти не изменяется. В темноте конечный потенциал в первом цикле заметно уменьшается, но в последующих циклах его изменения малы.

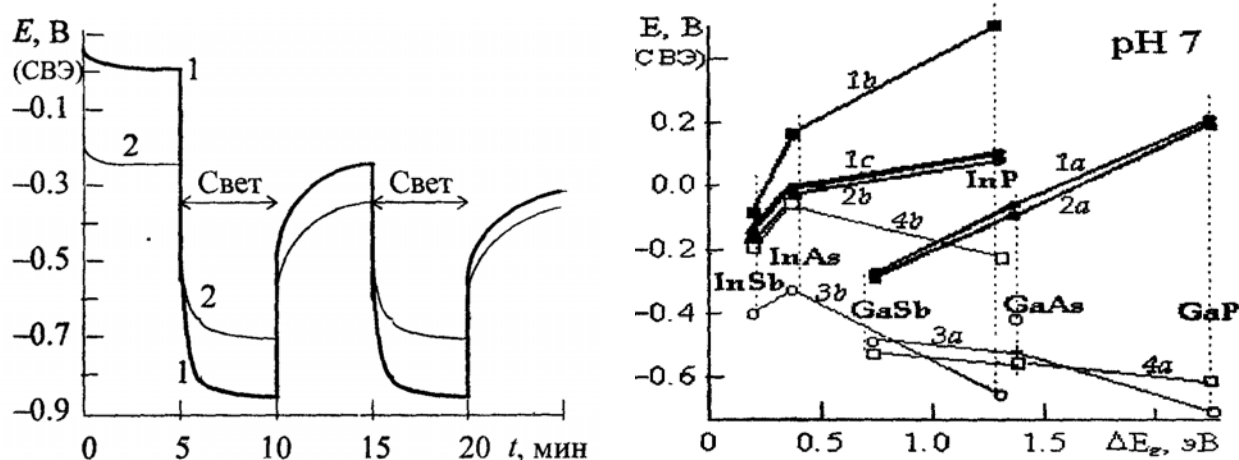


Рис. 4.6. Кинетика изменения электродного потенциала: 1)  $n$ -GaP ( $n = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), 2)  $n$ -GaAs ( $n = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , (111)В) в темноте и при освещении ртутной лампой.  $E_e = 2.7 \text{ мВт/см}^2$ . 0.1 моль/л раствор  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , насыщенного KCl; pH 9.5. 23 °C [46]

Рис. 4.7. Термодинамические (1,3) и экспериментальные (2,4) значения электродного потенциала полупроводников  $A^{III}B^V$   $n$ -типа с разной шириной запрещённой зоны.

1а, 1б – равновесные реакции с участием  $\text{A}_2\text{O} + \text{B}$  (для GaSb –  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ); 1с – равновесные реакции с участием  $\text{In}(\text{OH})_2 + \text{B}$ ; 3а, 3б – равновесные реакции с участием  $\text{A}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  (или  $2 \text{ H}_3\text{PO}_3$ ), для GaAs – это точка "о"; точка "+" – для равновесной реакции с участием  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{As}$ . а – галлиевые, б, с – индиевые полупроводники  $A^{III}B^V$ . Использованы данные таблиц 4.4 и 4.5. Условия эксперимента: 0.1 моль/л KCl, pH 7.0, атмосфера  $\text{N}_2$ , освещение – вольфрамовая лампа ( $5 \dots 20 \text{ мВт/см}^2$ ); 2а, 2б – в темноте; 4а, 4б – на свету [12-16, 23]

2. Фотопотенциал невырожденного полупроводника  $n$ -типа при разомкнутой цепи велик (сотни милливольт) и отрицателен (рис. 4.7). До начала вырождения полупроводника он существенно не зависит от концентрации электронов, но затем начинает быстро уменьшаться и, например, для  $n$ -GaAs с  $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при обычном (дневном освещении) не отмечается. Полупроводники InSb и InAs при 300 К вырождены, и их электродный потенциал не зависит от освещения (см. рис. 4.7). Для полупроводников  $p$ -типа фотопотенциал мал (сотые доли вольта) и положителен. Он обычно проявляется, когда полупроводник окислен [40].

3. Фотопотенциал  $E_\phi$  и фототок  $I_\phi$  заметно возникают при освещении полупроводника фотонами с энергией, равной или большей ширины запрещённой зоны:  $h\nu \geq \Delta E_g$ . С дальней-

шим ростом энергии фотонов, т. е. с уменьшением длины волны, фотопотенциал почти не изменяется. Он растёт с увеличением **интенсивности освещения** и для полупроводников *n*-типа достигает значений: при обычном солнечном освещении:  $-E_\phi \approx (1/2)\Delta E_g$ ; при 1000-кратном солнечном освещении:  $-E_\phi \approx (2/3)\Delta E_g$  (см. [47], с. 435, рис. 38).

4. В отсутствие окислителей изменение pH раствора, существенно меняя темновое значение потенциала полупроводникового электрода, практически не влияет на значение его фотопотенциал (см. табл. 4.5) [12-16, 23]. Восстановители также существенно не изменяют  $E_\phi$ .

#### 4.7.4. Физическая теория фотопотенциала

Физическая теория процессов, обусловленных воздействием квантов света на полупроводник, изложена в п. 8 раздела «**Элементы физики полупроводников**». В физике полупроводников фотопотенциал объясняется изменением падения потенциала (напряжения) в приповерхностной области полупроводника вследствие изменения в ней концентрации неравновесных носителей при воздействии на нее света.

Согласно экспериментальным данным в отсутствие внешнего тока через полупроводник фотоэффект системы полупроводник – электролит наиболее заметно проявляется для невырожденного полупроводника *n*-типа. Поэтому в дальнейшем рассматривается фотопотенциал таких полупроводников, у которых  $n_0 \gg n_i \gg p_0$  и диффузионная длина пазонов (дырок)  $L_p \gg L_\pm$  ( $L_\pm$  или  $L_1$  – толщина ОПЗ). Это выполняется для таких невырожденных полупроводников как германий, кремний, арсенид галлия и им подобных. Взаимное расположение областей  $L_p$  и  $L_\pm$  показано на рисунках 5 и 1.6.

Структура малолегированный полупроводник *n*-типа – электролит ведет себя также как контакт МП. Для малолегированного полупроводника в **основном уравнении** электрохимической кинетики (1.32)  $\alpha \approx 0$ , а  $\beta = (1 - \alpha) \approx 1$ . При освещении такой структуры со стороны электролита ее вольтамперная характеристика, согласно уравнению (1.47), определяется выражением:

$$i + (-i_\phi) = i_l^0 \{1 - \exp[-(\eta + E_\phi)F/RT]\}, \quad (4.64)$$

где  $i$  и  $i_\phi$  – плотность темнового тока и фототока;  $i_l^0$  – плотность предельного анодного тока или тока насыщения (уравнения (2.50) или (3.21));  $\eta$  – перенапряжение,  $\eta = E_i - E$ ;  $E_\phi$  – фотопотенциал,  $E_\phi = E_{it} - E_i$ . Знак (–) перед  $E_\phi$  и  $i_\phi$  показывает, что фотоэффект уменьшает электродный потенциал полупроводника и фототок является катодным током.

При разрыве внешней цепи, т. е. при  $i = 0$  и  $\eta = 0$ , из уравнения (4.64) для  $E_\phi$  находим:

$$E_\phi = -(RT/F) \ln [1 + (i_\phi / i_l^0)], \quad (4.65)$$

где  $E_\phi$  – максимальное значение фотопотенциала для данной интенсивности освещения;

В уравнении (4.65), поделив  $i_\phi$  по уравнению (44) (см. п. 8) на уравнение (2.50) или (3.21) для  $i_l^0$ , получим иное, громоздкое теоретическое выражение для расчёта фотопотенциала. Значения  $i_\phi$  и  $i_l^0$  можно также измерить экспериментально и затем рассчитать фотопотенциал.

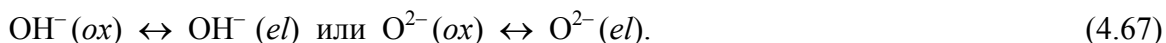
#### 4.7.5. Электрохимическое объяснение фотопотенциала

Экспериментальные данные свидетельствуют, что фотопотенциал для контакта полупроводника с электролитом или металлом проявляется, когда на поверхности полупроводника существует слой оксидов или в общем случае слой соединений с ионной или полярной связью. Наличие оксидов на поверхности германия и соединений  $A^{III}B^V$  подтверждается их поведением как металлоксидных электродов и непосредственным обнаружением оксидов многими исследователями (см., например, [48-50]).

1. Для оксидного электрода характерно два основных равновесия: **электронное** – на границе металл (электропроводящая фаза) – оксид (см. рис. 4.4, строка 7, граница 1|2a):



и **ионное** – на границе оксид – электролит (см. рис. 4.4, граница 2d|3):



Здесь *ed* – электрод, *ox* – оксид, *el* – электролит.

Электронное равновесие (4.66) совместно с электрохимической реакцией (4.1) определяет **стандартный потенциал электрода** и не имеет никакого отношения к электролиту. Ионное равновесие (4.67), напротив, не имеет отношения к материалу электрода и определяет зависимость потенциала оксидного электрода от состава и свойств электролита и оксида.

**2. Влияние поверхностного слоя оксида на стандартный потенциал электрода** нетрудно понять из следующего примера. Медный электрод, покрытый сплошным слоем серебра, будет вести себя как серебряный электрод. Если поверх серебра создать сплошной слой меди, то электрод будет вести себя снова как медный электрод. Это обусловлено чисто электронным равновесием на контакте металл–металл, которое определяет контактный потенциал (Вольта-потенциал). Последний на противоположных контактах металла с другим металлом имеет разный знак и для правильно разомкнутой цепи (металлы на концах цепи одинаковы) в сумме равен нулю. Для проявления же электродного потенциала значение имеет **обмен ионами** на границе электропроводящей фазы с ионопроводящей фазой, связанный с электрохимическими реакциями окисления-восстановления.

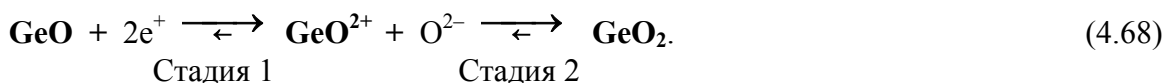
Электродный потенциал металла или полупроводника (электропроводящая фаза), покрытого сплошным слоем оксида, находящегося в электронном равновесии с полупроводником, реально является потенциалом именно этого оксида, находящегося в ионном равновесии с раствором, а не внутренней электропроводящей фазы. Если таким оксидным слоем покрыть другую электропроводящую фазу, с которой оксид будет обмениваться только электронами, то при контакте с тем же раствором электродный потенциал будет таким же. Например, потенциал диоксида марганца изучался, будучи нанесённым на платину [4]. Конечно, потенциал **собственного оксида** не является независимым от природы материала электрода, из которого он получен, так как от него зависит энергия Гиббса образования оксида, определяющая стандартный электродный потенциал.

**3. Сравнение экспериментальных значений смешанного потенциала** таких полупроводников как германий и соединения  $A^{III}B^V$  с термодинамическими значениями позволяет сделать следующие заключения (см. табл. 4.4 и 4.5, рис. 4.7).

В темноте эмпирические значения электродных потенциалов полупроводников  $A^{III}B^V$  *n*- и *p*-типа близки к термодинамическим значениям для равновесных реакций **a** с участием низших степеней окисления элементов A и B: у галлиевых полупроводников –  $Ga_2O$  и элементный **B (0)** (или  $Sb_2O_3$ ), у индиевых –  $In(OH)_2$  и элементный **B (0)**. Это видно из сравнения данных таблиц 4.4 и 4.5 и рисунка 4.7 (линии 1a и 2a, 1c и 2b). У германия они близки для реакций с участием оксидов  $GeO$  (см. рис. 4.5).

При освещении электродный потенциал **невыврожденного** полупроводника *n*-типа уменьшается до его термодинамических значений, соответствующих реакциям с участием оксидов более окисленных атомов полупроводника:  $GeO_2$ ,  $A_2O_3$ ,  $B_2O_3$  (рис. 4.7, линии 3a и 4a, 3b и 4b). При этом зависимость потенциала от pH сохраняется в широком диапазоне.

Эти экспериментальные факты и сравнения приводят к заключению, что **освещение влияет на вид и характер процессов, определяющих стандартный потенциал полупроводника**, т. е. процессов, протекающих на границе полупроводник/оксид (см. рис. 4.4, граница 1|2a(2b)), а именно – оно доокисляет внутренний слой 2a, например, по схеме:



Причём очень быстрое начальное изменение потенциала (стадия 1) связано не с движением ионов, а с переносом **электронов** от поверхностных атомов слоя 2a (см. рис. 4.4) в полупроводник с участием пазонов  $e^+$ , генерированных светом. Дальнейшие более медленные изменения потенциала (стадия 2) обусловлены перестройкой внутреннего оксидного слоя 2a

и  $2b$ , связанной с перемещением **катионов** более окисленных атомов полупроводника и ионов  $O^{2-}$ . Скорость этих перемещений зависит от градиента концентрации ионов в твёрдой фазе и все более уменьшается во времени.

4. Выключение освещения приводит к резкому уменьшению в  $n$ -типе концентрации основных носителей ( $\Delta p \rightarrow 0$ ), и процессы (4.68) в соответствии с законом действующих масс меняют направление на противоположное. Это приводит к восстановлению исходного, темнового оксида, к изменению (увеличению) стандартного потенциала и, как следствие, измеряемого электродного потенциала.

5. Участие воды и её ионов в образовании оксидов, в их растворимости и в установлении равновесия типа (4.67) приводит согласно уравнениям (4.16) или (4.17) к зависимости потенциала оксидного электрода от концентрации ионов воды, т. е. от рН, что подробно рассмотрено в п. 4.5.4. Освещение полупроводника на это равновесие и, следовательно, на его фотопотенциал при разных рН влияния не оказывает. Изменения фотопотенциала от рН возможны лишь тогда, когда от рН или зависит растворимость оксида, и часть поверхности полупроводника оголяется, или увеличивается электронная проводимость оксида, или изменяется степень окисления атомов оксида.

6. Окислители, окисляя оксид и изменяя его состав, уже в темноте увеличивают в его составе долю оксидов более высоких валентных состояний. Это приводит к уменьшению стандартного темнового потенциала и, следовательно, фотопотенциала. Фотопотенциал не возникает при высокой окислительной способности раствора, особенно в травителях, потому что атомы полупроводника сразу окисляются до максимальных степеней окисления.

Таким образом, вышеизложенное свидетельствует, что фотопотенциал проявляется при наличии на поверхности полупроводника слоя его оксида низших степеней окисления, который образуется тогда, когда в полупроводнике  $n$ -типа очень мало пазонов (дырок), т. е. дефектов в ковалентных связях, для генерации которых требуется высокая энергия, равная ширине запрещённой зоны. При освещении полупроводника фотоны с достаточной энергией переводят электроны ковалентных связей, прежде всего, поверхностных атомов полупроводника, в междоузлия его решетки (в зону проводимости). Происходит доокисление, т. е. повышение валентного состояния поверхностных атомов, и уменьшение падения потенциала в ОПЗ (зоны разгибаются), что приводит к уменьшению электродного потенциала. Электроны из металла или электролита, туннелируя через оксид, восстанавливают двухэлектронные ковалентные связи (рекомбинация пазонов в валентной зоне), дефекты в которых, однако, снова генерируются фотонами. Возникает фототок, плотность которого пропорциональна плотности фотонов, проникающих в полупроводник. Если освещение выключается, то ковалентные связи восстанавливаются, уменьшается степень окисления поверхностных атомов, возрастает электродный потенциал.

В невырожденном полупроводнике  $n$ -типа отсутствие существенного влияния на фотопотенциал концентрации донорной примеси, по-видимому, связано, во-первых, с независимостью от неё межзонной генерации фотонами пар  $e^+ + e^-$ . Во-вторых, увеличение расстояния между катионами донорной примеси с уменьшением её концентрации компенсируется ростом длины пробега электронов при их переходе от катиона к катиону, т. е. увеличением их времени жизни. В-третьих, при уменьшении концентрации донорной примеси возрастает влияние других, неконтролируемых примесей, проявляющих донорные свойства, например, атомов кислорода.

В полупроводнике  $p$ -типа пазонов много, но их энергетические уровни (уровень Ферми) смещены, по сравнению с  $n$ -типом, почти на ширину запрещенной зоны в положительную сторону (см. в [34] рис. 3.23). Это обусловлено природой акцепторной примеси, которая менее благородна, чем атомы полупроводника. Примерно на эту же величину увеличивает электрохимический потенциал (энергия Гиббса) и, следовательно, при освещении уменьшается способность к доокислению атомов полупроводника внутреннего оксидного слоя, особенно у полупроводников с большой шириной запрещённой зоны.

#### 4.7.6. Фотоэлектрохимические элементы

##### Типы фотоэлектрохимических элементов.

Фотоэлектрохимические преобразователи световой энергии разделяют на две группы в зависимости от среды, в которой поглощается свет: 1) в растворе – фотогальванические элементы, 2) в полупроводнике – фотовольтаические [38]. Эффективность преобразователей световой энергии 1-й группы мала, доли процента, и они едва ли найдут широкое применение.

Фотовольтаические элементы представляют наибольший интерес. Они бывают двух типов: 1) фотоэлектрохимические элементы (ФЭХЭ) регенеративного типа, 2) фотоэлектролизёры.

В ФЭХЭ первого типа на обоих электродах ячейки при освещении должны протекать анодные и катодные полуреакции **одной обратимой реакции**, химический состав раствора ячейки не должен изменяться, единственным результатом поглощения света должно быть протекание тока во внешней цепи. Такой элемент также называют "солнечной жидкостной батареей".

В фотоэлектролизёрах наоборот: при освещении на электродах протекают **две разные реакции**, состав раствора изменяется, энергия света запасается в виде продуктов электролиза.

В данной работе кратко описываются лишь ФЭХЭ первого типа.

##### Принципы работы ФЭХЭ.

ФЭХЭ, как преобразователь света в электрический ток, включает полупроводниковый и металлический (или угольный) электроды, погружённые в электролит, содержащий окислительно-восстановительную систему  $Ox/Red$ . Оба электрода должны быть инертными и служить в качестве электропроводящей фазы. При освещении полупроводника, например,  $n$ -типа, генерированные неосновные носители  $e^+$  переносятся к границе раздела полупроводник – электролит, где вступают в электродную реакцию типа (1.22, б, случай д):  $R^{y+} + e^+ \rightarrow Ox^{z+}$ .

Основные носители  $e^-$  переносятся из приповерхностной области полупроводника в его объём и далее через внешнюю цепь к металлическому электроду, где обеспечивают катодную реакцию типа (1.22, а, случай е):  $Ox^{z+} + e^- \rightarrow R^{y+}$ . Электрический ток в электролите переносится ионами окислителя  $Ox^{z+}$ , движущимися от полупроводника к металлу; часть тока компенсируется обратным диффузионным движением ионов  $R^{y+}$ .

##### Характеристики ФЭХЭ.

Эти характеристики следующие.  $U_{xx}$  – **напряжение холостого хода**, т. е. максимальное напряжение освещённой фотоячейки при разомкнутой внешней цепи (см. уравнение (4.65)).  $I_{кз}$  – **ток короткого замыкания**, т. е. когда сопротивление внешней цепи  $R = 0$  (уравнение (4.70)).  $f_{зан}$  – **фактор заполнения** – это отношение площади  $I_m \cdot U_m$  при внешней нагрузке  $R \neq 0$  к максимальной площади  $I_{кз} \cdot U_{xx}$ :  $f_{зан} = (I_m \cdot U_m) / (I_{кз} \cdot U_{xx})$  (см. рис. 4.8). Он сильно зависит от  $R$ .

$\eta_\phi$  – **коэффициент полезного действия** фотоячейки. Он представляет отношение максимальной мощности фотоэлемента  $P_m = I_m \cdot U_m = f_{зан} I_{кз} U_{xx}$  к мощности падающего света  $P_\phi$ :

$$\eta_\phi = P_m / P_\phi = (I_m \cdot U_m) / P_\phi = f_{зан} I_{кз} U_{xx} / P_\phi. \quad (4.69)$$

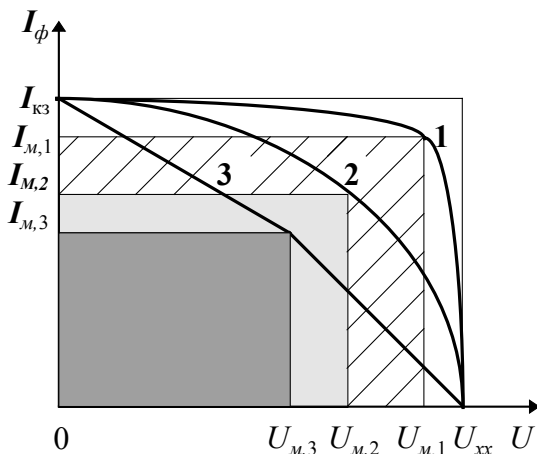


Рис. 4.8. Варианты рабочих характеристик преобразователя света в электрический ток.

1, 2 и 3 – вольтамперные характеристики высокого (площадь:  $I_{m,1} \cdot U_{m,1}$ ), среднего (серая площадь:  $I_{m,2} \cdot U_{m,2}$ ) и низкого фактора заполнения (затемнённая площадь:  $I_{m,3} \cdot U_{m,3}$ ).

$I_{кз}$  и  $I_m$  – плотность фототока короткого замыкания и максимального фототока при  $U_m$ ;  $U_m$  – максимальное фотонапряжение при  $I_m$ ;  $U_{xx}$  – напряжение холостого хода.

Значения  $I_{кз}$  и  $U_{хх}$  можно легко измерить и можно вычислить по уравнениям:

$$I_{кз} = (1 - l) P_{\phi} \eta_{\nu} S e / (h \nu), \quad (4.70)$$

$$U_{хх} = - (RT / F) \ln [1 + (I_{\phi} / I_l^0)], \quad (4.71)$$

где  $l$  – доля потерь света (см. уравнение (30));  $\eta_{h\nu}$  – квантовая эффективность света;  $S$  – площадь.

$$I_{\phi} = I_{кз} [1 - \exp (-\alpha L_{\pm}) / (1 + \alpha L_p)]; \quad (4.72)$$

$$I_l^0 = I_{насыщ} = SA * T^2 \exp (-e\phi_b / kT). \quad (4.73)$$

Фактор заполнения определяют по зависимости тока от напряжения ячейки при заданном значении внешнего сопротивления. Он составляет: 1.00, 0.77, 0.57, 0.27, 0.14 при последовательном сопротивлении цепи ячейки  $R$ , равном 0, 1, 2, 5, 10 Ом [43].

### Пути повышения эффективности ФЭХЭ.

Они связаны с выбором материала электродов и состава электролита.

**Требования к полупроводниковому электроду:** 1) оптимальная ширина запрещённой зоны (1...2 эВ), соответствующая в солнечном спектре диапазону энергий фотонов с максимальной интенсивностью излучения (1.5...3 эВ); 2) хорошее поглощение света в полупроводнике, т. е. большое значение коэффициента поглощения  $\alpha$ ; 3) умеренная концентрация легирующей примеси, чтобы выполнялось условие:  $L_{\pm}$  много больше ( $1/\alpha$ ). Соблюдение этих требований позволяет получить максимальное значение квантовой эффективности преобразования света в фототок  $\eta_{h\nu}$  – до 40...60%. Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяют GaAs (1.42), MoSe<sub>2</sub> (1.4), CdTe (1.56), CdSe (1.70), InP (1.35), Si (1.12 эВ) и т. п.

**Требования к электролиту:** 1) для  $n$ -типа окислительно-восстановительный потенциал раствора  $E_{Ox/Red}$  должен быть как можно больше потенциала плоских зон полупроводника  $E_{fb}$ , но меньше потенциала его разложения  $E_{dec}$ :  $E_{fb} < E_{Ox/Red} < E_{dec}$  (для  $p$ -типа – наоборот); 2) хорошая обратимость реакций на электродах ячейки, что снижает на них перенапряжение; 3) хорошая прозрачность раствора и низкое омическое сопротивление.

**Требования ко второму электроду** (противоэлектроду): 1) обладать свойствами, снижающими перенапряжение обратимой реакции до сотых долей вольта, например: каталитическими свойствами, развитой поверхностью (пористые) и т. п.; 2) быть коррозионно-устойчивым; 3) иметь малое сопротивление. Широко используются угольные электроды, модифицированные каталитическими добавками.

**Конструкционные пути** повышения эффективности ФЭХЭ: увеличение шероховатости освещаемой поверхности полупроводника посредством анизотропного её травления; уменьшение внутреннего сопротивления ФЭХЭ путём выбора тонких пластин полупроводника с умеренной концентрацией носителей, размещения электродов на близком расстоянии и использования электролита, хорошо проводящего ток.

## Вопросы

1. Какое теоретическое и практическое значение имеет знание природы электродного потенциала полупроводников?
2. В чем особенности электродного потенциала полупроводника?
3. Что такое равновесный электродный потенциал? Как можно его измерить?
4. Чем отличается стандартный электрод  $H^+ / H_2$  от нормального водородного электрода?
5. Какие типы равновесных электрохимических реакций и электродов Вы знаете?
6. Какие типы реакций описывают равновесный потенциал электрода: I рода, II рода, окислительно-восстановительного?
7. Каким уравнениям реакций и электродного потенциала соответствуют гидроксидный и оксидный электроды, электроды с растворимым основным или кислотным оксидом?

8. Какими уравнениями описываются нестехиометрические оксидные электроды?
9. Как на основе термодинамических данных рассчитать стандартный электродный потенциал  $E^\circ$  и составить уравнение электродного потенциала для равновесной реакции?
10. Какие четыре равновесные реакции германия с водой и соответствующие им уравнения электродных потенциалов определяют экспериментальные значения электродного потенциала германия в широкой области pH (0 - 12)?
11. Какие формы продуктов окисления может образовывать арсенид галлия при его взаимодействии с водой?
12. Что такое диаграмма  $E - \text{pH}$ ? Как ее строят? Каков порядок составления диаграммы  $E - \text{pH}$  для равновесной системы арсенид галлия – вода?
13. Что следует из анализа диаграммы  $E - \text{pH}$  для системы арсенид галлия – вода?
14. В чём различие стационарного и равновесного потенциалов? Как графически изображают установление стационарного потенциала при коррозии электрода?
15. Каков общий вид уравнения для стационарного потенциала при протекании двух сопряженных реакций?
16. Дайте определение и характеристику (критерии) смешанного равновесного, смешанного неравновесного, коррозионного потенциалов.
17. Какова взаимосвязь смешанного неравновесного потенциала с токами обмена и равновесными потенциалами участников реакций?
18. Как получается выражение потенциала полиоксидного электрода для  $n$  малорастворимых собственных оксидов без и с учётом образования ими растворимых форм соединений?
19. Как преобразовать термодинамическое уравнение для полиоксидного электрода в уравнение с кинетическими параметрами?
20. Какова взаимосвязь с токами обмена доли реакций отдельного катиона металла?
21. Какую функциональную зависимость показывает уравнение потенциала полиоксидного электрода? Для каких условий оно применимо?
22. Почему при изучении электродных потенциалов полупроводников их следует рассматривать отдельно в неокислительных, окислительных и коррозионных средах?
23. Какова экспериментальная зависимость электродного потенциала полупроводника в неокислительных средах: от предварительной подготовки поверхности полупроводника, ее ориентации, типа и концентрации легирующей примеси; от освещения; от pH, концентрации окислителей; от газовой атмосферы и температуры.
24. Почему электродный потенциал полупроводника в неокислительных средах зависит от pH, но не зависит от концентрации собственных ионов?
25. Каковы скорость коррозии и ток обмена в неокисленных средах для германия, арсенида галлия, арсенида индия?
26. Как получают полуэмпирическое уравнение электродного потенциала как функции pH для германия и для арсенида галлия?
27. Почему при pH более 12 увеличение в растворе концентрации растворимых форм соединений германия (IV) не увеличивает, а уменьшает электродный потенциал германия?
28. Как можно объяснить появление "горба" на графике электродный потенциал арсенида галлия – pH (неокислительная среда) при pH 8...13?
29. В каких условиях электродный потенциал полупроводника проявляет свойства коррозионного потенциала?
30. Почему по сравнению со стационарным (смешанным) коррозионный потенциал полупроводника (германия) устанавливается быстро и не зависит от вида предварительной обработки его поверхности, освещения и pH раствора, но зависит от концентрации донорной примеси в полупроводнике, состава раствора и его перемешивания?
31. Как объясняют коррозионный потенциал германия: Тарнер, Геришер, Гериз и Коух, с электрохимических позиций?
32. Почему коррозионный потенциал германия  $p$ -типа не зависит от концентрации акцепторной примеси, а у  $n$ -типа наблюдается сложная зависимость потенциала от концентрации донорной примеси?



33. Что такое фотоэлектрохимия и каковы объекты ее изучения?
34. Что такое фотопотенциал? Чем он обусловлен? Когда и как он проявляется?
35. Кто первым изучал фотоэффекты на полупроводниках? Как они их объясняли?
36. Какова экспериментальная зависимость фотопотенциала полупроводников: от природы полупроводника, ширины его запрещенной зоны, от типа проводимости и концентрации легирующей примеси, от интенсивности освещения и длины волны излучения, от pH раствора и концентрации окислителя, от скорости травления? Приведите соответствующие эмпирические и теоретические зависимости и дайте пояснения.
37. Почему с увеличением скорости коррозии полупроводника его фотопотенциал уменьшается и даже исчезает?
38. В чем сущность физической теории фотопотенциала и фототока полупроводникового электрода, и какими теоретическими уравнениями они описываются? Её недостатки.
39. Как объясняются фотоэффекты полупроводникового электрода с позиции электрохимической термодинамики и кинетики?
40. Что такое фотоэлектрохимический элемент (ФЭХЭ)? Какие параметры его характеризуют?
41. Что такое: а) напряжение холостого хода ФЭХЭ, б) ток короткого замыкания ФЭХЭ? Как они связаны со свойствами полупроводника и интенсивностью освещения?
42. Какие требования предъявляются к электролиту ФЭХЭ?

## З а д а ч и

1. В таблице (в кДж/моль) приведены значения стандартной энергии Гиббса образования соединений из элементов (жирный шрифт – твёрдое состояние). Используя эти значения для Вашего варианта, напишите уравнение электродной реакции ( $n$  – число электронов в этой реакции), рассчитайте для него  $E^\circ$ , составьте уравнение электродного потенциала и получите его численное значение для указанного pH, 25 °C и активности растворимых форм соединений 0,5 моль/л. Для воды  $\Delta G^0 = -237$  кДж/моль. А – элемент Ga или In, В – элемент Sb, As или P.

| Соединение  | GaSb, –38.1 |              | GaAs, –72.8 |              | GaP, –98.2 |              | InSb, –25.6 |              | InAs, –48.5 |              | InP, –73.9 |              |
|---|-------------|--------------|-------------|--------------|------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|------------|--------------|
| Вариант   | а           | б            | в           | г            | д          | е            | ж           | з            | и           | к            | л          | м            |
| <b>Ga<sub>2</sub>O + В</b>                                | –315+0      |              | –315+0      |              | –315+0     |              |             |              |             |              |            |              |
| <b>In(OH)<sub>2</sub> + В</b>                             |             |              |             |              |            |              | –451+0      |              | –451+0      |              | –451+0     |              |
| <b>A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +<br/>+ HBO<sub>2</sub></b> |             | –992<br>–408 |             | –992<br>–403 |            | –992<br>–620 |             | –832<br>–408 |             | –832<br>–403 |            | –832<br>–620 |
| <b><i>n</i> / pH</b>                                      | 2/9.4       | 12/3.2       | 2/4.4       | 12/9.2       | 2/5.0      | 12/1.5       | 2/8.0       | 12/5.0       | 2/11        | 12/7.0       | 2/10       | 12/4.0       |
| <b>Ответ: E, В</b>  | –0.56       | –0.25        | 0.094       | –0.53        | 0.32       | –0.41        | –0.23       | –0.25        | –0.29       | –0.32        | –0.094     | –0.29        |

2. Вычислите значение электродного потенциала германия при заданном pH и 25°C, если вклад (доля) в суммарную электродную реакцию оксидов **GeO<sub>кор</sub>**, **GeO<sub>желт</sub>**, **GeO<sub>2,гекс</sub>** соответственно составляет  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ .

| Вариант                    | а   | б   | в   | г   | д   | е   | ж   | з   | и   | к   | л   | м   |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| <b><math>f_1</math>, %</b> | 90  | 15  | 50  | 35  | 80  | 25  | 80  | 40  | 20  | 75  | 85  | 30  |
| <b><math>f_2</math>, %</b> | 5   | 60  | 40  | 55  | 15  | 50  | 10  | 45  | 60  | 15  | 10  | 55  |
| <b><math>f_3</math>, %</b> | 5   | 25  | 10  | 10  | 5   | 25  | 10  | 15  | 20  | 10  | 5   | 15  |
| <b>pH</b>                  | 1.0 | 9.0 | 5.0 | 7.0 | 3.0 | 6.0 | 2.0 | 4.0 | 8.0 | 3.0 | 1.5 | 5.0 |

|          |       |       |       |     |       |       |       |       |       |       |      |       |
|----------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Ответ, В | 0.043 | -0.37 | -0.14 | -24 | -0.06 | -0.20 | -0.01 | -0.08 | -0.30 | -0.06 | 0.02 | -0.13 |
|----------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|

3. Вычислите максимальную мощность  $P_m$  (в мВт) и КПД фотоэлектрохимического элемента на основе арсенида галлия  $n$ -типа площадью  $2.6 \text{ см}^2$  ( $L_{\pm} = 0.1 \text{ мкм}$ ,  $L_p = 90 \text{ мкм}$ ,  $\Phi_b = e\phi_b = 0.95 \text{ эВ}$ ,  $A^* = 8.1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$ ), на которую падает свет с длиной волны  $750 \text{ нм}$  и мощностью  $P_{\phi} = 100 \text{ Вт/м}^2$ , если коэффициент поглощения света  $\alpha = 1000 \text{ см}^{-1}$ , квантовая эффективность света  $\eta_{\text{эф}} = 0.55$ , а коэффициент прозрачности электролита и поверхности полупроводника  $T_n = (1 - l)$  и фактор заполнения  $f_{\text{зап}}$  соответствуют данным таблицы.  $25^\circ\text{C}$ .

| Вариант                       | а   | б   | в   | г   | д   | е   | ж   | з   | и   | к   | л   | м   |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $T_n, \%$                     | 85  | 90  | 75  | 80  | 92  | 70  | 82  | 77  | 83  | 78  | 72  | 85  |
| $f_{\text{зап}}, \%$          | 75  | 90  | 80  | 80  | 85  | 75  | 70  | 72  | 90  | 85  | 90  | 85  |
| Ответы:<br>$P_m, \text{ мВт}$ | 2.5 | 3.2 | 2.3 | 2.5 | 3.1 | 2.1 | 2.2 | 2.2 | 2.9 | 2.6 | 2.5 | 2.8 |
| КПД, %                        | 9.6 | 12  | 9.0 | 9.6 | 12  | 7.9 | 8.6 | 8.3 | 11  | 10  | 9.7 | 11  |

Указание. Для решения задачи используются уравнения (4.69) – (4.73).

## Литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М. :Высш. школа, 1978. – 239 с.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М. :Химия, 1967. – 856 с.
3. Vetter K. A general thermodynamic Theory of the Potential of passive Electrodes and its Influence of passive Corrosion // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 110. N 6. – P. 597.
4. Феттер К., Егер Н. Механизм возникновения потенциала электрода из  $\text{MnO}_2$  // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. – М. :Мир. 1965. – С. 253.
5. Lovrecek B., Bockris O'M. Potential of Semiconductor – Solution Interface in Absence of Net Current Flow: Ge // J. Phys. Chem. 1959. V. 65. N 9. – С. 1368.
6. Carasso J., Faktor M. Reaction of Oxidation and Potentials of Germanium and Silicon // The Electrochemistry of Semiconductors / Ed. by P.J. Holmes. London; NewYork. :Academic Press. 1962. – P. 205.
7. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М. :Наука, 1965. – 388 с.
8. Батенков В.А., Катаев Г. А. Диаграмма равновесия электродный потенциал арсенид галлия – вода // Арсенид галлия. Вып.2. –Томск :Изд-во Том. ун-та. 1969. – С. 220.
9. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах – М. :Иностр. лит., 1954. – 400 с.
10. Atlas d'équilibres électrochimiques à  $25^\circ\text{C}$  / Par. M. Pourbaix. –Paris :G-V, 1963. – P. 428, 516.
11. Аббасов А.С. Исследование термодинамических свойств бинарных систем, включающих полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$  и  $A_2^{III}B^{VI}$  методом ЭДС: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М. :Изд-во МГУ, 1964. –18 с .
12. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Козлова Л.Ю. Диаграмма электродный потенциал – рН для системы антимонид галлия – вода // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 9. – С. 1274.
13. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Беленок Т. М. Диаграмма Е-рН для равновесной системы  $\text{GaP} - \text{H}_2\text{O}$ . Барнаул, 1984. Деп. в ВИНТИ 04.10.84. № 1005хп-84Деп.
14. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Морина Е.В. Диаграмма Е-рН для равновесной системы  $\text{InSb} - \text{H}_2\text{O}$ . Барнаул, 1984. Деп. в ВИНТИ 04.10.84. № 1004хп-84Деп.
15. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Евполова Л.И. Диаграмма Е-рН для равновесной системы  $\text{InAs} - \text{H}_2\text{O}$ . Барнаул, 1984. Деп. в ВИНТИ 11.09.84. № 933хп-Д84.

16. Батенков В.А., Стукалова И.Н., Нейскаш И.Н. Диаграмма Е-рН для равновесной системы  $\text{InP} - \text{H}_2\text{O}$ . Барнаул, 1984. Деп. в ВИНТИ 11.09.84. № 932хп-Д84.
17. Gray D., Cahill A. Theoretical an Analysic of the mixed Potential // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. N 4. – P. 443.
18. Горичев И.Г., Ключников Н.Г. Зависимость стандартных электродных потенциалов и изобарно-изотермических потенциалов некоторых окислов от их стехиометрического состава // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 5. – С. 1099.
19. Батенков В.А. Равновесный полиоксидный электрод // Изв. АГУ. 1997. Т.1. – С. 96.
20. Giber J., Vajasdu-Perczel J. et cet. Study of the rest and polarisation Potentials of chemically treated Gerinaniurn Single Crystal Surface // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1972. V. 72(1). – P. 33. Ibid. V. 73(3). – P. 293.
21. Батенков В.А. Зависимость электродного потенциала германия от состава раствора // Применение физико-химических методов в исследовании состава и свойств химических соединений. – Барнаул :Изд-во Алт. ун-та. 1982. – С. 15.
22. Батенков В.А., Шипунов Б.П. Электродные потенциалы и вольтамперные характеристики сколов германия // Там же. – С. 28.
23. Батенков В.А., Пронина И.Т., Катаев Г.А. Влияние некоторых факторов на стационарный потенциал GaAs // Арсенид галлия. – Томск :Изд-во Том. ун-та. 1968. – С. 495.
24. Возмилова Л.Н., Буц Э.В., Каплун Г. Б. Электрохимические процессы на арсениде галлия // Электрохимия. 1968. Т. 4. № 6. – С. 704.
25. Молчанова С.А., Ерусалимчик И.Г. Об участии легирующих примесей в электродных процессах на границе GaAs – электролит // Электрохимия. 1973. Т. 9. №8. – С.1147.
26. Harvey W.W., Gatos H.C. Reactions of Germanium with water Solution // J. Electrochem. Soc. 1958. T.105. N 11. – С. 654.
27. Васильев И.Я., Никулин В.И. К вопросу определения тока обмена полупроводниковых материалов методом радиоактивных индикаторов // Труды Казан. хим.-технол. ин-та. Вып. 4-6. –Казань. 1971. – С. 148.
28. Kafalas J.A., Gatos H.C., Button M.J. Interaction of Gallium Arsenide with water Solutions // J. Americ. Soc. 1957. V. 79. – С. 4260.
29. Молчанова С.А., Ерусалимчик И.Г. Анодное поведение арсенида галлия в растворах плавиковой кислоты при низких плотностях тока // Электрохимия. 1971. Т. 7. №7. – С. 1025.
30. Gayer K.N., Zajicek O.T. Dissolubility  $\text{GeO}_2$  in aqueous Solutions NaOH at 25 °C // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. – P. 951, 2123.
31. Батенков В.А. О механизме анодного окисления германия // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 6. – С. 816.
32. Arthur J.R. Adsorption and Desorption of Oxygen on Surface (111) of Arsenide Gallium // J. Appl. Phys., 1967. V. 38. N 10. – P. 4023.
33. Батенков В.А., Стукалова И.Н. Термодинамические и экспериментальные значения электродных потенциалов полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  // Термодинамика и материаловедение полупроводников: Тез. докл. Третьей Всесоюз. конф. Т.2. – М.:АН СССР, 1986. – С. 189.
34. Gerischer H., Beck F. Dem Germaniumkorrosionspotential und seine Abhängigkeit fon der Ladugsträgerkonzentration, fon Geschwindigkeit des Korrosion und der Beleuchtung // Z. physik. Chem. N.F. 1960. Bd. 23. – S. 113.
35. Turner D.R. On Mechanism of chemical Etching of the Germanium and Silicon // J.Electrochem. Soc. 1960. V. 107. N 10. – P. 810.
36. Gereth R., Cowher M. Anodic Dissolution of heavily doped N-Type Ge in aqueous Solutions // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. N 6. – P. 645.

37. Батенков В.А., Катаев Г.А. Влияние на коррозионный потенциал германия микроосадков цинка, индия, сурьмы и мышьяка // *Вопр. химии. Труды ТГУ. Сер. хим.* Томск: Изд-во Том. ун-та. 1975. Т. 249. Вып. 10. – С. 9.
38. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников.– М.: Наука, 1983.–312 с.
39. Brattain W.H., Bardeen J. Germanium surface Properties // *Bell Syst. Techn. J.* 1953. V. 32. N1. – P 1.
40. Brattain W.H., Garrett C.G.B. Investigation of Germanium – Electrolyte Interface // *Bell. System. Techn., J.* 1955. V. 34. N 1. – P. 129.
41. Garrett C.G.B., Brattain W.H. Physical Theory of Semiconductor Surface // *Phys. Rev.* 1955. V. 99. N 2. – P. 376.
42. Willams R. Becquerel photovoltaic Effect in binary Compounds // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32. N 5. – P. 1505.
43. Haisty R.W. Photoetching and Plating of GaAs // *J. Electrochem. Soc.* 1961. V. 108. N 8. –P. 790.
44. Gerischer H. Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination // *J. Electrochem. Soc.* 1966. V. 113. N 11. – P. 1174.
45. Gärtner W.W. Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors // *Phys. Rev.* 1959, V.116. N 1.– P. 84.
46. Батенков В.А., Любарец А.И., Иванова И.И. Фотоэлектрохимические реакции на арсениде и фосфиде галлия // *Химизация народного хозяйства – важное условие ускорения научно-технического прогресса. Тез. докл. научно-практ. конф., 1987. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 1987. – С. 33.*
47. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 2. – М. :Мир, 1984. – 456 с.
45. Смирнова Т.П., Шпурик В.Н., Белый В.П., Захарчук Н.Ф. Исследование химического состава поверхности антимонида индия // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982. Вып. 3. № 7. – С. 93.*
46. Батенков В.А., Стукалова И.Н. Об электрохимической активности поверхностных соединений  $A^{III}B^V$ . Барнаул, 1984. Деп. в ВИНТИ 02.01.84. № 68хп-Д84.
47. Батенков В.А., Стукалова И.Н. Вольтамперометрическое исследование поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  // *Электрохимические методы анализа: Тез. II Всесоюз. конф. по электрохимическим методам анализа, 1985 г. Ч. I. –Томск: АН СССР. 1985. – С. 91.*

## ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$c$  Скорость света в вакууме  
 $C$  Молярная концентрация  
 $C$  Электрическая ёмкость  
 $D$  Коэффициент диффузии  
 $e$  Электрон, заряд электрона  
 $ed$  Электрод (electrod)  
 $el$  Электролит (electrolyte)  
 $E$  Электродный потенциал  
 $E_F$  Энергетический уровень Ферми  
 $E_C$  То же для дна зоны проводимости  
 $E_V$  То же для потолка валентной зоны  
 $\Delta E_g$  Ширина запрещённой зоны  
 $\xi$  Напряжённость электрического поля  
 $f$  Частота. Доля. Коэффициент  
 $F$  Число Фарадея  
 $G$  Энергия Гиббса  
 $h$  Постоянная Планка  
 $h\nu$  Энергия фотона  
 $i$  Плотность электрического тока  
 $I$  Электрический ток  
 $k$  Постоянная Больцмана  
 $L$  Длина, ширина, толщина  
 $m$  Масса  
 $m_n$  Относительная масса электрона  
 $m_p$  Относительная масса пазона  
 $M$  Металл  
 $M$  Молярная масса  
 $n$  Число электронов электрохимической реакции  
 $n$  Концентрация электронов,  $\text{см}^{-3}$   
 $N_A$  Постоянная Авогадро  
 $N_A$  Концентрация акцепторов  
 $N_D$  Концентрация доноров  
 $p$  Концентрация пазонов,  $\text{см}^{-3}$   
 $P$  Давление  
 $Q$  Количество электричества  
 $R$  Омическое сопротивление  
 $sc$  Полупроводник (semiconductor)  
 $sd$  Твёрдая фаза (solid)  
 $S$  Площадь  
 $t$  Время  
 $T$  Температура в Кельвинах  
 $U$  Электрическое напряжение  
 $v$  Скорость  
 $V$  Объём  
 $w$  Работа выхода электрона  
 $z$  Заряд иона

$\alpha$  Коэффициент переноса заряда в анодной реакции  
 $\beta$  Коэффициент неидеальности, переноса  
 $\delta$  Толщина диффузионного слоя, плёнки  
 $\varepsilon$  Диэлектрическая проницаемость  
 $\eta$  Перенапряжение; квантовый выход  
 $\lambda$  Длина волны  
 $\mu$  Подвижность носителей  
 $\nu$  Частота излучения  
 $\rho$  Удельное сопротивление  
 $\sigma$  Проводимость  
 $\tau$  Время жизни носителей  
 $\varphi$  Электростатический потенциал: внутренний, Гальвани и др.  
 $\psi$  Внешний потенциал

### ИНДЕКСЫ

#### Надстрочные

$^{\circ}$  Стандартное значение  
 $z, y$  Заряд иона

#### Подстрочные

$a$  Анодный ток  
 $act$  Активация, активационный  
 $ad$  Адсорбированный  
 $i^{\circ}$  Анодный предельный ток ( $l$  - limit)  
 $A$  Акцептор  
 $bd$  Пробой (break-down) напряжения  
 $corr$  Коррозионный  
 $d$  Диффузионный; вырожденный  
 $D$  Донор  
 $e$  Электрон, электронный  
 $el$  Электролит  
 $f$  Фаза, фазовый; пленка (film)  
 $i$  Ток, токовый;  $i$ -тая частица  
 $k$  Катодный ток  
 $K$  Катион  
 $lim$  Предел, предельный  
 $m$  Металл, металлический  
 $n$  Электронный  
 $om$  Омический  
 $Ox$  Окислитель  
 $p$  Пазонный (дырочный)  
 $R$  Восстановитель  
 $s$  Поверхность, поверхностный  
 $x$  Химический  
 $эх$  Электрохимический

## Предметный указатель

- Ад-атомы, 48
- Анодирование, 82
  - антимонида индия, 86, 90
  - арсенида галлия, 90
  - выбор условий, 89
  - историческая справка, 82
  - кремния, 90
  - общие закономерности, 83
  - полупроводников, 82
  - техника, 90
- Анодное напряжение пробоя, 59
- Анодное окисление
  - германия, 59
    - выход по току, 59
    - продукты окисления, 60
  - кремния
    - продукты окисления, 70
- Анодное растворение, 54
  - анизотропное, 88
  - арсенида галлия *n*-типа, 76
    - наклон анодных кривых, 78
    - предельный анодный ток., 79
  - арсенида галлия *p*-типа, 75
  - германия *n*-типа
    - предельный анодный ток, 56
  - германия *p*-типа, 54
    - влияние pH раствора, 55
    - в растворах HF, 55
  - общая схема, 65
  - кремния *n*-типа, 70
  - кремния *p*-типа, 69
  - полирующее, 88
  - селективное, 88
- Барьер
  - Бардина, 22
  - Шоттки, 21
- Восстановление окислителей на полупроводнике, 101
- Время жизни неравновесных носителей заряда, 15, 17
- Выделение водорода, механизм
  - на арсениде галлия 100
  - на германии 99
- Генерация носителей заряда, 10, 14
  - биполярная, 10, 15
  - межзонная, 10, 14
  - монополярная, 10
  - примесная, 14
  - светом, 16
- Грани и плоскости кристалла, 8
- Диаграмма *E*, pH для равновесной системы арсенид галлия– вода, 127
- Диффузионная длина, 14
- Диффузионное перенапряжение
  - в полупроводнике, 47
  - в растворе, 44
- Диффузионный ток, 14
  - пазонов, 46
  - предельный, 43
  - частиц раствора, 42
- Диффузия, 42
- Дрейфовая подвижность, 13
- Дрейфовый ток, 13
- Дырка, 4, 9
- Ёмкость границы раздела полупроводник – электролит, 30
- Закон Фарадея, 32
- Зона
  - валентная, 9
  - запрещённая, 10
  - проводимости, 9
- Индексы Миллера, 8
- Инжектирующие окислители, 58
- Ионизация донорной примеси, 12
- Катодное восстановление окислителей на полупроводнике, 102
- Катодное выделение металлов
  - влияние комплексообразования, 105
  - влияние плотности тока, 104
  - влияние природы металла, 104
  - влияние pH, 105
  - влияние состава раствора, 105
  - стадии процесса, 102
- Катодные реакции
  - восстановления частиц раствора, 98
  - общие схемы, 98
  - разрушения полупроводников, 98
- Квантовый выход, 15
- Кинетика и механизм роста анодных пленок, 84
- Конвекция, 42
- Контакт металл – полупроводник
  - вид ВАХ для разных структур, 113
  - влияние природы металла, 111
  - влияние природы полупроводника, 111
  - влияние условий нанесения металла, 111
  - вольтамперные характеристики, 20
  - высота барьера, 21
  - природа униполярной проводимости, 113
  - структура контакта, 21
  - схемы структур контактов, 112
  - термоэлектронная эмиссия, 22
  - физическая теория выпрямления, 22
  - физическая теория выпрямления, 110
  - электрическая схема контакта, 114
  - энергетическая схема, 21
- Контролирующей стадия, 34

Концентрация носителей заряда  
     в акцепторном полупроводнике, 12  
     в донорном полупроводнике, 12  
     в собственном полупроводнике, 11  
 Коррозия, 101  
 Коэффициент  
     диффузии, 14  
     неидеальности, 22  
     переноса носителей заряда, 37  
     поглощения света, 16  
     умножения анодного тока, 58  
     природа, 66  
 Красная граница фотовозбуждения, 14  
 Методы измерения толщины анодной плёнки, 91  
 Механизм анодного растворения  
     арсенида галлия, 76  
     германия  
         до Ge (II)  
         стадии процесса, 64  
         в растворах HF, 67  
         по Геришеру., 62  
         по Тарнеру, 61  
     кремния  
         гидридный, 72  
         по Меммингу и Швандту, 71  
         по Тарнеру, 71  
 Механизм реакций  
     химический, 32  
     электрохимический, 32  
 Миграция, 42  
 Носители заряда  
     неосновные, 12  
     неравновесные, 11  
     основные, 12  
     равновесные, 11  
 Область пространственного заряда, 17, 28  
 Оксидирование, 82  
 Отклонения реальных ВАХ, 22  
 Пазон, 4, 9  
 Перенапряжение, 35  
     диффузионное, 35  
     фазовое, 35, 48  
     химическое, 35, 47  
     электрохимическое, 35  
 Плотность тока обмена, 34  
 Полупроводник, 6  
     бинарный, 6  
     вырожденный, 13  
     компенсированный, 13  
     тройной, 6  
     элементный, 6  
 Поляризационная кривая  
     анодная, 49  
     катодная, 50  
 Поляризация, 35  
     активационная, 35  
     концентрационная, 35  
     омическая, 48  
 Потенциал  
     внешний, 26  
     внутренний, 26  
     Вольта, 26  
     Гальвани, 26  
     распределение, 29  
     окислительно-восстановительного электрода, 121  
     оксидного электрода, 121  
     поверхностный, 26  
     электрода I рода, 120  
     электрода II рода, 120  
     электродный, 29  
     электростатический, 26  
     электрохимический, 27  
 Примесь  
     акцепторная, 9  
     донорная, 9  
 Природа предельного анодного тока, 80  
 Проводимость  
     примесная, 9  
     собственная, 8  
 Работа выхода электрона, 21, 27  
 Равновесный электродный потенциал  
     арсенида галлия, 125  
     германия, 124  
     уравнения реакций, потенциала  
         для арсенида галлия, 126  
         для германия, 125  
 Режимы анодирования, 86  
 Рекомбинационные ловушки, 18  
 Рекомбинация носителей заряда, 10  
     межзонная излучательная, 15, 24  
     скорость рекомбинации, 19, 20  
     через ловушки, 18  
     время жизни 20  
 Скорость дрейфа, 14  
 Скорость коррозии полупроводников, 136  
 Скорость рекомбинации, 15  
 Скорость роста анодных плёнок, 85  
 Слой  
     Гельмгольца, 28  
     Гуи, 28  
 Стадии электродного процесса 34  
     анодного растворения германия, 34  
 Стандартные электродные потенциалы полупроводников  $A^{III}B^V$ , 128  
 Строение границы раздела  
     полупроводник – электролит, 28  
 Схема движения носителей зарядов, 32

Ток миграции, 45  
 Ток обмена, 34  
 Толщина  
   диффузионного слоя, 43  
   области пространственного заряда, 29  
   слоя Гуи, 29  
 Травитель, 101  
 Травление, 101  
 Удельная проводимость, 14  
 Уравнение  
   Тафеля, 38  
 Фотопотенциал, 143  
   физическая теория, 145  
   электрохимическое объяснение, 145  
 Фотопотенциал полупроводников  
   кинетика изменения, 144  
   экспериментальные значения, 143  
 Фотопроводимость полупроводников, 16  
   стационарная, 17  
 Фототок  
   диффузионный, 18  
   дрейфовый, 18  
   основное уравнение, 18  
 Фоточувствительность полупроводников, 14  
 Фотоэлектрохимические элементы, 148  
   коэффициент полезного действия, 148  
   напряжение холостого хода, 148  
   принципы работы, 148  
   пути повышения эффективности, 149  
   типы, 148  
   ток короткого замыкания, 148  
   требования к полупроводнику, 149  
   требования к электролиту, 149  
   требования ко второму электроду, 149  
   характеристики, 148  
 Фотоэлектрохимия, 142  
 Химическое восстановление металлов., 101  
 Химическое никелирование, 102  
 Ширина запрещённой зоны, 10  
 Электродный потенциал  
   зависимость от pH  
     полупроводники  $A^{III}B^V$ , 140  
   коррозионный, 131  
   определение, 119  
   полиоксидный, 131  
     кинетическое уравнение, 133  
     схема, 132  
     термодинамическое уравнение, 133  
   равновесный, 119  
   смешанный, 130  
   стационарный, 128, 130  
 Электродный потенциал полупроводника  
   зависимость от pH  
     арсенида галлия, 135  
     германия, 135  
     полуэмпирическое уравнение  
       арсенид галлия, 139  
       германий, 137  
   коррозионный  
     обсуждение, 142  
     экспериментальные данные, 141  
   смешанный  
     экспериментальные данные, 134  
 Электродный потенциал полупроводников  
    $A^{III}B^V$  в темноте и при освещении, 144  
 Электроды  
   I рода, 120  
   II рода, 120  
   окислительно-восстановительные, 120  
 Электронвольт, 9  
 Электроосаждение металлов на полупроводник  
   выбор электролитов, 109  
   особенности, 107  
   составы электролитов, 108  
   условия электроосаждения, 108  
   центры кристаллизации металла, 108  
 Электроосаждение сплавов  
   влияние комплексообразования, 106  
   состав электролита, 106  
   условия получения сплавов, 106  
 Электрополирование  
   антимонида индия, 89  
   арсенида галлия, 89  
   выбор условий, 88  
   германия, 89  
   кремния, 89  
 Электрохимическая кинетика  
   анодная поляризация, 38, 42  
   катодная поляризация, 38, 42  
   общее уравнение, 41  
   основное уравнение, 36, 37  
   с участием пазонов, 40, 41  
   с участием электронов, 39, 41  
 Электрохимия полупроводников  
   значение, 4  
   особенности, 4  
   предмет, 4  
 Энергетический уровень  
   дна зоны проводимости, 9  
   потолка валентной зоны, 9  
   Ферми, 10  
 Эффективная масса плотности состояний  
   пазонов, 11  
   электронов, 11  
 Эффективная относительная масса  
   пазона, 11  
   электрона, 11  
 Эффективная плотность состояний  
   в валентной зоне, 11  
   в зоне проводимости, 11



# О г л а в л е н и е

|   |    |
|---|----|
| <b>Предисловие</b>  | 3  |
| <b>В В Е Д Е Н И Е</b>  | 4  |
| <b>Литература</b>   | 5  |
| <b>ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ</b>                                  | 6  |
| 1. Полупроводники   | 6  |
| 2. Структура монокристаллов   | 8  |
| 3. Виды проводимости полупроводников                                    | 8  |
| 4. Энергетические зоны полупроводника                                   | 9  |
| 5. Равновесные концентрации электронов и пазонов                        | 10 |
| 6. Вырождение полупроводников   | 13 |
| 7. Электропроводность полупроводников                                   | 13 |
| 8. Фоточувствительность полупроводников                                 | 14 |
| 9. Рекомбинация носителей заряда через ловушки                          | 18 |
| 10. Вольтамперные характеристики контактов металл – полупроводник       | 20 |
| <b>Вопросы</b>  | 23 |
| <b>Задачи</b>   | 24 |
| <b>Литература</b>   | 25 |
| <br>  |    |
| <b>Глава 1. ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ</b>                       | 26 |
| 1.1. Система полупроводник – электролит в равновесии                    | 26 |
| 1.1.1. Разновидности потенциалов  | 26 |
| 1.1.2. Строение границы раздела полупроводник – электролит              | 28 |
| 1.1.3. Методы определения падения потенциала в полупроводнике           | 30 |
| 1.2. Основные понятия кинетики электродных процессов                    | 31 |
| 1.2.1. Предмет и значение кинетики электродных процессов                | 31 |
| 1.2.2. Химический и электрохимический механизмы реакций                 | 31 |
| 1.2.3. Движение носителей заряда в полупроводнике и на контакте с водой | 32 |
| 1.2.4. Стадии электродных процессов                                     | 34 |
| 1.2.5. Электродная поляризация, перенапряжение                          | 34 |
| 1.3. Электрохимическая кинетика   | 36 |
| 1.3.1. Общие кинетические уравнения                                     | 36 |
| 1.3.2. Основное уравнение электрохимической кинетики                    | 36 |
| 1.3.3. Анализ основного уравнения электрохимической кинетики            | 38 |
| 1.3.4. Общее уравнение электрохимической кинетики                       | 38 |
| 1.3.5. Анализ общего уравнения  | 41 |
| 1.4. Диффузионная кинетика  | 42 |
| 1.4.1. Диффузионный ток частиц раствора                                 | 42 |
| 1.4.2. Диффузионное перенапряжение в растворе                           | 44 |
| 1.4.3. Диффузионный ток пазонов в полупроводнике                        | 45 |
| 1.4.4. Диффузионное перенапряжение в полупроводнике                     | 47 |
| 1.5. Общий вид поляризационных кривых                                   | 47 |
| 1.5.1. Химическое перенапряжение  | 47 |
| 1.5.2. Фазовое перенапряжение   | 48 |
| 1.5.3. Омическая поляризация  | 48 |
| 1.5.4. Общий вид поляризационных кривых                                 | 49 |
| <b>Вопросы</b>  | 50 |
| <b>Задачи</b>   | 52 |
| <b>Литература</b>   | 53 |

|   |               |
|---|---------------|
| <b>Глава 2. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ</b>                             | <b>54</b>     |
| <b>2.1. Анодное растворение германия</b>                                      | <b>54</b>     |
| 2.1.1. Анодное растворение германия <i>p</i> -типа                            | 54            |
| 2.1.2. Анодное растворение германия <i>n</i> -типа                            | 56            |
| 2.1.3. Анодное окисление германия   | 59            |
| <b>2.2. Механизм анодного растворения германия</b>                            | <b>61</b>     |
| 2.2.1. Механизм анодного растворения германия до Ge (IV)                      | 61            |
| 2.2.2. Механизм анодного растворения германия до Ge (II)                      | 63            |
| 2.2.3. Общая схема анодного растворения германия                              | 65            |
| 2.2.4. Природа коэффициента умножения тока                                    | 66            |
| 2.2.5. Механизм анодного растворения германия в растворах HF                  | 67            |
| <b>2.3. Анодное растворение кремния</b>                                       | <b>68</b>     |
| 2.3.1. Анодное растворение кремния <i>p</i> -типа в растворах HF              | 69            |
| 2.3.2. Анодное растворение кремния <i>n</i> -типа                             | 70            |
| 2.3.3. Механизм анодного растворения кремния в концентрированных растворах HF | 71            |
| 2.3.4. Гидридный механизм анодного растворения кремния                        | 72            |
| 2.3.5. Механизм анодного растворения кремния в разбавленных растворах HF      | 74            |
| <b>2.4. Анодное растворение арсенида галлия</b>                               | <b>74</b>     |
| 2.4.1. Особенности строения и электрохимии полупроводниковых соединений       | 74            |
| 2.4.2. Свойства арсенида галлия   | 75            |
| 2.4.3. Анодное растворение арсенида галлия <i>p</i> -типа                     | 75            |
| 2.4.4. Механизм анодного растворения арсенида галлия                          | 76            |
| 2.4.5. Анодное растворение арсенида галлия <i>n</i> -типа                     | 76            |
| 2.4.6. Анализ результатов анодного растворения арсенида галлия <i>n</i> -типа | 78            |
| <b>2.5. Природа предельного анодного тока</b>                                 | <b>80</b>     |
| <b>2.6. Анодирование полупроводников</b>                                      | <b>81</b>     |
| 2.6.1. В в е д е н и е  | 81            |
| 2.6.2. Общие закономерности анодирования                                      | 83            |
| 2.6.3. Кинетика и механизм роста анодных пленок                               | 84            |
| 2.6.4. Анодирование антимонида индия  | 86            |
| <b>2.7 Практика анодного растворения и анодирования полупроводников</b>       | <b>87</b>     |
| 2.7.1. Анодное полирование и локальное растворение полупроводников            | 87            |
| 2.7.2. Анодирование полупроводников   | 89            |
| 2.7.3. Методы измерения толщины анодной плёнки                                | 90            |
| <b>Вопросы</b>  | <b>91</b>     |
| <b>Задачи</b>   | <b>93</b>     |
| <b>Литература</b>   | <b>95</b>     |
| <br><b>Глава 3. КАТОДНЫЕ РЕАКЦИИ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ</b>                       | <br><b>98</b> |
| <b>3.1. В в е д е н и е</b>   | <b>98</b>     |
| 3.1.1. Значение катодных процессов, первые работы                             | 98            |
| 3.1.2. Общие схемы катодных реакций   | 98            |
| <b>3.2. Выделение водорода, гидридов</b>                                      | <b>99</b>     |
| 3.2.1. Германий   | 99            |
| 3.2.2. Арсенид галлия   | 100           |
| <b>3.3. Восстановление окислителей</b>  | <b>101</b>    |
| 3.3.1. Восстановление окислителей без внешнего тока                           | 101           |
| 3.3.2. Катодное восстановление окислителей                                    | 102           |
| <b>3.4. Электроосаждение металлов (теория)</b>                                | <b>102</b>    |
| 3.4.1. Стадии катодного выделения металлов                                    | 102           |
| 3.4.2. Факторы, влияющие на катодное выделение металлов                       | 104           |
| 3.4.3. Электроосаждение сплавов   | 106           |

|  |         |
|--|---------|
| <b>3.5. Электроосаждение металлов и сплавов на полупроводники</b>                              | 107     |
| 3.5.1. Значение электроосаждения металлов на полупроводники                                    | 107     |
| 3.5.2. Особенности электроосаждения металлов на полупроводник                                  | 107     |
| 3.5.3. Центры кристаллизации металла на полупроводнике   | 108     |
| 3.5.4. Выбор электролитов и условий электроосаждения металлов                                  | 109     |
| <b>3.6. Вольтамперные характеристики контактов полупроводника с электроосаждённым металлом</b> | 110     |
| 3.6.1. О физической теории выпрямления на контакте МП  | 110     |
| 3.6.2. Влияние различных факторов на параметры ВАХ контактов МП                                | 111     |
| 3.6.3. Природа униполярной проводимости контакта МП  | 113     |
| 3.6.4. Электрическая схема контакта МП   | 114     |
| <b>Вопросы</b>   | 115     |
| <b>Задачи</b>  | 116     |
| <b>Литература</b>  | 117     |
| <br><b>Глава 4. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОЛУПРОВОДНИКА</b>                                       | <br>119 |
| <b>4.1. Равновесный потенциал (теория)</b>   | 119     |
| 4.1.1. Общие понятия   | 119     |
| 4.1.2. Оксидный электрод   | 121     |
| 4.1.3. Нестехиометрические оксидные электроды  | 123     |
| <b>4.2. Равновесный потенциал полупроводников</b>  | 124     |
| 4.2.1. Германий  | 124     |
| 4.2.2. Арсенид галлия  | 125     |
| 4.2.3. Другие полупроводники $A^{III}B^V$  | 128     |
| <b>4.3. Стационарный потенциал (теория)</b>  | 128     |
| 4.3.1. Общие понятия [1, 2]  | 128     |
| 4.3.2. Смешанный электродный потенциал   | 130     |
| 4.3.3. Стационарный электродный потенциал  | 130     |
| 4.3.4. Коррозионный электродный потенциал  | 131     |
| <b>4.4. Потенциал полиоксидного электрода</b>  | 131     |
| <b>4.5. Смешанный потенциал полупроводников (эксперимент)</b>                                  | 134     |
| 4.5.1. Смешанный потенциал, экспериментальные данные   | 134     |
| 4.5.2. Скорость коррозии полупроводников и ток обмена  | 136     |
| 4.5.3. Анализ экспериментальных значений смешанного потенциала                                 | 137     |
| 4.5.4. Уравнения смешанного потенциала полупроводников как функции pH                          | 137     |
| <b>4.6. Коррозионный потенциал полупроводников</b>   | 141     |
| 4.6.1. Особенности коррозионного потенциала полупроводников                                    | 141     |
| 4.6.2. Объяснение коррозионного потенциала   | 142     |
| <b>4.7. Фотопотенциал</b>  | 142     |
| 4.7.1. Предмет фотоэлектрохимии полупроводников  | 142     |
| 4.7.2. Историческая справка  | 143     |
| 4.7.3. Экспериментальные значения фотопотенциала полупроводников                               | 143     |
| 4.7.4. Физическая теория фотопотенциала  | 145     |
| 4.7.5. Электрохимическое объяснение фотопотенциала   | 145     |
| 4.7.6. Фотоэлектрохимические элементы  | 148     |
| <b>Вопросы</b>   | 149     |
| <b>Задачи</b>  | 151     |
| <b>Литература</b>  | 152     |
| <b>Перечень обозначений</b>  | 155     |
| <b>Предметный указатель</b>  | 156     |

*Учебное издание*

**Батенков Владислав Александрович**

## **Электрохимия полупроводников**

Издание 2-ое, дополненное

РЕДАКТОРЫ:

**Н. Я. Тырышкина**

Набор текста и компьютерная подготовка оригинал-макета **В. Батенкова**

Лицензия ЛР № 020261 от 14.01.97

н/к

Подписано в печать

Печать офсетная.

Формат 84х108/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л.10. Уч.-изд. л. 12,8

Тираж 100 экз. Заказ .

---

Типография издательства Алтайского госуниверситета:

656099, Барнаул, ул. Димитрова, 66