

Ю. В. ПЛЕСКОВ

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ГЕРМАНИЕВOM КАТОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинem 17 IX 1959)

В электрохимических процессах на полупроводниковом электроде могут принимать участие свободные электроны и дырки. Ранее было высказано мнение ⁽¹⁾, что восстановительные реакции на германиевом электроде протекают с участием свободных электронов. Согласно другому предположению ⁽²⁾, при восстановлении $K_3Fe(CN)_6$ на германиевом катоде электроны переходят на ионы $Fe(CN)_6^{3-}$ из валентной зоны германия, оставляя в ней дырки. В прежней работе автора ⁽³⁾ прямым методом было доказано наличие инжекции дырок в германий n -типа при восстановлении ионов $Fe(CN)_6^{3-}$ и MnO_4^- . Таким образом, граница раздела германий — электролит может служить как бы эмиттером в случае протекания на ней некоторых восстановительных процессов.

Целью настоящей работы было исследование кинетики и измерение коэффициента инжекции (доли валентных электронов в общем токе) некоторых реакций восстановления на германиевом электроде.

Методика эксперимента

Электроды для измерения коэффициента инжекции представляли собой диски диаметром 6 мм и толщиной около 0,12 мм, изготовленные из монокристаллического германия n -типа с удельным сопротивлением ρ 2,5 ом·см и диффузионной длиной дырок L 0,5—0,7 мм; кристаллографическая ориентация (111). По окружности диска располагался кольцевой омический никелевый контакт, припаянный оловом. На одной стороне германиевой пластинки в центре находился p — n -переход, образованный сплавлением индия (диаметр перехода около 3 мм). Качество обоих контактов проверялось снятием вольтамперных характеристик в постоянном токе, а также в переменном токе с помощью катодного осциллографа. Вся поверхность электрода покрывалась силиконовым лаком и парафином, за исключением круга диаметром 1—2 мм на стороне, противоположной p — n -переходу. Эта свободная поверхность помещалась в электролит, в котором находились вспомогательный электрод для поляризации и электрод сравнения. При пропускании катодного тока через границу германий — электролит она являлась эмиттером; коллектором служил p — n -переход. Изменение обратного тока коллектора $\Delta I_{колл}$ (при смещении $V_{колл} = 3$ в) в зависимости от тока восстановления $I_{восст}$ записывалось с помощью электронного пьезографа ПЭ-312; из полученных данных рассчитывалась величина коэффициента усиления по току $\alpha = \left(\frac{\Delta I_{колл}}{I_{восст}} \right)_{V_{колл}}$ этого своеобразного триода

(все измерения проводились в постоянном токе). Так как расстояние от p — n -перехода до электролита не превышало 70—80 мк, то почти все дырки, инжектированные в электрод электрохимической реакцией, достигали коллектора (коэффициент передачи в плоскостных триодах аналогичной конструкции составляет 0,96—0,99). Поэтому измеренные величины α практически совпадают с коэффициентом инжекции γ при условии, что скорость поверхностной рекомбинации на границе германий — электролит мала. Незначительная

величина $\Delta I_{\text{колл}}$ при погружении сухого электрода в исследуемые растворы (при $I_{\text{восст}} = 0$), а также литературные данные (^{4, 5}) показывают, что это предположение, по-видимому, является обоснованным (в отсутствие адсорбированного водорода на электроде).

Поляризационные кривые снимались с помощью полярографа ПЭ-312 на вращающихся дисковых электродах из платины и монокристаллического германия *n*-типа ($\rho = 1,8 \text{ ом} \cdot \text{см}$, $L = 0,3 \text{ мм}$) и *p*-типа ($\rho = 2,8 \text{ см} \cdot \text{см}$, $L = 0,3 \text{ мм}$).

Перед измерениями германиевые электроды травились в смеси СР-4. Применялись реактивы высокой степени чистоты. Все измерения проводились в атмосфере очищенного азота в темноте. Значения электродных потенциалов приводятся против нормального водородного электрода.

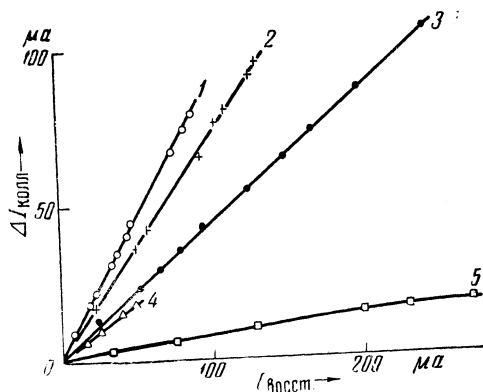


Рис. 1. Изменение обратного тока коллектора в зависимости от тока восстановления: 1 — KMnO_4 ; 2 — $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 3 — KJ_3 ; 4 — хинон; 5 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Полученные результаты

Измерение коэффициента инжекции. На рис. 1 приведены кривые зависимости $\Delta I_{\text{колл}}$ от $I_{\text{восст}}$ для 5 различных окислителей. Во всех случаях α лежит между 0 и 1 и, кроме $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, не зависит от $I_{\text{восст}}$ (табл. 1).

Восстановление H_2O_2 не влияет на $I_{\text{колл}}$ и, следовательно, не сопровождается инжекцией дырок в германий. В случае $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и KMnO_4 некоторое влияние на α оказывает концентрация окислителя; в случае KJ_3 α не зависит от его концентрации.

Таблица 1

Восстанавливающееся вещество	Конц. восстанавливающегося вещества, мол/л	Индифферентный электролит	Потенциал германия, в	Коэффициент инжекции γ	Максимальное значение $i_{\text{восст}}$, ма/см ²
KMnO_4	0,12	1 N H_2SO_4	0,2	0,78—0,88	13,5
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,28—0,56	1—2 N KOH	—0,2	0,66—0,80	8,6
KJ_3	0,1—0,33	1 N KJ	0,2	0,42	22
Хинон	0,4	1 N H_2SO_4	—0,4	0,38	3,3
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,04—0,12	1 N H_2SO_4	—0,4	0,03—0,08	83
H_2O_2	0,4	0,3 N K_2SO_4	—0,7	0	20

Измеряемые значения α очень чувствительны к состоянию поверхности электрода. С увеличением отрицательного потенциала германия, по мере приближения к потенциалу выделения водорода, α начинает падать (рис. 1, 5). Выделяющийся на германиевом катоде водород, адсорбируясь на полупроводнике (или внедряясь в кристаллическую решетку), резко увеличивает скорость поверхностной рекомбинации (⁶), что сопровождается изменением электрохимических свойств германия (^{3, 5}). Очевидно, адсорбция водорода начинается при менее отрицательных потенциалах, чем его видимое выделение на электроде, и вызывает уменьшение коэффициента передачи применявшихся электродов, а следовательно, и α . Возможно, малые значения α в случае восстановления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и отсутствие инжекции при восстановлении H_2O_2 объясняются тем, что эти реакции протекают при весьма отрицательных потенциалах, вблизи потенциала выделения водорода, и, следовательно, на наводороженном электроде.

Поляризационные кривые всех исследованных веществ (состав растворов указан в табл. 1) на электродах из платины и германия *n*-типа имеют форму хорошо выраженной волны, причем плотность предельного тока $i_{пр}$ на обоих металлах одинакова (кривая восстановления $KMnO_4$ на германии содержит 2 волны). Плотность предельного тока пропорциональна корню квадратному из угловой скорости вращения электрода ω (рис. 2, 4); следовательно, предельные скорости реакций восстановления на Pt и Ge *n*-типа определяются скоростью диффузии в растворе частиц восстанавливающихся веществ к поверхности электрода (?) и не зависят от материала электрода. Освещение электрода не меняет высоты волны и почти не влияет на форму поляризационной кривой на германии *n*-типа.

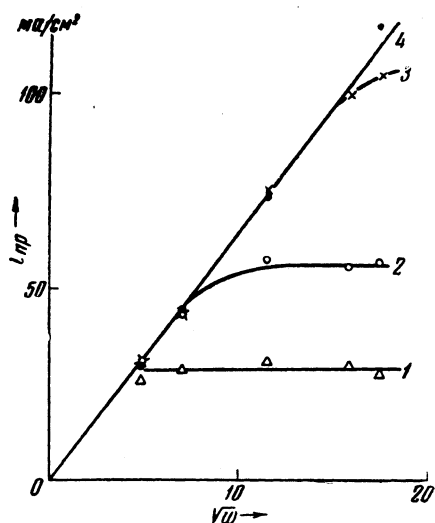


Рис. 2. Зависимость предельного тока восстановления KJ_3 (0,096 *N*) на вращающемся дисковом германиевом электроде от $\sqrt{\omega}$. 1— Ge *p*-типа; 2— то же (при умеренном освещении электрода); 3 — то же (наводороженный электрод); 4— Ge *n*-типа

n-типа, и мало зависит от размешивания раствора (рис. 2, 1). При освещении электрода кривая не только сдвигается в сторону положительных значений потенциала, но и величина предельного тока увеличивается и достигает значения, соответствующего электродам из Pt и Ge *n*-типа (рис. 3, 2). Такое же влияние на волну восстановления KJ_3 оказывает предварительное наводороживание электрода (при плотности тока 10 ма/см² в течение 1—2 мин.). На сильно освещенном или наводороженном германии *p*-типа предельный ток пропорционален $\sqrt{\omega}$ почти во всем интервале использованных плотностей тока (рис. 2, 3). При умеренном освещении электрода прямая пропорциональность между $i_{пр}$ и $\sqrt{\omega}$ имеет место в небольшом интервале $i_{пр}$ (рис. 2, 2).

Кривые восстановления $K_3Fe(CN)_6$, $K_2Cr_2O_7$, хинона и H_2O_2 на дырочном германии также содержат 1 волну (кривая $KMnO_4$ 2 волны), причем величина $i_{пр}$ та же, что и на электродах из Pt и Ge *n*-типа до плотностей тока 20 ма/см² (в случае $K_3Fe(CN)_6$ — до 100 ма/см²). Предельный ток пропорционален $\sqrt{\omega}$. Однако кривые сдвинуты на 0,2—0,3в в сторону отрицательных значений потенциала по сравнению с кривыми на Ge *n*-типа; при освещении электрода они приближаются к соответствующим кривым, снятым на электронном германии.

Высота волны восстановления KJ_3 на Ge *p*-типа (рис. 3, 1) меньше, чем на Ge *n*-типа (рис. 3, 2). При освещении электрода кривая не только сдвигается в сторону положительных значений потенциала, но и величина предельного тока увеличивается и достигает значения, соответствующего электродам из Pt и Ge *n*-типа (рис. 3, 2). Такое же влияние на волну восстановления KJ_3 оказывает предварительное наводороживание электрода (при плотности тока 10 ма/см² в течение 1—2 мин.). На сильно освещенном или наводороженном германии *p*-типа предельный ток пропорционален $\sqrt{\omega}$ почти во всем интервале использованных плотностей тока (рис. 2, 3). При умеренном освещении электрода прямая пропорциональность между $i_{пр}$ и $\sqrt{\omega}$ имеет место в небольшом интервале $i_{пр}$ (рис. 2, 2).

Обсуждение результатов

Приведенные выше значения коэффициента инжекции показывают, что во всех рассмотренных случаях (кроме H_2O_2) в реакцию восстановления на германиевом электроде вовлекаются как свободные, так и валентные электроны. Дробные и не всегда постоянные значения γ не позволяют, по-видимому, связать долю свободных и валентных электронов с какой-либо молекулярной схемой реакции. Вероятно, реакция одновременно протекает по двум путям, причем доля того и другого зависит в каждом отдельном случае от положения энергетического уровня, который занимают восстанавливающиеся ионы или молекулы, по отношению к энергетическим зонам полупроводника.

Неоднократно высказывалось мнение ^(1,5), что меньшая скорость реакций восстановления на электродах из германия дырочного типа проводимости по сравнению с электронным германием объясняется меньшей концентрацией в дырочном материале свободных электронов, которые участвуют в катодных процессах. То обстоятельство, что восстановление KMnO_4 и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ на германии p -типа не испытывает торможения, связано с тем, что эти реакции протекают в основном с участием валентных электронов. Предельный ток восстановления хинона, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2O_2 достигается на наводороженном электроде с высокой скоростью поверхностной рекомбинации и поэтому не зависит от типа проводимости Ge. Большая величина перенапряжения на Ge p -типа по сравнению с n -типом объясняется, возможно, падением потенциала в обедненном свободными носителями поверхностном слое, возникающем при катодной поляризации дырочного полупроводника относительно раствора ⁽⁶⁾. Освещение электрода сопровождается генерацией свободных носителей и устраняет этот эффект.

В токе восстановления KJ_3 доля свободных электронов весьма велика (около 60%). Предельный ток этой реакции на германии p -типа в темноте (рис. 2, 1) почти не зависит от перемешивания раствора и определяется скоростью диффузии свободных электронов из глубины полупроводника к поверхности электрода, где они вступают в реакцию. На освещенном или предварительно наводороженном электроде свободные электроны в избытке генерируются, соответственно, светом или в слое с высокой скоростью рекомбинации, и скорость электродной реакции определяется более медленной стадией — диффузией ионов J_3^- в растворе к поверхности электрода.

Полученные данные позволяют сделать некоторые заключения о механизме химического травления германия. Как правило, смеси для травления включают в себя окислители HNO_3 , H_2O_2 , J_2 , Br_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. ⁽⁹⁾. Возможно, восстановление многих окислителей на германии протекает с участием валентных электронов и является источником дырок, которые затем участвуют в растворении германия n -типа. Однако в случае H_2O_2 такой механизм не кажется вероятным.

Приношу глубокую благодарность проф. Б. Н. Кабанову за помощь при обсуждении результатов и И. Г. Ерусалимчику за предоставление электродов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
10 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Bell System Techn. J., **34**, 129 (1955).
- ² Н. Герисчер, F. Beck, Zs. phys. Chem., N. F., **13**, 389 (1957). ³ Ю. В. Плещков, ДАН, **126**, 111 (1959). ⁴ W. W. Harvey, H. C. Gatos, J. Appl. Phys., **29**, 1267 (1958). ⁵ J. B. Flynn, J. Electrochem. Soc., **105**, 715 (1958). ⁶ М. Гривен, В кн. Modern Aspects of Electrochemistry, ред. J. O. Bockris, London, **2**, 1959, стр. 396.
- ⁷ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959. ⁸ Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ДАН, **124**, 609 (1959). ⁹ P. Wang, Sylvania Technologist, **11**, 50 (1958).

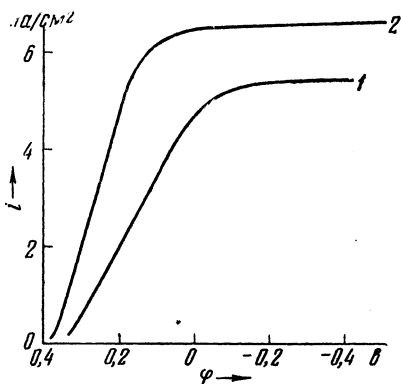


Рис. 3. Полярограммы восстановления KJ_3 ($2,07 \cdot 10^{-2} \text{ N}$) на вращающемся дисковом электроде из германия p -типа: 1 — в темноте, 2 — при освещении. Скорость вращения электрода 440 об/мин