

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. ПЛЕСКОВ

РОЛЬ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ПРОЦЕССЕ  
АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 II 1960)

Исследования анодного растворения германия показали, что этот процесс протекает с участием дырок. При достаточно высокой плотности тока анодного растворения германия  $n$ -типа, в котором дырки являются неосновными носителями, граница германий — электролит является своего рода коллектором дырок, причем имеет место «умножение тока» на коллекторе, связанное с участием в реакции и свободных электронов полупроводника. Другими словами, переходящий в раствор атом германия передает электроны одновременно в валентную (для чего необходимы дырки) и в свободную зоны. Суммарное уравнение реакции (в кислой среде)  $\text{Ge} + x \text{e} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{GeO}_3 + (4-x)\text{e} + 4\text{H}^+$ . Для коэффициента умножения тока  $\alpha_0 = 4/x$  (равного отношению предельного тока анодного растворения к предельному току диффузии дырок из объема полупроводника к его поверхности) разные авторы (<sup>1-4</sup>) приводят значения от 1,3 до 4,4. Были сделаны попытки связать величину  $\alpha_0$  с той или иной молекулярной схемой реакции (<sup>3,5</sup>). Задачей настоящей работы являлось изучение зависимости  $\alpha_0$  от условий анодного растворения германия.

Методика эксперимента

Для измерения  $\alpha'$  мы воспользовались методом, предложенным Брэтеном и Гэрреттом (<sup>1</sup>). Электрод из электронного германия с удельным сопротивлением 3 ом·см и диффузионной длиной дырок 0,7 мм был выполнен в виде тонкого (толщиной около 0,1 мм) диска диаметром 8 мм, на одной стороне которого находился  $p$ — $n$ -переход, а другая сторона погружалась в раствор. По окружности электрода расположен кольцевой омический контакт, припаянный оловом. Качество контактов проверялось снятием вольтамперных характеристик в постоянном и переменном токе. Поверхность электрода (за исключением участка, погруженного в электролит) была изолирована с помощью чистого парафина. Площадь поверхности раздела германий — раствор составляла 0,25 см<sup>2</sup>, площадь  $p$ — $n$ -перехода 0,2 см<sup>2</sup>. Анодное растворение германия проводилось при постоянном потенциале, соответствующем предельному току растворения; в качестве потенциостата мы использовали электронный полярограф ПЭ-312. С помощью  $p$ — $n$ -перехода, включенного в пропускном направлении, осуществлялась инжекция в область  $n$ -типа дырок, которые диффундировали к поверхности раздела германий — раствор и участвовали в реакции растворения. Увеличение тока анодного растворения  $\Delta I_a$  в зависимости от тока инжекции  $I_p$  записывалось автоматически\*. Из полученных данных мы рассчитывали величину коэффициента усиления по току  $\alpha = d(\Delta I_a)/dI_p$  нашей системы, который можно записать в форме  $\alpha = \gamma\beta\alpha'$ , где  $\gamma$  — эффективность эмиттера (доля дырочного тока в токе  $p$ — $n$ -перехода),  $\beta$  — коэффициент пропус-

\* Для большей точности мы измеряли на опыте не  $\Delta I_a$ , а величину  $\Delta I_a - I_p$  (путем соответствующего устройства электрической схемы), т. е. увеличение электронного тока через поверхность электрода.

кания (доля инжектированных эмиттером дырок, которые достигают коллектора, не рекомбинируя),  $\alpha'$  — коэффициент умножения тока на коллекторе (увеличение обратного тока коллектора при увеличении тока дырок на единицу). В плоскостных триодах аналогичной конструкции эффективность эмиттера  $\gamma$  и коэффициент пропускания  $\beta$  весьма близки к 1, так что поток инжекции дырок на поверхность германий — раствор с точностью 2—3% равен пропускному току  $p$ — $n$ -перехода  $I_p$ . Скорость поверхностной рекомбинации на границе германий — водный раствор невелика, как это следует из литературы (<sup>3,6</sup>) и наших косвенных данных. Следовательно, измеренная на опыте величина  $d(\Delta I_a)/dI_p$  практически совпадает с коэффициентом умножения тока  $\alpha'$  реакции анодного растворения.

### Полученные результаты

На рис. 1 приведена зависимость  $\Delta I_a - I_p$  от  $I_p$  для анодного растворения германия в 1 N  $H_2SO_4$  в темноте и при освещении с различной интенсивностью  $E$ ; на рис. 2 и 3 — рассчитанные из этих данных зави-

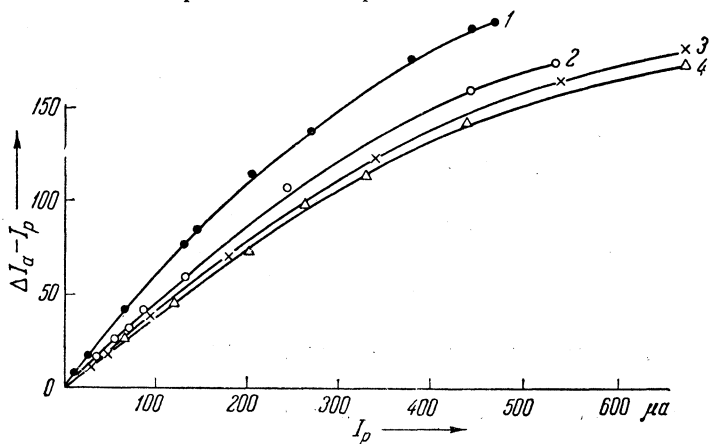


Рис. 1. Ускорение анодного растворения германия ( $\mu a$ ) в 1N  $H_2SO_4$  в зависимости от тока инжекции через  $p$ — $n$ -переход. Освещенность электрода (в условных единицах): 1 — 0; 2 — 3,5; 3 — 5,8; 4 — 7,5

симости  $d(\Delta I_a)/dI_p$  от  $I_p$  и  $E$ . Освещенность  $E$  определялась по увеличению обратного тока  $I_s$   $p$ — $n$ -перехода при освещении (при обратном смещении 3 в) и приводится в условных единицах  $\Delta I_s/I_s^{темн}$ .

Из рис. 1 видно, что при небольших значениях  $I_p (I_p \leq I_a^0)^*$  имеет место прямая пропорциональность между  $\Delta I_a$  и  $I_p$ , отмеченная ранее (<sup>1</sup>), т. е.  $d(\Delta I_a)/dI_p$  сохраняет постоянное значение. Коэффициент умножения тока  $\alpha_0 = [d(\Delta I_a)/dI_p]_{I_p=0}$ , рассчитанный по кривой 1 (рис. 1), составляет 1,6—1,7 (рис. 2), что хорошо согласуется с результатами прямых измерений Брэттена и Гэрретта (<sup>1</sup>) (1,4—1,8) и близко к значению 1,4, полученному Улиром менее прямым методом (<sup>4</sup>), а также к величине 1,6—2,5, рассчитанной по косвенным данным Геришера и Бека (<sup>2,8</sup>) с учетом нашей работы (<sup>7</sup>)\*\*. Величина  $\alpha'_0$  не зависит от потенциала гер-

\* В отсутствие инжекции нормальный предельный ток анодного растворения, применявшихся электродов  $I_a^0$  составлял около 90  $\mu a$ .

\*\* В работах (<sup>2,8</sup>) инжекция дырок в германий производилась не помощью  $p$ — $n$ -перехода, а в результате реакции восстановления  $K_3Fe(CN)_6$ , которая протекает с участием валентных электронов. Отношение  $\Delta I_a$  к току восстановления  $K_3Fe(CN)_6$  составляло 1,3—1,7. По нашим данным (<sup>7</sup>), доля валентных электронов в восстановлении  $K_3Fe(CN)_6$  на германиевом электроде составляет 0,6—0,8 (а не 1, как предполагали авторы работ (<sup>2,8</sup>)).

мания (в интервале 1—3 в) и одинакова при растворении в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 N KOH; в 48%-м растворе HF  $\alpha'_0 = 1,3^*$ .

При увеличении  $I_p$  относительно  $I_a^0$   $d(\Delta I_a)/dI_p$  уменьшается и при  $I_p \approx 5 I_a^0$  составляет 1,15, а при  $I_p \approx 10 I_a^0$  всего 1,03. Освещение электрода не изменяет характера зависимости  $d(\Delta I_a)/dI_p$  от  $I_p$  (рис. 2), однако абсолютная величина  $d(\Delta I_a)/dI_p$  уменьшается с ростом освещенности  $E$  (рис. 3).

Из рис. 1 видно, что с увеличением потока инжекции величина  $\Delta I_a - I_p$  стремится к некоторому пределу; экстраполяция кривых 1—4

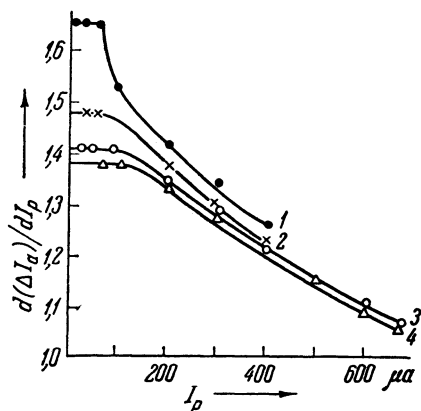


Рис. 2. Зависимость умножения тока от тока через  $p$ - $n$ -переход  $I_p$ . Освещенность электрода: 1—0; 2—3,5; 3—5,8; 4—7,5

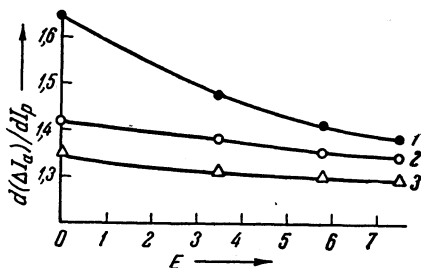


Рис. 3. Зависимость умножения тока от освещенности электрода  $E$ . Ток через  $p$ - $n$ -переход: 1—0; 2—200  $\mu$ A; 3—300  $\mu$ A

(рис. 1) на  $I_p \rightarrow \infty$  (путем построения этих кривых в координатах  $\frac{1}{\Delta I_a - I_p}, \frac{1}{I_p}$ ) дает предельное значение около 200—250  $\mu$ A (что в 2—3 раза превышает  $I_a^0$ ).

### Обсуждение результатов

Наблюдавшаяся нами зависимость коэффициента умножения тока  $\alpha'$  анодного растворения германия от тока инжекции дырок качественно подтверждается результатами опубликованной недавно работы Бека и Геришера<sup>(8)</sup>. По данным этих авторов, ускорение анодного растворения германия  $n$ -типа в 0,1 N NaOH в присутствии  $K_3Fe(CN)_6$  зависит от концентрации последнего, причем с ростом этой концентрации и, следовательно, скорости  $I_{восст.}$  восстановления феррицианида значение  $\Delta I_a/I_{восст.}$  уменьшается. Однако в цитированной работе не исследовался вопрос о доле  $\gamma$  валентных электронов в токе восстановления  $K_3Fe(CN)_6$ . Если принять, что  $\gamma$  мало меняется при изменении концентрации феррицианида, то уменьшение  $\Delta I_a/I_{восст.} = \alpha'\gamma - 1$  связано в основном с уменьшением  $\alpha'$  при увеличении скорости инжекции дырок восстановлением  $K_3Fe(CN)_6$ .

Производная  $d(\Delta I_a)/dI_p$  характеризует зависимость электронной составляющей  $I_n$  суммарного тока анодного растворения  $I_a = I_p + I_n$  от дырочного тока через поверхность:  $d(\Delta I_a)/dI_p = 1 + d(I_n)/dI_p$ . Уменьшение ее с ростом  $I_p$  означает, что с увеличением потока дырок на поверхность растворяющегося германия увеличивается преимущественно дырочная компонента тока растворения. Из измеренного экспериментально

\* По нашим данным, предельный ток анодного растворения германия в HF в 4—5 раз выше, чем в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> KOH, что, возможно, объясняется значительной скоростью рекомбинации на границе германий—раствор HF.

значения  $\alpha'_0 = 1,65$  следует, что в процессе анодного растворения (без инжекции) при переходе 1 атома германия из кристаллической решетки в раствор потребляется 2,4 дырки и 1,6 электрона переходит в зону проводимости. При увеличении инжекции (с помощью  $p-n$ -перехода или при освещении) доля дырок и свободных электронов изменяется и при максимальном значении  $I_p$ , достигнутом в настоящей работе, составляет, соответственно, 3,9 и 0,1. Непрерывное изменение макроскопического значения  $\alpha'$  (т. е. производной  $d(\Delta I_a)/dI_p$ ) при сохранении постоянными состава раствора, потенциала и других условий растворения (кроме величины инжекции) не позволяет, очевидно, связать эту величину с какой-либо определенной молекулярной схемой реакции растворения, например, предположив, что какая-либо промежуточная стадия протекает исключительно с участием дырок<sup>(3,5)</sup>. По-видимому, процесс идет одновременно двумя путями (с передачей заряда в валентную и свободную зоны полупроводника).

С другой стороны, увеличение абсолютного значения электронной составляющей тока растворения при увеличении дырочного тока служит известным подтверждением точки зрения Дьюалда<sup>(8)</sup>, согласно которой дырочный и электронный токи не относятся к двум независимым путям анодного растворения, но связаны с элементарным актом реакции. Можно предположить, что наблюдаемое уменьшение  $d(\Delta I_n)/dI_p$  с ростом скорости растворения связано с тем, что при больших токах через поверхность германий — электролит становится существенной рекомбинация в слое пространственного заряда, величина которой обычно принимается незначительной, и число дырок участвующих в реакции, оказывается меньше, чем ток инжекции. В этом случае микроскопическое значение коэффициента умножения тока  $\alpha'$  (которое определяется числом дырок и свободных электронов, принимающих участие в элементарном акте реакции) отличается от приведенных выше измеренных на опыте значений.

Приношу глубокую благодарность проф. Б. Н. Кабанову за помощь при обсуждении результатов.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
8 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Bell Syst. Techn. J., **34**, 129 (1955).
- <sup>2</sup> H. Gerischer, F. Beck, Zs. phys. Chem., N. F., **13**, 389 (1957). <sup>3</sup> J. B. Flynn, J. Electrochem. Soc., **105**, 715 (1958). <sup>4</sup> A. Uhlig, Bell Syst. Techn. J., **35**, 333 (1956).
- <sup>5</sup> D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., **103**, 252 (1956). <sup>6</sup> W. W. Harvey, H. C. Gatos, J. Appl. Phys., **29**, 1267 (1958). <sup>7</sup> Ю. В. Плесков, ДАН, **130**, 363 (1960).
- <sup>8</sup> F. Beck, H. Gerischer, Zs. Elektrochem., **63**, 943 (1959). <sup>9</sup> J. F. Dewald, В кн. Semiconductors (Am. Chem. Soc. Monograph., № 140), N. Y., 1959.