

Krystyna JACKOWSKA

Instytut Podstawowych Problemów Chemii UW

Pracownia Elektrochemii

Pojemność różniczkowa granicy fazowej półprzewodnik — roztwór elektrolitu

Granica faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu wykazuje efekt prostowania, powoduje przekształcenie sygnałów świetlnych na sygnał elektryczny, pojemność jej zmienia się ze zmianą potencjału polaryzacji nieliniowo. Cechy te umożliwiają wykorzystanie elektrod półprzewodnikowych do budowy elementów czynnych.

W 1968 r. [1] ukazała się publikacja, w której omówiono własności elektryczne i możliwości zastosowania protolitycznych półprzewodników organicznych do konstrukcji akumulatorów. Garret, Brattain [2] zaproponowali zastosowanie układu german typu n - 0,1 n roztwór KOH z odpowiednio dobraną elektrodą pomocniczą jako tranzystora z wewnętrznym źródłem zasilania.

Granice fazowe: krzem-roztwór elektrolitu, arsenek galu-roztwór elektrolitu, czy też siarczek kadmu-roztwór elektrolitu można wykorzystać jako detektory słabych sygnałów świetlnych [3]. Układy te charakteryzują się o wiele większą czułością niż złącza typu p-n lub dioda Schottky'ego. Przyczyną jest niższy prąd wymiany, jak również mały opór roztworu elektrolitu w porównaniu z oporem cienkich warstw powierzchniowych nanoszonych na półprzewodnik.

Dewald [4], Williams [5] zaproponowali zastosowanie układów: tlenek cynku, siarczek kadmu w roztworze elektrolitu jako tranzystora polowego, wykorzystując możliwość modulacji grubości obszaru ładunku przestrzennego polem elektrycznym przyłożonym do styku półprzewodnik - roztwór elektrolitu.

Inną z cech granicy fazowej półprzewodnik-roztwór elektrolitu mogącą znaleźć zastosowanie praktyczne, jest nieliniowość pojemności.

W artykule omówiona jest zależność pojemności różniczkowej od parametrów charakteryzujących półprzewodnik i elektrolit. Opisano prostą impulsową metodę pomiaru pojemności granicy fazowej półprzewodnik-roztwór elektrolitu w zakresie 0,005 - 5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, jak również podano praktyczne wykorzystanie tej metody do badania nieliniowości pojemności granicy fazowej krzem-roztwór elektrolitu.

SPIS STOSOWANYCH SYMBOLI

- c - koncentracja nośników ładunku w półprzewodniku,
 C - pojemność różniczkowa granicy fazowej półprzewodnik-roztwór elektrolitu,
 C_{sc} - pojemność różniczkowa obszaru ładunku przestrzennego w półprzewodniku,
 C_H - pojemność różniczkowa warstwy Helmholtza,
 C_G - pojemność różniczkowa warstwy rozmytej w elektrolicie,
 $C_{soln} = C_H + C_G$,
 e - ładunek elektronu,
 0E_F - energia poziomu Fermiego w izolowanym, nienaładowanym półprzewodniku,
 $E_{i,b}$ - energia poziomu w środku pasma zabronionego we wnętrzu półprzewodnika,
 $E_{i,s}$ - energia poziomu w środku pasma zabronionego na powierzchni półprzewodnika,
 $E_{A'}$ - energia stanu akceptorowego } energie różnią się od rzeczywistych energii
 $E_{b'}$ - energia stanu donorowego } poziomów akceptorowych lub donorowych o
 człony $-kT \ln q_A$ lub $-kT \ln q_D$, gdzie q_A ,
 q_D określają degenerację stanów elektrono-
 wych w tych poziomach.
 ϵ_1 - przenikalność dielektryczna półprzewodnika,
 f - współczynnik aktywności zjonizowanych powierzchniowych grup tlenkowych,
 F - stała Faradaya,
 k - stała Boltzmanna,
 L_{sc} - grubość obszaru ładunku przestrzennego w półprzewodniku,
 L_{sc} - grubość obszaru ładunku przestrzennego w półprzewodniku samoistnym,
 n_0 - koncentracja wolnych elektronów w objętości półprzewodnika w warunkach
 równowagi,
 n_i - koncentracja wolnych elektronów w półprzewodniku samoistnym,
 N_A - koncentracja domieszek akceptorowych,
 $N_{A,S}$ - koncentracja stanów powierzchniowych typu akceptorowego,
 N_D - koncentracja domieszek donorowych,
 $N_{D,S}$ - koncentracja stanów powierzchniowych typu donorowego,
 P_0 - koncentracja dziur w półprzewodniku w warunkach równowagi,
 Q_{sc} - ładunek w obszarze ładunku przestrzennego w półprzewodniku,
 Q_H - ładunek w warstwie Helmholtza,
 Q_G - ładunek w warstwie rozmytej elektrolitu,
 $Q_{soln} = Q_H + Q_G$,
 Q_s - ładunek na powierzchni półprzewodnika,
 $Q_{s,f}$ - ładunek skupiony w stanach powierzchniowych szybkich,
 $Q_{s,sl}$ - ładunek skupiony w stanach powierzchniowych powolnych,
 T - temperatura,
 U - potencjał polaryzacji elektrody półprzewodnikowej mierzony względem elektro-
 dy odniesienia,
 ΔU - zmiana potencjału polaryzacji elektrody półprzewodnikowej,
 X - ułamek molowy zjonizowanych powierzchniowych grup tlenkowych,
 Ψ - potencjał elektrostatyczny przyjęty za równy zeru na poziomie Fermiego w pół-
 przewodniku samoistnym,
 Ψ_s - potencjał elektrostatyczny na powierzchni półprzewodnika,
 $Y = \frac{e\Psi_s}{kT} = \frac{e/\varphi_s - \varphi_b}{kT}$,

$$\begin{aligned} \psi_s & - \text{potencjał powierzchniowy półprzewodnika,} \\ \psi_b & - \text{potencjał we wnętrzu /objętościowy/ półprzewodnika,} \\ \psi_b^x & = \frac{kT}{e} \ln \lambda, \\ \psi_s^x & = \psi_s - \frac{kT}{e} \ln \lambda, \\ \lambda & = \frac{p_0}{n_i} = \frac{n_i}{n_0}, \end{aligned}$$

- ψ_1 - spadek potencjału na granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu gdy na powierzchni półprzewodnika nie występują stany powierzchniowe,
- ψ_2 - spadek potencjału na granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu, gdy na powierzchni półprzewodnika występują stany powierzchniowe,
- ψ_{sc} - spadek potencjału w obszarze ładunku przestrzennego w półprzewodniku,
- ψ_H - spadek potencjału w warstwie Helmholtza,
- ψ_G - spadek potencjału w warstwie rozmytej w elektrolicie,
- $\psi_{soln} = \psi_H + \psi_G$,
- ψ_{ss} - spadek potencjału spowodowany istnieniem stanów powierzchniowych.

BUDOWA GRANICY FAZOWEJ PÓŁPRZEWODNIK-ROZTWÓR ELEKTROLITU

Istotne cechy elektrod półprzewodnikowych wynikają z istnienia przerwy energetycznej oraz z niskiej i łatwo zmieniającej się gęstości elektronów. Konsekwencją pierwszej właściwości jest możliwość rozróżnienia dwóch rodzajów elektronów mogących brać udział w reakcji elektrodowej: elektronów przewodnictwa i elektronów walencyjnych. Konsekwencją właściwości drugiej jest możliwość penetracji pola elektrycznego w głąb półprzewodnika, co prowadzi do powstania w pobliżu jego powierzchni obszaru ładunku przestrzennego.

Stąd podwójna warstwa elektryczna na granicy faz półprzewodnik - roztwór elektrolitu składa się z dwóch ładunków, z których jeden Q_{sc} nosi nazwę ładunku przestrzennego w półprzewodniku i znajduje się w obszarze przypowierzchniowym półprzewodnika, a drugi Q_{soln} znajduje się w warstwie elektrolitu przylegającej do elektrody. Ponieważ musi być spełniony warunek elektroobojętności układu ładunki te są równe co do wartości bezwzględnych:

$$Q_{sc} = Q_{soln} = - /Q_H + Q_G/ \quad //$$

Q_H jest określony jako ładunek warstwy Helmholtza, a więc warstwy o grubości kilku angstrémów, w której jony w wyniku oddziaływań elektrostatycznych i chemicznych ściśle przylegają do powierzchni półprzewodnika. Natomiast Q_G jest ładunkiem w warstwie rozmytej elektrolitu, gdzie równowagowy rozkład jonów ustala się zarówno pod wpływem pola elektrycznego jonów, jak i dyfuzji.

Obszar ładunku przestrzennego w półprzewodniku przypomina swą strukturą warstwę rozmytą w elektrolicie, a różnice w zachowaniu wynikają z możliwości występowania w nim trzech rodzajów naładowanych elementów: elektronów, dziur i jonów domieszek.

Całkowita różnica potencjałów pomiędzy półprzewodnikiem a roztworem elektrolitu, dla podanego powyżej najprostszego przypadku, gdy na powierzchni półprzewodnika nie występują stany powierzchniowe, dana jest zależnością /2/:

$$\varphi_1 = \varphi_{sc} + \varphi_{soln} = \varphi_{sc} + \varphi_H + \varphi_G \quad /2/$$

Równania /1,2/ komplikują się po uwzględnieniu dodatkowych ładunków zlokalizowanych w elektronowych stanach powierzchniowych. Zwykle wyróżnia się dwa rodzaje stanów powierzchniowych: szybkie i powolne. Podział ten uzależniony jest od czasu reagowania ładunku skupionego w obszarze ładunku przestrzennego na zmiany ładunku w stanach powierzchniowych spowodowane czynnikami zewnętrznymi, np. polem elektrycznym.

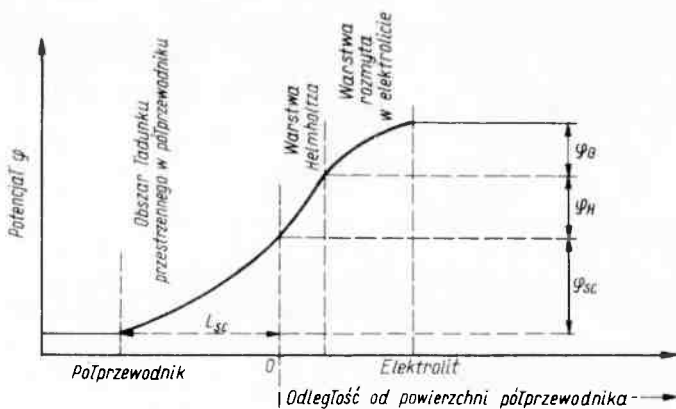
Szybkie stany powierzchniowe [6] charakteryzują się małymi stałymi czasowymi zawartymi w przedziale $10^{-5} - 10^{-6}$ s, dlatego też uważa się, że są zlokalizowane bezpośrednio na powierzchni półprzewodnika. Przypuszcza się, że ich powstanie jest związane z niedoskonałością sieci krystalicznej, bowiem dyslokacje i pęknięcia powodują defekty powierzchni w ilości ok. 10^{12} cm^{-2} , bliskiej tej, jaka jest podawana dla gęstości szybkich stanów powierzchniowych [7]. Stwierdzono również, że tego typu stany można otrzymać podczas chemicznego osadzania metali /Cu, Au, Ag/ na powierzchniach półprzewodników [8 - 9].

Powierzchniowe stany powolne pojawiają się w wyniku obecności na powierzchni półprzewodnika warstw tlenkowych, zaadsorbowanych cząsteczek gazów lub grup jonowych pochodzących z dysocjacji tlenków. Charakteryzują się one długimi stałymi czasowymi /od milisekund do godzin/, dlatego też lokalizuje się je na granicach fazowych tlenek - roztwór elektrolitu lub półprzewodnik-tlenek, w warstwie tlenku. W przypadku gdy występują stany powierzchniowe, całkowity ładunek powierzchniowy Q_s półprzewodnika jest dany zależnością /3/:

$$Q_s = Q_{sc} + Q_{ss} = Q_{sc} + Q_{s,f} \cdot Q_{s,sl} \quad /3/$$

przy czym nadal musi być spełniony warunek elektroobojętności /4/:

$$Q_{sc} + Q_{s,f} + Q_{s,sl} = -Q_H + Q_G \quad /4/$$



Rys. 1. Rozkład potencjału na granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu

Natomiast całkowity spadek potencjału na granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu jest opisany równaniem /5/:

$$\varphi_2 = \varphi_{sc} + \varphi_{ss} + \varphi_{soln} \quad /5/$$

Schematycznie rozkład potencjału dla obu przypadków przedstawiono na rysunku 1.

Pojemność różniczkową granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu, gdy na powierzchni nie występują stany powierzchniowe, określa równanie /6/:

$$C = - \frac{dQ_{sc}}{d\varphi_1} = \frac{dQ_{soln}}{d\varphi_1} \quad /6/$$

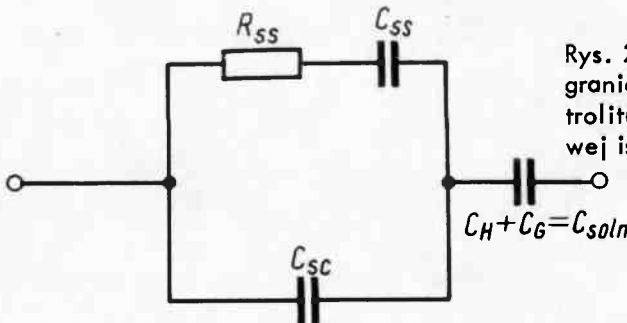
Międzyfazową granicę tego typu traktuje się jako szeregowe połączenie trzech kondensatorów odpowiadających poszczególnym obszarom, w których występują skoki potencjałów. Słuszna więc jest zależność /7/:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad /7/$$

Ponieważ wartości pojemności warstwy Helmholtza i warstwy Gouya dla niezbyt rozcieńczonych elektrolitów $\gamma > 0,1$ m/l/są dużo większe od wartości pojemności w obszarze półprzewodnika, o wartości pojemności granicy fazowej półprzewodnik-roztwór elektrolitu decyduje pojemność w obszarze ładunku przestrzennego.

Jeżeli na powierzchni półprzewodnika występują stany powierzchniowe, granicę fazową półprzewodnik-roztwór elektrolitu przedstawia się w postaci szeregowo i równolegle połączonych kondensatorów /rys. 2/, a wypadkową pojemność tego układu określa równanie /8/:

$$C = \frac{C_{sc} + C_{ss} + C_{soln}}{C_{sc} + C_{ss} + C_{soln}} \quad /8/$$



Rys. 2. Elektryczny model zastępczy granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu: na elektrodzie półprzewodnikowej istnieją stany powierzchniowe

Przy założeniu, że koncentracja elektronowych stanów powierzchniowych $N_s < 10^{14} \text{cm}^{-2}$, mierzonym parametrem jest sumaryczna pojemność obszaru ładunku przestrzennego i stanów powierzchniowych.

Problem pojemności granicy fazowej półprzewodnik-roztwór elektrolitu sprowadza się do wpływu właściwości półprzewodnika i elektrolitu na pojemności obszaru ładunku przestrzennego oraz stanów powierzchniowych.

WPLYW PARAMETROW POŁPRZEWODNIKA NA POJEMNOŚĆ GRANICY FAZO-WEJ POŁPRZEWODNIK-ROZTWÓR ELEKTROLITU

Garret, Brattain [10] i niezależnie Myamlin, Pleskow [11] wyprowadzili równania dla różnych typów półprzewodników i dowolnego zakresu potencjałów, opisując natężenie pola elektrycznego oraz pojemność obszaru ładunku przestrzennego. Pojemność ta w układzie cgs wyrażona jest wzorem /8/:

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_1}{4\pi l^2 L_{sc}} F'(\lambda, \gamma) \quad /8/$$

Parametr L_{sc} /odległość Debye'a/ określa grubość obszaru ładunku przestrzennego zależną od koncentracji nośników ładunku w półprzewodniku, a więc od domieszkowania, zgodnie z równaniem /9/:

$$L_{sc} = \left(\frac{\epsilon_1 kT}{8\pi e^2 c} \right)^{1/2} \quad /9/$$

gdzie c jest koncentracją nośników ładunku w półprzewodniku. Dla półprzewodnika samoistnego $c = n$, dla półprzewodnika typu "n", gdy spełnione są założenia $n_0 \gg p_0$ i $n_0 \approx N_D$, $c = N_D$, w przypadku półprzewodnika typu "p", gdy $p_0 \gg n_0$ i $p_0 \approx N_A$, $c = N_A$.

Funkcja $F'(\lambda, \gamma)$ występująca w równaniu /8/ jest różniczką funkcji $F(\lambda, \gamma)$, której wartości zostały przedstawione graficznie w pracach Kingstona [12] i Younga [13].

$F'(\lambda, \gamma)$ zależy zarówno od właściwości objętościowych półprzewodnika /koncentracji domieszek/, charakteryzowanych przez wielkość definiowaną wzorem /10/:

$$\lambda = \frac{p_0}{n_i} = \frac{n_i}{n_0} \quad /10/$$

jak i od potencjału polaryzacji elektrody półprzewodnikowej wpływającego na stopień zagięcia pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego przy powierzchni.

Miarą zagięcia pasm jest parametr γ określony zależnością /11/:

$$\gamma = \frac{e(\psi_s - \psi_b)}{kT} - \frac{e\psi_{sc}}{kT} \quad /11/$$

Oczywiście stopień zagięcia pasm jest również uwarunkowany domieszkowaniem próbki, gdyż parametr γ można zdefiniować stosując opis fizyczny:

$$\gamma = \frac{e\psi_s}{kT} \quad /12/$$

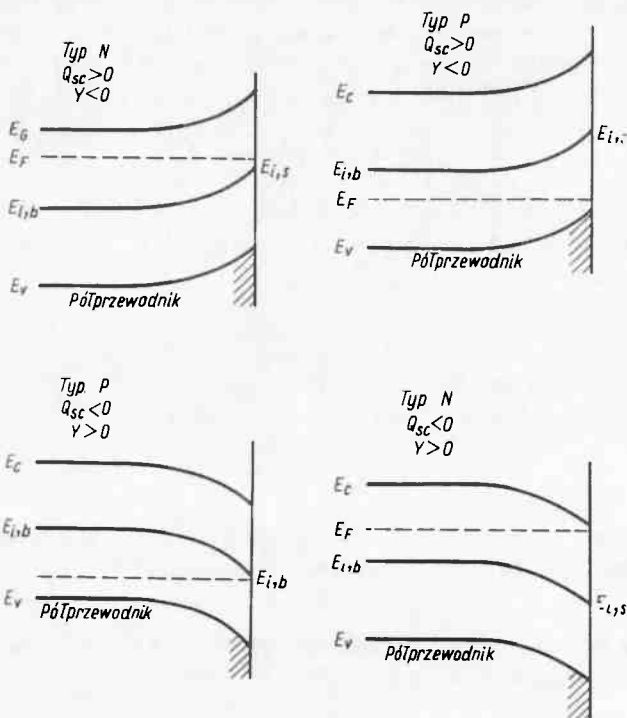
gdzie:

$$\psi_s = -(\psi_b - \psi_s) = \psi_{sc}; \quad \psi_s = \psi_b^* - \psi_s^*$$

$$\psi_b^* = -\frac{kT}{e} \ln \lambda = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_0}{n_i}$$

W zależności od znaku i wartości γ w obszarze ładunku przestrzennego w półprzewodniku mogą dominować zjawiska wyczerpania, inwersji bądź wzbogacenia.

Warstwa wyczerpana /warstwa Schottky'ego/ pojawia się w półprzewodniku typu n, jeżeli pasma przewodnictwa i walencyjne zagną się do góry / $\gamma < 0$ /, a w półprzewodniku typu p, jeżeli zagną się do dołu / $\gamma > 0$ / - rys. 3a.



Rys. 3a. Przegięcia pasm w obszarze ładunku przestrzennego w półprzewodniku typu p, n dla zjawiska wyczerpania, inwersji

Rys. 3b. Przegięcia pasm w obszarze ładunku przestrzennego w półprzewodniku typu p, n dla zjawiska wzbogacenia

Przypadek ten występuje, gdy ładunek przy powierzchni wytworzony jest przez zjonizowane atomy domieszek.

Wyrażenie na pojemność /13/ warstwy Schottky'ego otrzyma się, upraszczając - przy odpowiednich założeniach przedyskutowanych przez Myamlina - Pleskova [14] wzór 8:

$$C_{sc} = \frac{\epsilon l \sqrt{\gamma}}{4\pi V^2 L_{sc}^2} \times \frac{1}{\sqrt{-\gamma+1}} \quad /13/$$

Pojemność jest więc w tym obszarze funkcją liniową z odwrotności pierwiastka kwadratowego wielkości γ .

Jeżeli parametr γ staje się coraz bardziej ujemny dla próbek typu n, natomiast coraz bardziej dodatni dla próbek typu p, obszar wyczerpania przechodzi w obszar inwersji /rys. 3a/. W warstwie przypowierzchniowej półprzewodnika ładunek Q_{sc} jest wytworzony wtedy przez nośniki mniejszościowe, a więc w półprzewodniku typu "n" przez dziury, a w półprzewodniku typu "p" przez elektrony.

Możliwa jest również sytuacja, gdy koncentracja nośników większościowych, a więc dziur w próbkach typu "p" i elektronów w próbkach typu "n", w obszarze ładunku

przestrzennego jest większa od koncentracji tychże nośników w objętości półprzewodnika /zjawisko wzbogacenia/. Pasma przewodnictwa i walencyjne dla półprzewodnika typu "n" zagięte są wtedy do dołu / $\gamma > 0$ /, a dla typu "p" do góry / $\gamma > 0$ / - rys.3b. W obu przypadkach: inwersji i wzbogacenia C_{sc} jest funkcją wykładniczą γ ;

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_1 \lambda^{1/2}}{4\pi l^2 L_{sc}} e^{\frac{|\gamma|}{2}} \quad /14/$$

Stosując równanie /8/ dla założonych wartości parametrów λ i γ można obliczyć teoretycznie pojemności obszaru ładunku przestrzennego. Na krzywych pojemności wykreślonych w funkcji γ występują minima, przy czym minimum pojemności dla półprzewodników samoistnych pojawia się wtedy, gdy $\gamma = 0$, natomiast minima pojemności dla półprzewodników domieszkowanych są przesunięte w stronę bardziej dodatnich wartości potencjałów γ dla typu "n" i w stronę bardziej ujemnych γ dla typu "p"

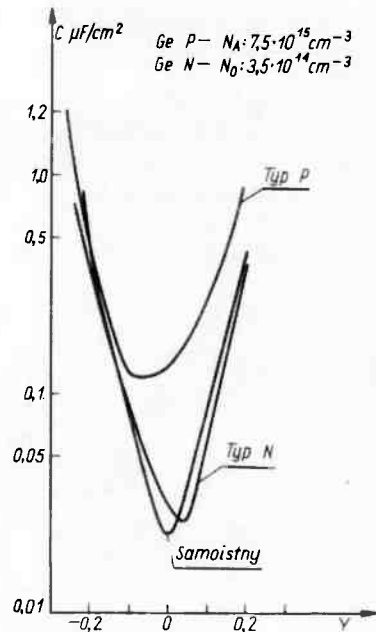
Różnica potencjałów pomiędzy elektrodą półprzewodnikową a elektrodą odniesienia, np. nasyconą elektrodą kalomelową, przy której nie występują przegięcia pasm / $\gamma = 0, \psi_{sc} = 0$ /, nosi nazwę potencjału pasm płaskich. Wielkość tą określa się dla półprzewodników samoistnych mierząc zależność pojemności różniczkowej obszaru ładunku przestrzennego od potencjału polaryzacji i odczytując wartość potencjału, przy której pojawia się minimum pojemności. Natomiast dla półprzewodników domieszkowanych potencjał pasm płaskich wyznacza się mierząc pojemność różniczkową warstwy wyczerpanej i ekstrapolując zależność odwrotności kwadratu mierzonej pojemności od potencjału do $\frac{1}{C_{sc}^2} \rightarrow 0$. Wyznaczony w ten sposób potencjał różni się od potencjału pasm płaskich o wartość $\frac{kT}{e}$.

Jak już wspomniano, w przypadku występowania na powierzchni półprzewodnika stanów powierzchniowych mierzona pojemność jest sumą pojemności obszaru ładunku przestrzennego i pojemności stanów powierzchniowych. Wyrażenie na pojemność stanów powierzchniowych [15]

C_{ss} otrzymuje się różniczkując równanie /15/ uzależniające ładunek Q_{ss} zgromadzony /związany/ w stanach powierzchniowych od energii i gęstości tych stanów oraz od γ ;

$$Q_{ss} = e \left[N_{D,A} \left(\frac{1}{1 + \exp \left[\frac{(eE_F - E_D, s) / kT + \gamma}{1} \right]} \right) + N_{A,S} \left(\frac{1}{1 + \exp \left[\frac{(E'_{A,S} - eE_F) / kT - \gamma}{1} \right]} \right) \right] \quad /15/$$

Pojemność C_{ss} jest więc dana wzorem /16/



Rys. 4. Zależność pojemności obszaru ładunku przestrzennego od parametru γ [22]

$$C_{SS} = \frac{e^2}{kT} \left\{ N_{D,S} \frac{\exp[(E_F - E'_{D,S})/kT + Y]}{(1 + \exp\{[(E_F - E'_{D,S})/kT + Y]\})^2} + N_{A,S} \frac{\exp\{[E'_{A,S} - E_F]/kT - Y\}}{1 + \exp\{[(E'_{A,S} - E_F)/kT - Y]\}} \right\} \quad /16/$$

Wykreslając na podstawie tego równania teoretyczną krzywą zależności pojemności C_{SS} od potencjału obserwuje się:

a/ maksimum pojawiające się, gdy spełnione są równości

$$\begin{aligned} (E_F - E'_{D,S})/kT &= -Y, \\ (E'_{A,S} - E_F)/kT &= Y; \end{aligned}$$

b/ szybkie zmniejszanie wartości pojemności stanów powierzchniowych ze wzrostem $|Y|$, $C_{SS} \rightarrow 0$ gdy $|Y| \rightarrow \infty$.

Przy dużych potencjałach polaryzacji i dużych częstotliwościach większych od 10 kHz, uwarunkowanych stałą czasową stanów powierzchniowych, mierzoną pojemnością jest pojemność obszaru ładunku przestrzennego w półprzewodniku. Wartości pojemności granicy fazowej półprzewodnik-roztwór elektrolitu zależą więc od typu półprzewodnika, koncentracji domieszek [16] oraz od gęstości dyslokacji i stężenia zanieczyszczeń na powierzchni, wpływających na koncentrację stanów powierzchniowych.

Na wartości pojemności tego układu ma również wpływ orientacja krystalograficzna badanej elektrody [17].

WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROLITU NA POJEMNOŚĆ RÓŻNICZKOWĄ GRANICY FAZOWEJ PÓŁPRZEWODNIK-ROZTWÓR ELEKTROLITU

W zależności od tego, czy na powierzchni półprzewodnika występują stany powierzchniowe, czy też ich nie ma, istniejąca na granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu różnica potencjałów jest opisana równaniem /2/ lub /5/.

Podczas polaryzacji elektrody półprzewodnikowej całkowita zmiana potencjału polaryzacji ΔU , jak to wynika z rozważań teoretycznych [18], powinna występować dla obu przypadków w obszarze ładunku przestrzennego w półprzewodniku, a więc:

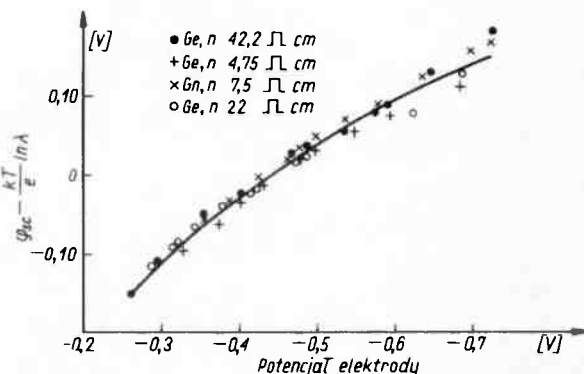
$$\Delta U = \Delta \varphi_{sc} \quad /17/$$

W związku z tym wyznaczona doświadczalnie wielkość $\varphi_{sc} - \frac{kT}{e} \ln \lambda$ w funkcji potencjału polaryzacji U elektrody musi być linią prostą o nachyleniu równym jedności. Przykładowo na /rys. 5/ podano taką zależność uzyskaną przez Brattaina, Boddy'ego [19] podczas powolnej polaryzacji elektrody germanowej w roztworze siarczynu potasu o pH: 7,4.

Nachylenie prostej różni się od jedności, co świadczy o niecałkowitym spadku potencjału polaryzacji w obszarze ładunku przestrzennego w półprzewodniku. Występuje więc również częściowy spadek potencjału U w warstwie elektrolitu przylegającej do powierzchni półprzewodnika /a ściślej w warstwie Helmholtza/ porównywalny co do wielkości ze spadkiem potencjału w warstwie ładunku przestrzennego i zmieniający się podczas polaryzacji elektrody:

$$\Delta U = \Delta \varphi_{sc} + \Delta \varphi_H, \quad /18/$$

Wartości tego spadku, a w konsekwencji zmiany rozkładu potencjału na granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu, a także związane z tym zmiany wartości pojemności, zależą od właściwości elektrolitu: składu roztworu, siły jonowej i pH



Rys. 5. Zależność $\varphi_{sc} - \frac{kT}{e} \ln \mathcal{L}$ od potencjału U elektrody germanowej podczas powolnej zmiany potencjału

Gerischer, Hoffman-Perez, Mind [20] podali równanie [19] określające związek między zmianą skoku potencjału w warstwie Helmholtza a zmianą pH:

$$\Delta \varphi_H = - \frac{2,3 RT}{F} \text{pH} - \lg /f_x/ + a. \quad /19/$$

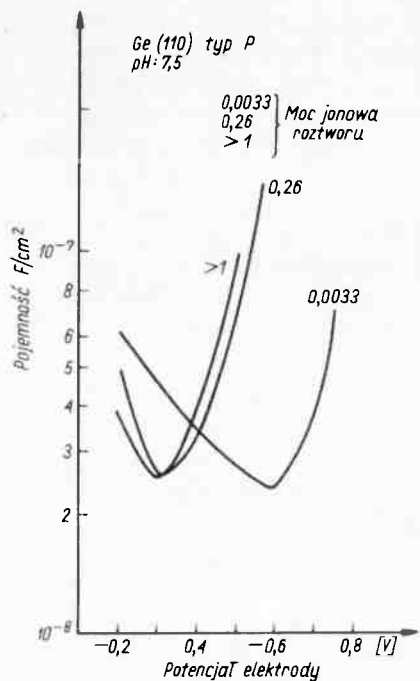
Gdy człon $\lg /f_x/$ odpowiedzialny za aktywność grup tlenkowych jest mały, obserwuje się liniową zależność $\Delta \varphi_H$ od pH roztworu:

$$\Delta \varphi_H = - \frac{2,3 RT}{F} \text{pH} + a'. \quad /20/$$

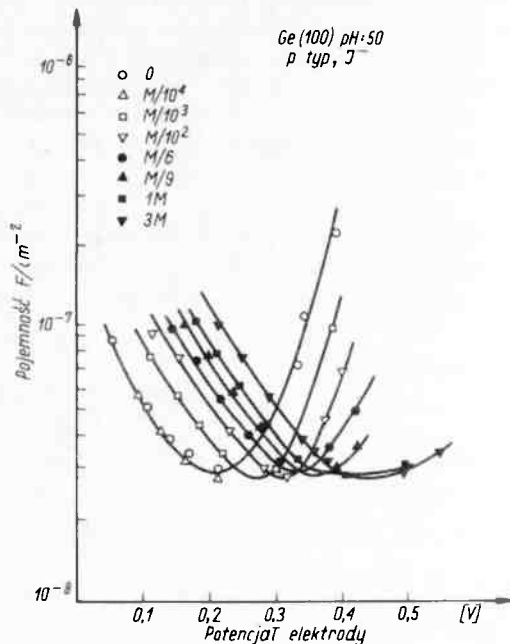
Wzór /20/ dobrze opisuje dane eksperymentalne dla elektrod germanowych w zakresie pH od 4 - 12 [17], natomiast dla elektrod krzemowych nie można go stosować [21].

Analogicznych równań /do r. 19, 20/ określających zależność spadku potencjału w warstwie Helmholtza od mocy jonowej czy też stężenia jonów nie udało się wyprowadzić, istnieją jednak fakty doświadczalne potwierdzające wpływ tych czynników na wartości pojemności elektrod półprzewodnikowych /rys. 6, 7/.

Jak widać z podanych powyżej przykładów, wartości pojemności granicy fazowej półprzewodnik-roztwór elektrolitu dla określonych parametrów półprzewodnika i stałego potencjału polaryzacji można zmieniać, zmieniając właściwości roztworu elektrolitu.



Rys. 6. Wpływ zmian siły jonowej na pojemność elektrody germanowej [18]



Rys. 7. Wpływ zmian stężenia jonów jodkowych na pojemność elektrody germanowej [17]

IMPULSOWA METODA WYZNACZANIA POJEMNOŚCI RÓŻNICZKOWEJ

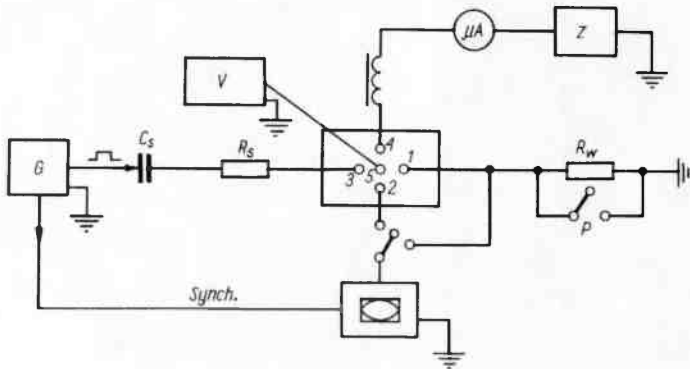
Aparatura

Pomiar pojemności różniczkowej granicy faz półprzewodnik-roztwór elektrolitu jest analogiczny do pomiarów pojemności na elektrodach metalicznych. Można więc w tym celu wykorzystać zarówno mostki prądu zmiennego charakteryzujące się możliwie szerokim zakresem częstotliwości [22, 23], jak i metody impulsowe [19, 24].

Ponieważ wiele cech elektrod półprzewodnikowych dogodnie jest mierzyć metodami impulsowymi opisywanej dokładniej stosowany w Pracowni Elektrochemii Uniwersytetu Warszawskiego impulsowy układ galwanostacyjny. Schemat tego układu przedstawiony jest na rysunku 8.

Zródłem impulsów prądowych prostokątnych jest generator PG-P2. Do ustalenia odpowiedniego natężenia prądu w impulsie służy rezystancja R_s . Szeregowo z generatorem połączony jest kondensator C_s , którego pojemność dobiera się w zależności od szerokości impulsu. Elementy elektryczne C_s i R_s muszą spełniać warunek, aby ich stała czasowa była dużo większa od szerokości impulsu. Zmianę potencjału elektrody badanej podczas trwania impulsu rejestruje się na oscyloskopie OS-102, zsynchronizowanym z generatorem. Natężenie prądu w impulsie wyznacza się z wielkości spadku

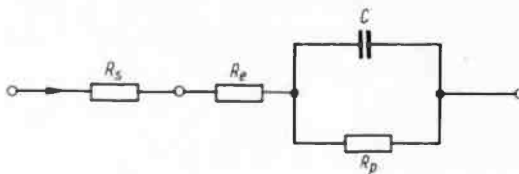
napięcia na rezystancji $R_w / 50 - 100 \Omega$ /połączonym przełącznikiem P w szereg z elektrodą badaną. Zasilacz do polaryzacji napięciem stałym /z/ włączony jest między elektrodę badaną i jedną z nasyconych elektrod kalomelowych, natomiast woltmierz lampowy /V/ służący do pomiaru potencjału elektrody badanej włączony jest między elektrodę badaną i drugą z elektrod kalomelowych. Podany układ pomiarowy pozwala na wyznaczenie pojemności w zakresie od 0,005 do 5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, przy czym dokładność pomiaru maleje ze wzrostem wartości pojemności.



Rys. 8. Schemat blokowy impulsowego układu galwanostaticznego do pomiarów pojemności różniczkowej

Obliczanie elementów schematu zastępczego elektrody badanej

Naczynie pomiarowe zawiera pięć elektrod: elektrodę półprzewodnikową, dwie elektrody kalomelowe oraz dwie elektrody platynowe. Między elektrodę badaną i platynową o dużej powierzchni podaje się impuls prądowy prostokątny, natomiast zaburzenia potencjału tej elektrody są rejestrowane - względem elektrody platynowej o małej powierzchni - na oscyloskopie.



Rys. 9. Elektryczny schemat zastępczy elektrody badanej

Formalnie obiekt badany można przedstawić w postaci prostego elektrycznego schematu zastępczego /rys. 9/, gdzie R_s jest rezystancją szeregowo włączoną do generatora, R_e rezystancją próbki, R_p - rezystancją polaryzacji, C poszukiwaną różniczkową pojemnością granicy fazowej. Elementy tego schematu wyznacza się analizując zmiany potencjału elektrody w czasie trwania impulsu /rys. 10/.

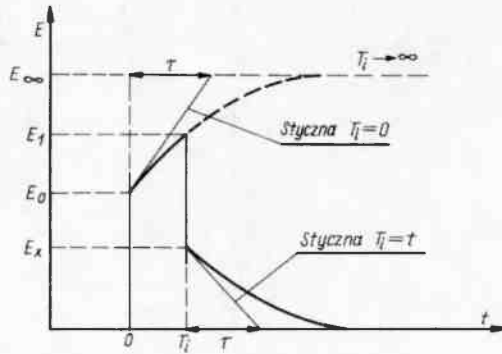
Zmiana potencjału w chwili pojawienia się impulsu jest uwarunkowana tylko przez rezystancję R_e , a więc

$$E_0 = IR_e \quad T_i = 0, \quad /21/$$

gdzie I - natężenie prądu w impulsie, T_i - szerokość impulsu.

Gdyby impuls trwał bardzo długo, zmiana potencjału osiągnęłaby wartość maksymalną:

$$E_\infty = I / R_e + R_p /, \quad T_i \rightarrow \infty \quad /22/$$



Rys. 10. Zależność potencjału elektrody badanej od czasu w trakcie trwania impulsu

Korzystając z ogólnego równania stanów przejściowych [25] dla układów RC;

$$E(t) = E_\infty - (E_\infty - E_0) \exp^{-t/\tau} \quad /23/$$

dla $t = T_i$ otrzymuje się wyrażenie na E_x

$$E_x = IR_p / 1 - \exp^{-T_i/\tau} / \quad \text{gdyż } E_1 = E_0 + E_x. \quad /24/$$

Opierając się na wzorach /21/ i /24/ wyznacza się więc R_e i R_p :

$$R_e = \frac{E_0}{I} \quad /25/$$

$$R_p = \frac{E_x}{I / 1 - \exp^{-T_i/\tau}} \quad /26/$$

Niezbędnym parametrem do wyliczenia R_p i C jest stała czasowa τ ; ponieważ $R_e + R_s \gg R_p$, stała czasowa dana jest równaniem:

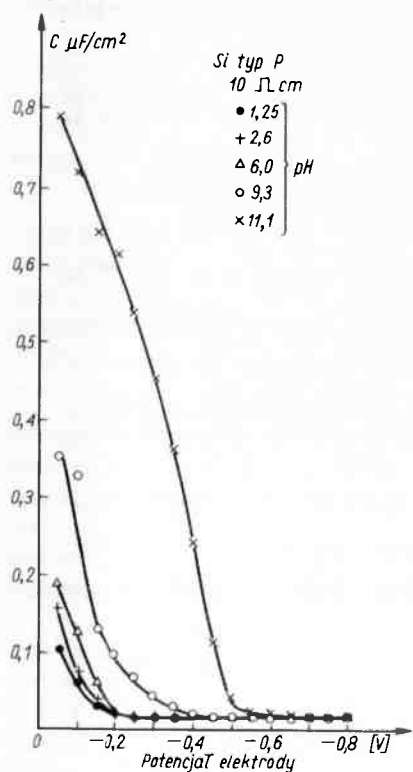
$$\tau = CR_z = C \frac{R_p / R_e + R_s}{R_p + R_e + R_s} = CR_p \quad /27/$$

Pojemność badanego układu opisana jest więc wzorem:

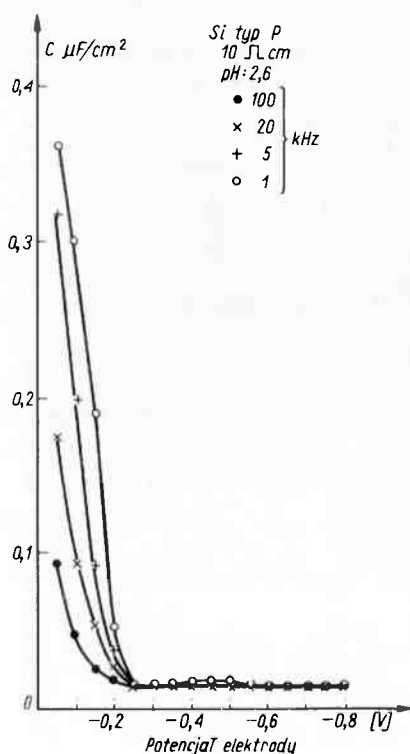
$$C = \frac{\tau I / 1 - \exp^{-T_i/\tau}}{E_x} \quad /28/$$

Nieliniowość pojemności granicy fazowej krzem "P" -roztwór elektrolitu

Opisaną powyżej metodę wykorzystano do badania nieliniowości pojemności granicy fazowej krzem - roztwór elektrolitu. Do pomiarów stosowano monokryształy krzemu typu "p" /111/ o rezystywności właściwej $10 \Omega \text{ cm}$, wyprodukowane w Ośrodku Naukowo Produkcyjnym Materiałów Półprzewodnikowych. Elektrody miały kształt prostopadłościanów o wymiarach $20 \times 10 \times 3 \text{ mm}$; po nałożeniu kontaktu omowego i złożonego mosiężnego styku izolowano je żywicą i czystą parafiną, pozostawiając 1 cm^2 powierzchni pracującej. Kontakty omowe otrzymywano, nakładając elektrolitycznie warstwę złota na uprzednio wytrawioną w 10% wodorotlenku potasu powierzchnię krzemu. Przed każdym pomiarem powierzchnię pracującą elektrody oczyszczono, trawiąc ją w mieszaninie zawierającej kwas azotowy i kwas fluorowodorowy $3:1$, a następnie przemywając wielokrotnie wodą trójкратно destylowaną. Pomiary pojemności prowadzono w roztworach $0,1 \text{ m}$ siarczanu sodu o różnych pH; parametr ten zmieniano dodając do roztworu podstawowego małe ilości kwasu siarkowego bądź wodorotlenku sodu. Elektrody krzemowe polaryzowano względem nasyconej elektrody kalomelowej w zakresie potencjałów od 0 do 800 mV . Wyniki badań dla pH od 1,2 do 11,1 przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 11. Zależność pojemności od potencjału elektrody krzemowej /względem Nas.E.K/ w roztworach $0,1 \text{ m}$ Na_2SO_4 o różnych pH częstotliwość 50 kHz



Rys. 12. Zależność pojemności od potencjału elektrody krzemowej /względem Nas.E.K/ w roztworze $0,1 \text{ m}$ Na_2SO_4 o pH: 2,6 dla różnych częstotliwości

Ten sam układ pomiarowy wykorzystano do badania zależności pojemności granicy fazowej krzem-roztwór elektrolitu od częstotliwości. Przykładowe wyniki pomiarów dla pH 2,6 i zakresu częstotliwości od 1 - 100 kHz podano na rysunku 12.

Wykonane pomiary wskazują na występowanie zjawiska dyspersji pojemności oraz na możliwość uzyskania zmian o rząd lub nawet o dwa rzędy wartości pojemności w danym zakresie potencjałów polaryzacji i pH.

Autorka dziękuje prof. dr Stefanowi Mincowi za zasugerowanie i umożliwienie podjęcia powyższej tematyki.

Literatura

1. Surville R., Józefowicz M., Perichon L.T., Buvet R.: Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochim. Acta*, 13, 1451, 1968.
2. Garret C.G.B., Brattain W.H.: Self - powered semiconductor amplifier. *Phys.Rev.*, 95, 1091, 1954.
3. Plain K.E., Rube R.H.: Photorectifiers with agar gel contacts: *J.Electrochem Soc.*, 111, 751, 1964.
4. Dewald I.F.: Field Effect amplifying device uses electrolyte /semiconductor interface. *J.Electrochem Soc.*, 105, 105 C, 1958.
5. Williams R.: High electric fields in CdS. *J.Phys.Chem.Solids*, 22, 129, 1961.
6. Боястра А.: Поверхностные свойства германия и арсения, Мир, Москва,1970
7. Hannay N.B.: Półprzewodniki, WNT, Warszawa 1959.
8. Boddy P.I.; Brattain W.H.: Effect of cupric ion on the electrical properties of the germanium - aqueous electrolyte interface, *J.Electrochem.Soc.*, 109, 812, 1962.
9. Memming R.: On the origin of fast surface states at the germanium - electrolyte interface. *Surface Sci.*, 2, 436, 1964.
10. Garret C.G.B., Brattain W.H.; Physical theory of semiconductor surfaces, *Phys.Rev.*, 99, 2, 376, 1955.
11. Шамкин В.А., Плесков В.В.: Электроника полупроводников, Успехи химии, 32,470,1963
12. Kingston R.H., Neustadter S.F.; Surface charge density calculation. *J.Appl. Phys.*, 26, 6, 618, 1955.
13. Young C.E.: Extended curves of the space charge, electric field, and free carrier concentration at the surface at semiconductor. *J.Appl.Phys.*, 32, 329, 1961.
14. Myamlin V.A., Pleskov Y.V.: Elektrochemia półprzewodników. WNT, Warszawa 1969.
15. Gerischer H.: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. Interscience Publishers, V 1, 1961, ed.P.Delahoy.
16. Wolkenberg A.: Elektrochemiczna ocena koncentracji powierzchniowej domieszek w arsenku голу typu N, *Elektronika*, XIV, 4, 1973.
17. Boddy P.J.: Impedance measurements of the semiconductor - electrolyte interface, *Surface Sci.*, 13, 52, 1969.
18. Boddy P.J.: The structure of the semiconductor - electrolyte interface, *J.Electroanal.Chem.*, 10, 199, 1965.
19. Brattain W.H., Boddy P.J.: The interface between germanium and a purified neutral electrolyte. *J.Electrochem.Soc.*, 109, 574, 1962.
20. Gerischer H., Hoffman-Perez M., Mind W.: Uber den chemischen Zustand und das elektrische Moment der Oberfläche von Germanium in Kontakt mit wässrigen Elektrolytlösungen. *Ber. Bunsenges Phys.Chem.*, 69, 130, 1965.
21. Praca własna -przygotowana do druku.
22. Engell H.I., Bohnenkomp K.: The surface chemistry of metals and semiconductors, ed.Gatos H., 225, N.Y., 1960.
23. Toshima S., Uchida I., Specific adsorption of halide ions at the germanium electrolyte - solution interface, *Electrochim. Acta*, 15, 1717, 1970.
24. Тугай У.А., Плесков У.В.: Установка для импульсных электрoхимических измерений. *Изв. хим. журн. физ. хим.* 38,2III,1964.
25. Stanton W.A., Technika impulsów, WKŁ, Warszawa 1969.