

УДК 541.13 : 621.315. 592

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ: НОВЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Гурезич Ю. Я., Плесков Ю. В.

С единых позиций рассмотрены сформировавшиеся к настоящему времени теоретические концепции в области электрохимии полупроводников, а также физико-химические процессы, протекающие на границе раздела полупроводник/электролит (в первую очередь, электрохимические явления, которые обусловлены фотовозбуждением электронно-дырочного ансамбля полупроводника и используются на практике, в частности, для преобразования солнечной энергии, лазерного травления полупроводников, фотокоррозионной защиты и т. д.). Обсуждаются проблематика и пути дальнейшего развития современной электрохимии полупроводников.

Библиография — 90 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	563
II. Характеристические уровни энергии в системе электрод — раствор электролита	564
III. Особенности строения границы раздела полупроводник/электролит	569
IV. Квазистационарный подход к описанию фотоэлектрохимических процессов	578
V. Некоторые новые практические применения полупроводниковых электродов	588
VI. Заключение	592

I. ВВЕДЕНИЕ

Возникшее более четверти века тому назад новое научное направление электрохимических полупроводников, как часть электрохимической физики особенно интенсивно развивалось начиная с 60-х годов¹. В этот период созданы его научные основы и разработаны методы обработки поверхности полупроводниковых материалов, которые нашли применение в технологии полупроводниковых приборов [1]. Полученные результаты позволили по-новому взглянуть на такие общие для всей электрохимии понятия, как потенциал нулевого заряда, ток обмена, коэффициент переноса электрохимической реакции и др. В дальнейшем, однако, интерес к проблемам электрохимии полупроводников заметно снизился, в основном, потому, что практические применения оказались скромнее ожидаемых.

Новый подъем активности в данной области (который продолжается и сейчас) возник после того, как в начале 70-х годов выявилась возможность использовать полупроводниковые электроды для преобразования солнечной энергии путем фотоэлектролиза воды с получением водорода. В настоящее время, когда все острее осознается опасность истощения природных ресурсов, с одной стороны, и роста загрязнения окружающей среды, с другой, возможности, которые открываются применением экологически чистых «жидкостных солнечных батарей», использующих возобновляемую энергию, привлекли к себе широкое внимание [2]. Разработка «солнечно-полупроводниковой» тематики существенно продвинула вперед электрохимию полупроводников, которая в заметной степени стала фотоэлектрохимией полупроводников. Успехи собственно электрохимии полупроводников в свою очередь оказались полезными для электрохимии в целом. Например, в ходе исследования полупроводниковых электродов были рассмотрены такие общие вопросы как понятие

¹ Термин «электрохимическая физика» официально принят Международным электрохимическим обществом для обозначения ряда направлений электрохимии, тесно связанных с физикой.

электрохимического потенциала электронов в растворе, связь между «физической» шкалой энергий и «электрохимической» шкалой электродных потенциалов и др. Именно эти вопросы составляют содержание первых разделов настоящего обзора.

В последующих разделах разбираются новые проблемы собственно электрохимии и фотоэлектрохимии полупроводников, такие как «закрепление уровня Ферми» на поверхности полупроводникового электрода (как альтернатива более привычному «закреплению границ зон»), квазитермодинамическое описание электродных реакций, в частности, концепция квазиуровней Ферми и границы ее применимости и др., а также кратко излагаются принципы некоторых новейших практических приложений электрохимии полупроводников.

Укажем, что сведения по физике полупроводников и их поверхностей можно найти, например, в [3]; общие вопросы электрохимии полупроводников изложены в [1, 4, 5]. Более подробное и всестороннее обсуждение вопросов, рассмотренных в данном обзоре, проведено в монографии [6].

II. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Проблема описания энергетических характеристик электронов в электрохимических системах является весьма важной как в чисто методическом, так и в практическом отношении. Представление об электрохимическом потенциале электронов в растворе, содержащем окислительно-восстановительную систему, имеет принципиальное значение для понимания закономерностей электрохимических и фотоэлектрохимических процессов. Кроме того, энергия реорганизации растворителя оказывает существенное влияние на кинетику реакций, сопровождающихся переносом заряда. Наконец, электронные энергетические уровни, непосредственно связанные с окисленными и восстановленными компонентами системы, определяют количественные характеристики соответствующих электронных токов.

1. Электрохимический потенциал электронов в растворе

Рассмотрим электрод, погруженный в раствор, который содержит окислительно-восстановительную систему, принимающую участие в обратимой реакции электронного обмена:



Здесь Ox и Red означают окисленную и восстановленную формы вещества в сольватированном состоянии; n — число электронов, необходимое для протекания электродной реакции. В условиях термодинамического равновесия имеет место равенство

$$\tilde{\mu}_{\text{ox}} + n\tilde{\mu}_e = \tilde{\mu}_{\text{red}} \quad (2)$$

где $\tilde{\mu}_{\text{ox}}$ и $\tilde{\mu}_{\text{red}}$ — электрохимические потенциалы компонентов окислительно-восстановительной системы в растворе (отнесенные к одному молю), а $\tilde{\mu}_e$ — электрохимический потенциал электронов в электроде. При этом величины $\tilde{\mu}_{\text{ox,red}}$ могут быть представлены в виде:

$$\tilde{\mu}_{\text{ox,red}} = RT \ln c_{\text{ox,red}} + z_{\text{ox,red}} \mathcal{F} \varnothing + \mu_{\text{ox,red}}^0 \quad (3)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, $c_{\text{ox,red}}$ — концентрации (в более общем случае — активности) реагентов Ox и Red в растворе, $z_{\text{ox,red}}$ — их зарядности, \mathcal{F} — число Фарадея, \varnothing — электрический потенциал, $\mu_{\text{ox,red}}^0$ — константы, не зависящие от $c_{\text{ox,red}}$ и \varnothing .

С учетом (2) и (3) можно вычислить равновесный электродный потенциал φ^0 , отвечающий протеканию на электроде реакции (1):

$$\varphi^0 = \varphi_0^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (4)$$

где φ_0^0 — так называемый стандартный потенциал электрода в данном растворе. Величина φ_0^0 зависит от разности $\mu_{ox}^0 - \mu_{red}^0$ и, следовательно, от характера протекающей электродной реакции, а также от выбора электрода сравнения.

Вместе с тем, при установившемся в соответствии с реакцией (1) термодинамическом равновесии можно ввести понятие электрохимического потенциала электронов в растворе электролита $\tilde{\mu}_e^{el}$, никаким образом не связанное с фактом наличия электрода. Эта возможность вытекает из общих принципов термодинамики, согласно которым конкретный механизм установления термодинамического равновесия не играет роли. Поэтому можно, в частности, полагать, что электронный обмен между *Ox*- и *Red*-компонентами происходит вообще без участия электрода. При этом величина $\tilde{\mu}_e^{el}$ определяется для реакции (1) соотношением

$$\tilde{\mu}_e^{el} = \frac{1}{n} (\tilde{\mu}_{red} - \tilde{\mu}_{ox}) \quad (5)$$

где $\tilde{\mu}_{red}$ и $\tilde{\mu}_{ox}$ берутся при значении потенциала $\mathcal{O}(el)$ в глубине раствора электролита. Поскольку величины $\tilde{\mu}_{red,ox}$ зависят лишь от свойств реагентов *Ox* и *Red* и растворителя, величина $\tilde{\mu}_e^{el}$ не связана с природой электрода и не зависит от строения межфазной границы. Более того, именно величиной $\tilde{\mu}_e^{el}$ в условиях равновесия определяется электрохимический потенциал электронов в данном электроде. В частности, значение этого электрохимического потенциала одинаково для любого электрода, находящегося в равновесии с данной *Ox/Red*-системой.

Для установления связи между величиной μ_e^{el} и характеристическими параметрами окислительно-восстановительной системы рассмотрим раствор, содержащий лишь одну частицу *Red*. Обозначим наиболее вероятную (термодинамическую) энергию электронного уровня частицы *Red* через E_{red}^0 , частицы *Ox* — через E_{ox}^0 , а потенциальную энергию электрона в вакууме (точнее в паровой фазе) в точке вблизи поверхности раствора, но вне действия поверхностных сил — через E_{vac} ; если поверхность не заряжена, то величина E_{vac} совпадает с энергией покоящегося электрона в вакууме на бесконечном удалении от поверхности раствора. Проанализируем, полагая в (1) для простоты $n=1$, следующий термодинамический цикл [7, 8] (см. рис. 1).

а) Электрон мгновенно переносится с сольватированной частицы *Red* (с уровня E_{red}^0) на уровень E_{vac} .

б) Изменяется состояние растворителя вблизи окисленной частицы *Red*, ставшей теперь частицей *Ox*; в результате устанавливается термодинамически равновесное состояние частицы *Ox* в растворе.

в) Электрон с уровня E_{vac} мгновенно переносится на образовавшуюся частицу *Ox* (на уровень E_{ox}^0) без изменения состояния растворителя.

г) Вокруг образовавшейся частицы *Red* происходит соответствующая перестройка растворителя, в результате чего вся система возвращается в исходное равновесное состояние.

В описанном цикле изменения внутренней энергии системы, отвечающие ступеням (а) и (в), характеризуют глубины залегания уровней E_{red}^0 и E_{ox}^0 относительно E_{vac} ; эти изменения равны энергии ионизации частицы *Red* и сродству к электрону частицы *Ox* в растворе. Энергетические характеристики, отвечающие ступеням (б) и (г), представляют собой энергии реорганизации растворителя $E_{R,red}$ и $E_{R,ox}$, связанные с частицами *Red* и *Ox*.

Для рассматриваемого процесса величины $E_{R,red} > 0$ и $E_{R,ox} > 0$ есть абсолютные значения энергий (точнее, свободных энергий), необходи-

мых для изменения равновесного состояния среды (растворителя) от некоторого начального до конечного при изменении заряда частицы на единицу [9, 10].

Таким образом, согласно проведенному выше анализу, имеет место соотношение:

$$E_{red}^0 + E_{R,red} - E_{ox}^0 + E_{R,ox} = 0 \quad (6)$$

Величина F_0 , определяемая следующим из (6) равенством

$$F_0 = E_{red}^0 + E_{R,red} = E_{ox}^0 - E_{R,ox} \quad (7)$$

характеризует изменение свободной энергии рассмотренной системы при равновесном удалении электрона с частицы Red из раствора в ва-

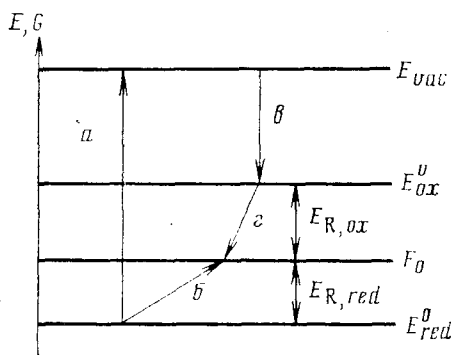


Рис. 1. К определению положения энергетических уровней электрона в растворе, содержащем окислительно-восстановительную систему, E — внутренняя, G — свободная энергии

куум (или при равновесном внесении электрона из вакуума на частицу Ox). Из (6) и (7) получим, что

$$F_0 = 1/2 (E_{ox}^0 + E_{red}^0) + 1/2 \Delta E_R \quad (8)$$

где

$$\Delta E_R = E_{R,red} - E_{R,ox}$$

и что

$$E_{ox}^0 - E_{red}^0 = E_{R,ox} + E_{R,red} \quad (9)$$

Отметим, что соотношение (9) следует также из рассмотрения равновесного переноса электрона непосредственно с реагента Red на реагент Ox внутри раствора.

В полярных жидкостях, в частности, в воде (особенно для так называемых внешнесферных реакций [11]), можно полагать $E_{R,ox} = E_{R,red} = E_R$. Из (8) и (9) тогда имеем:

$$F_0 = 1/2 (E_{ox}^0 + E_{red}^0), \quad E_{ox}^0 - E_{red}^0 = 2E_R \quad (10)$$

Как видно из (10), в рассматриваемом простейшем случае характеристический уровень E_0 находится посередине между E_{ox}^0 и E_{red}^0 , а расстояние между уровнями E_{ox}^0 и E_{red}^0 равно удвоенному значению E_R .

Таким образом, исходя из (3) и (5), для электрохимического потенциала μ_e^{el} (с учетом того, что величина F_0 приводится в расчете на одну частицу) получаем

$$\mu_e^{el} = N_A F_0 - RT \ln (c_{ox}/c_{red}) \quad (11)$$

где N_A — число Авогадро. Соотношение (11) может также быть получено методами статистической механики [6, 8] без использования выражения (5) и без анализа термодинамического цикла. Другими словами, понятие электрохимического потенциала электронов в растворе вводится вполне строгим и последовательным образом в рамках как термодинамического, так и статистико-механического подходов.

По аналогии с уровнем Ферми электронов в твердых телах, относимым к одному электрону, введем величину $F_{redox} = \mu_e^{el}/N_A$, представляю-

щую собой электрохимический потенциал электронов в растворе в расчете на одну частицу (и не вполне удачно называемую иногда уровнем Ферми электронов в растворе).

Подчеркнем, что положение F_{redox} отнюдь не связано с концентрацией «свободных» электронов в растворе, а задается наличием окислительно-восстановительной системы Ох/Red, содержащей только «связанные» электроны. При этом величина F_{redox} не характеризует энергию какой-либо частицы, поскольку в растворе вообще не существует электронов с энергией F_{redox} (в отличие, например, от металлов, где уровень Ферми $F_{мет}$ совпадает с энергией электронов проводимости на поверхности Ферми). Соответственно при протекании электродных реакций электроны не могут переходить ни с уровня F_{redox} на электрод, ни с электрода на этот уровень: переходы осуществляются с участием уровней E_{red}^0 и E_{ox}^0 . Вместе с тем, именно положение уровня F_{redox} определяет термодинамические свойства окислительно-восстановительной системы, а также свойства границы раздела электрода с раствором, содержащим такую систему. Например, исходя из условия термодинамического равновесия в системе полупроводник — раствор, имеющего вид

$$F = F_{redox} \quad (12)$$

где F — уровень Ферми электронов в полупроводнике, условия протекания электрохимической реакции можно записать в виде

$$F > F_{redox} \text{ (катодная реакция)} \quad (13a)$$

$$F < F_{redox} \text{ (анодная реакция)} \quad (13b)$$

Значения электрохимических потенциалов окислительно-восстановительных систем в растворе вычисляются известным образом из термодинамических характеристик участвующих в них веществ. Для ряда реакций, в которых принимает участие материал полупроводникового электрода, в частности, для реакций анодного или катодного разложения, значения F_{redox} приведены в [12—14].

2. Связь между шкалой энергий и шкалой электродных потенциалов

Определить положение уровней E_{ox}^0 , E_{red}^0 и уровня F_{redox} относительно E_{vac} можно путем установления количественного соответствия между «физической» шкалой энергий, в которой за начало отсчета принята энергия E_{vac} , и электрохимической шкалой электродных потенциалов, которые отсчитывают от потенциала некоторого произвольно выбранного электрода сравнения. В общем виде связь между этими шкалами описывается соотношением

$$F_{redox} = -e\varphi^0 + \text{const} \quad (14)$$

где $e > 0$ — абсолютная величина заряда электрона.

Выберем такую систему Ох/Red, для которой равновесный потенциал φ^0 условно принят равным нулю; контакт раствора этой системы с инертным (т. е. не принимающим участия в реакции (1)) проводником и есть, по определению, электрод сравнения. Тогда константа const в уравнении (14) совпадает с F_{redox} и потому представляет собой изменение свободной энергии при протекании реакции:



Другими словами, const в уравнении (14) есть изменение свободной энергии в результате процесса переноса электрона из точки в вакууме вблизи поверхности раствора на уровень Ферми металла электрода сравнения (совпадающее по величине с F_0 при $c_{ox} = c_{red}$). Величину F_0/e иногда называют «абсолютным потенциалом» электрода [15]. Первая попытка определения указанной величины предпринята в работе [15],

а затем с помощью анализа достаточно сложного термодинамического цикла — в [16].

Простой и точный способ сопоставления шкал энергий и потенциалов вытекает из результатов работы [17] и сводится к расчету работы выхода электрона из металла, находящегося в растворе электролита при потенциале электрода сравнения. На рис. 2 схематически изображен металл, находящийся в равновесии с окислительно-восстановительной системой Ох/Red в растворе (так что их электрохимические потенциалы совпадают, $F_{redox} = F_{met}$). Искомое изменение свободной энергии реакции

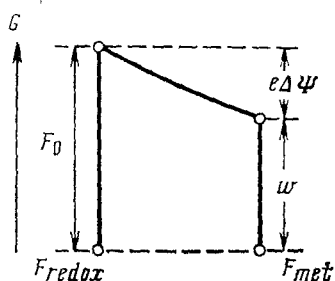


Рис. 2. К определению связи между «физической» и «электрохимической» шкалами

(15) есть сумма энергий, соответствующих ступеням (в) и (г) цикла, представленного на рис. 1, т. е. величина F_{redox} . Как видно из изображенного на рис. 2 цикла, имеет место соотношение:

$$-F_{redox} = w + e\Delta\psi \quad (16)$$

Здесь w — термодинамическая работа выхода электрона из незаряженного металла в вакуум, а $\Delta\psi$ — разность вольта-потенциалов в системе металл — раствор, возникающая вследствие взаимного заряжения «свободных» поверхностей металла и раствора при их контактировании.

Расчет для конкретного случая, например для нормального водородного электрода, удобно провести, воспользовавшись данными для разности вольта-потенциалов в системе ртуть — водный раствор [18]: $\Delta\psi = -0,07$ В при потенциале нормального водородного электрода. Принимая работу выхода электрона из ртути в вакуум $w = 4,50 \pm 0,03$ эВ [19], по формуле (16) получаем:

$$-F_{redox} \text{ (н. в. э.)}, \text{ эВ} = 4,50 - 0,07 = 4,43 \approx 4,4$$

Таким образом, уровень электрохимического потенциала нормального водородного электрода F_{redox} (н. в. э.) лежит ниже уровня E_{vac} на величину 4,4 эВ [6].

Напомним еще, что w — термодинамическая работа выхода электрона из полупроводника — дается соотношением $w = \chi + |F - E_c|$, где χ — сродство полупроводника к электрону. При этом положение уровня F относительно дна зоны проводимости в объеме полупроводника E_c дается соотношениями

$$F - E_c = -E_g/2 + kT \ln(N_v/N_c)^{1/2}, \quad n_0 = p_0 \quad (17a)$$

(собственный полупроводник)

$$F - E_c = -kT \ln(N_c/n_0), \quad n_0 \gg p_0 \quad (17b)$$

(полупроводник n -типа)

$$F - E_c = -E_g + kT \ln(N_v/p_0), \quad p_0 \gg n_0 \quad (17b)$$

(полупроводник p -типа)

Здесь E_g — ширина запрещенной зоны, N_c и N_v — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, а n_0 и p_0 — термодинамически равновесные концентрации электронов и дырок в объеме полупроводника.

3. Нахождение энергии реорганизации растворителя

Используя изложенные результаты, можно указать способ определения энергии реорганизации растворителя по данным исследования фотоэмиссии электронов из растворов в паровую фазу (см. обзор [20]). При освещении раствора, содержащего частицы Red, светом с достаточно короткой длиной волны происходит фотоэмиссия электронов в паровую фазу. Благодаря тому, что акт фотоионизации протекает весьма быстро, фотоэлектрическая работа выхода электрона ω_{ph} , если принять $E_{vac}=0$, оказывается равна $-E_{red}^0$. Как следует из (7) и (11), при $c_{ox}=c_{red}$ она отличается от термодинамической работы выхода, равной F_0 , на величину $E_{R,red}$. Таким образом, величина $E_{R,red}$ находится как разность между фотоэлектрической работой выхода $\omega_{ph} = -E_{red}^0$ и значением $-F_{redox}$ (сходный метод определения E_R был ранее использован [21] для случая, когда «эмиттерами» в растворе служили сольватированные электроны).

В работе [22] для фотоэмиссии из водных растворов $Fe(CN)_6^{4-}$ получено значение $\omega_{ph}=5,95$ эВ. Используя найденное выше значение $F_{redox}=-4,4$ эВ, а также значение стандартного потенциала системы $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$, равное $+0,36$ В (по нормальному водородному электроду), получаем для энергии реорганизации воды вокруг ионов ферро-феррицианида величину $5,95-4,4-0,36 \simeq 1,2$ эВ. При этом, поскольку для рассматриваемой системы реакция переноса электрона является внешнесферной, можно полагать $E_{R,ox}=E_{R,red}=E_R$.

В настоящее время имеется мало достоверных экспериментальных данных о значениях E_R [9]. Согласно [23], в водных растворах при комнатных температурах значения $E_{R,ox}$ и $E_{R,red}$ лежат в пределах $0,5 \div 2$ эВ. Следует также иметь в виду, что «гомогенные» значения E_R (которые могут быть определены, в частности, методом фотоэлектронной эмиссии из растворов), по-видимому, существенно превосходят «гетерогенные» значения (которые могут быть найдены, например, путем обработки результатов измерений туннельных токов из полупроводниковых электродов в растворы [23]). В простейшей модели «гомогенная» энергия реорганизации растворителя приблизительно вдвое превосходит «гетерогенную» [9, 11].

Возвращаясь к системе $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$, отметим, что в [23] приводится найденное для нее путем модельного расчета значение «гомогенной» энергии $E_R=1,24$ эВ, хорошо согласующееся с приведенным выше значением. В той же работе [23] для «гетерогенной» энергии реорганизации растворителя, как и следовало ожидать, найдено (по величине экспериментально измеренных туннельных токов на сильно легированных SnO_2 -электродах), значительно меньшее значение E_R (0,4 эВ).

III. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПОЛУПРОВОДНИК/ЭЛЕКТРОЛИТ

На границе раздела полупроводниковый электрод/раствор электролита, аналогично тому, как это имеет место на границе металл/раствор, возникает двойной электрический слой. Двойной слой состоит из несущих заряды противоположного знака обкладок, каждая из которых расположена в одной из контактирующих фаз. В полупроводнике заряд в приповерхностной области формируется в результате перераспределения в ней электронов и дырок, а в растворе — в результате перераспределения ионов. В равновесных условиях абсолютные величины этих зарядов равны друг другу.

1. Модель двойного электрического поля

Причины, приводящие к формированию двойного электрического слоя, имеют весьма общий характер. Это, во-первых, перетекание зарядов через границу в процессе установления термодинамического равно-

веса между контактирующими фазами; во-вторых, процессы заряжения, вообще говоря, не связанные с переходом зарядов через границу раздела фаз; такими процессами являются, например, зарядение поверхностных состояний, некоторые типы адсорбции и т. д.

Согласно общепринятой модели [1, 24], в пределах двойного электрического слоя выделяют три области: область пространственного заряда в растворе, переходную область, называемую слоем Гельмгольца, и область пространственного заряда в полупроводнике.

На рис. 3 схематически представлено пространственное распределение межфазного скачка потенциала (гальвани-потенциала) $\Phi(el/sc)$ на границе полупроводник/электролит. Полупроводник (П) занимает об-

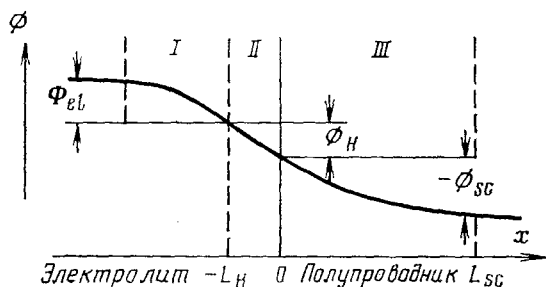


Рис. 3. Составляющие скачка потенциала на границе раздела полупроводник/электролит: I — слой Гуи, II — слой Гельмгольца, III — слой пространственного заряда

ласть справа от вертикальной сплошной линии, обозначающей границу раздела ($x=0$). Слева от нее находится слой Гельмгольца, который образован притянутыми к поверхности электрода ионами, а также молекулами растворителя; толщина этого слоя L_H порядка размера иона. К слою Гельмгольца со стороны электролита примыкает область пространственного заряда в растворе (слой Гуи — Чэпмена).

Обозначим электрический потенциал в глубине полупроводника (при $x \rightarrow \infty$) через $\Phi(sc)$, а в глубине раствора (при $x \rightarrow -\infty$), как и ранее, через $\Phi(el)$. Тогда суммарное падение потенциала на межфазной границе $\Phi(el/sc) = \Phi(sc) - \Phi(el)$ описывается выражением:

$$\Phi(el/sc) = [\Phi(L_H) - \Phi(-\infty)] + [\Phi(0) - \Phi(L_H)] + [\Phi(\infty) - \Phi(0)] \quad (18)$$

Здесь $\Phi(L_H) - \Phi(-\infty) \equiv \Phi_{el}$ — падение потенциала в области пространственного заряда в растворе электролита, т. е. между объемом раствора и внешней плоскостью Гельмгольца; эту величину принято обозначать ψ' («пси-прим-потенциал»). Второе слагаемое $\Phi(0) - \Phi(L_H) \equiv \Phi_H$ представляет собой падение потенциала в слое Гельмгольца. Наконец, третье слагаемое $\Phi(\infty) - \Phi(0) \equiv -\Phi_{sc}$ есть падение потенциала в области пространственного заряда в полупроводнике.

Обратим внимание на следующее важное в методическом отношении обстоятельство. В электрохимии за положительное направление электродного потенциала традиционно принято выбирать такое, которому соответствует рост положительного заряда электрода. В физике поверхности полупроводников, напротив, положительному потенциалу поверхности, традиционно отсчитываемому от значения $\Phi(\infty)$, отвечает обогащение области пространственного заряда в полупроводнике электронами, т. е. формирование отрицательного пространственного заряда. Другими словами, направления осей потенциалов, принятые в электрохимии и в физике полупроводников, противоположны. Это находит отражение в том, что падение потенциала в полупроводнике относительно потенциала в его объеме ($\Phi(sc)$), составляющее $\Phi_{sc} = \Phi(0) - \Phi(\infty)$, оказывается противоположным по знаку последнему слагаемому в выражении (18) для гальвани-потенциала.

При поляризации электрода, т. е. при изменении электродного потенциала на $\Delta\phi$ меняются, в общем случае, все три составляющие гальвани-потенциала. Однако в растворах не слишком низкой концентрации ($> 0,1 M$), которые, как правило, и используются в электрохимическом

эксперименте, величина $\varphi_{el} = \psi'$ (следовательно, и ее изменение) ничтожно мала. В данном обзоре ниже везде рассматривается именно такой случай. Принимается также, что омическим падением потенциала в системе можно пренебречь. С учетом этого имеем:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_H - \Delta\varphi_{sc} \quad (19)$$

Наряду с носителями заряда, в формировании двойного слоя на границе с раствором вносят вклад диполи на границе раздела фаз; это, прежде всего, поверхностные дипольные моменты, возникающие при образовании полярных связей между атомами на поверхности полупроводника и адсорбированными из раствора атомами, а также при ориентированной адсорбции молекул растворителя.

Образование совокупности диполей не дает вклада в заряд электрода, но с ним связан некоторый дополнительный скачок потенциала, включаемый в величину φ_H . Как показывает опыт, этот скачок $\varphi_{H, dip}$ часто сравнительно мало меняется при изменении электродного потенциала φ , но он обычно весьма чувствителен к характеру предварительной обработки поверхности электрода и составу внешней среды.

Изменение с координатой потенциала $\varphi(x)$ в полупроводнике эквивалентно, в рамках зонной модели, изгибу энергетических зон. Зоны загибаются вниз, если $\varphi_{sc} > 0$, и вверх, если $\varphi_{sc} < 0$. В последнем случае, отвечающем обеднению приповерхностной области электронами, на полупроводниках n -типа, когда имеет место неравенство

$$-\frac{kT}{e} \ln \frac{n_0}{p_0} < \varphi_{sc} < -\frac{kT}{e} \quad (20a)$$

вблизи границы образуется обедненный слой (слой Мотта — Шоттки). Пространственный заряд в этом слое создается в основном ионизованными донорными примесями, имеющими концентрацию $N_D \approx n_0$. Сходным образом на полупроводниках p -типа заряд обедненного слоя, возникающего при изгибе зон вниз, в области потенциалов

$$\frac{kT}{e} < \varphi_{sc} < \frac{kT}{e} \ln \frac{p_0}{n_0} \quad (20b)$$

создается в основном захватившими электрон акцепторными примесями, имеющими концентрацию $N_A \approx p_0$.

Случай формирования обедненного слоя наиболее важен в практическом плане, поскольку в широкозонных легированных полупроводниковых материалах, являющихся основными объектами современной электрохимии полупроводников, интервал потенциалов, даваемый выражениями (20), оказывается весьма широким.

Если $\varphi_{sc} = 0$, зоны остаются не изогнутыми («плоскими») вплоть до самой границы; при этом пространственный заряд в полупроводнике равен нулю. Отвечающий условию $\varphi_{sc} = 0$ потенциал φ полупроводникового электрода, измеряемый относительно некоторого электрода сравнения, носит название потенциала плоских зон $\varphi = \varphi_{fb}$. Потенциал плоских зон в электрохимии полупроводников эквивалентен потенциалу нулевого заряда в электрохимии металлов (точнее, потенциалу нулевого свободного заряда [25]) и играет важную роль в кинетике электрохимических процессов, протекающих на полупроводниковых электродах.

Следует подчеркнуть, что при $\varphi = \varphi_{fb}$, хотя $\varphi_{sc} = 0$, величина φ_H отлична от нуля, в частности, благодаря специфической адсорбции ионов из раствора. Так, для окисных полупроводников (TiO_2 , ZnO и др.), а также для полупроводников, поверхность которых в водных растворах окислена (например, Ge) концентрации ионов OH^- и H^+ , хемосорбированных на поверхности, не равны друг другу, что необходимо приводит к вкладу в φ_H . Как следует из условий термодинамического равновесия между ионами, адсорбированными на поверхности и находящимися в объеме раствора, величина указанного вклада в φ_H должна быть линейной функцией pH раствора. При некотором, зависящем от природы по-

полупроводникового электрода, значения pH суммарный заряд адсорбированных ионов оказывается равным нулю. Этому значению pH раствора (или иной аналогичной величины при адсорбции ионов другой природы), называемому точкой нулевого дзета-потенциала, или изоэлектрической точкой, соответствует, при условии $\Phi_{sc}=0$, согласно терминологии [26], потенциал нулевого полного заряда. Отметим, что даже и в изоэлектрической точке величина Φ_H , вообще говоря, отлична от нуля из-за адсорбции дипольных молекул растворителя на границе раздела, а также (на окисленных полупроводниках) вследствие дипольного характера связи атома полупроводника с кислородом.

Важную роль в процессах на полупроводниковых электродах играют поверхностные электронные состояния (в данном случае, точнее говорить о межфазных состояниях). В частности, в контакте с раствором на поверхности электрода всегда имеются адсорбированные частицы, а также дефекты. Благодаря этому реальная поверхность полупроводника содержит различные типы электронных уровней, характеризующихся сложным (обычно квазинепрерывным) энергетическим спектром, причем плотность их может достигать 10^{14} см^{-2} (подробнее см., например, [26, 27]).

Наличие поверхностных электронных уровней приводит к двум наиболее важным эффектам. Во-первых, электроны и дырки могут захватываться на поверхности, образуя электрический заряд и индуцируя тем самым противоположный по знаку заряд в объеме. С этим, в частности, связано влияние поверхности на равновесные свойства полупроводников. Во-вторых, поверхностные уровни способны существенно изменять кинетику процессов, идущих с участием электронов и дырок: с одной стороны, они создают дополнительные центры рекомбинации и генерации носителей заряда; с другой — они могут играть роль промежуточных уровней энергии в процессах переноса заряда через межфазную границу.

2. Распределение потенциала. «Закрепление» границ зон и уровня Ферми на поверхности

Рассмотрим теперь распределение $\Phi(el/sc)$ — суммарного скачка потенциала — между его компонентами Φ_H и Φ_{sc} . Согласно известным из электростатики условиям, на границе раздела должно иметь место соотношение

$$\epsilon_H \mathcal{E}_H = 4\pi Q_{ss} - \epsilon_{sc} \mathcal{E}_{sc} \quad (21)$$

Здесь \mathcal{E}_H и \mathcal{E}_{sc} — напряженности электрических полей вблизи границы раздела со стороны слоя Гельмгольца и полупроводника, ϵ_H и ϵ_{sc} — соответствующие статические диэлектрические проницаемости, Q_{ss} — плотность заряда на поверхностных уровнях, зависящая от Φ_{sc} ; знак «минус» перед вторым слагаемым в (21) связан с упоминавшимся ранее различием в направлениях отсчета потенциала. Для оценок можно полагать, что $|\mathcal{E}_H| \simeq |\Phi_H|/L_H$ и $|\mathcal{E}_{sc}| \simeq |\Phi_{sc}|/L_{sc}$, где L_H и L_{sc} — толщины слоя Гельмгольца и области пространственного заряда в полупроводнике, связанные с соответствующими емкостями соотношениями $C_H = 4\pi\epsilon_H/L_H$, $C_{sc} = 4\pi\epsilon_{sc}/L_{sc}$. Если заряд на поверхностных состояниях невелик, то согласно (21), $|\Phi_H| \ll |\Phi_{sc}|$ при выполнении условия:

$$\epsilon_{sc} L_H / \epsilon_H L_{sc} \ll 1 \quad (22)$$

При разумных значениях параметров ϵ_{sc} и ϵ_H условие (22), как легко убедиться, обычно выполняется, так как $L_H \ll L_{sc}$. Вместе с тем, для сильно легированных полупроводников, когда концентрация n_0 (или p_0) достаточно велика, а также при больших значениях $|\Phi_{sc}|$ величина L_{sc} может стать столь малой, что неравенство (22) уже не будет иметь места.

Для оценки влияния поверхностных состояний на распределение потенциала необходимо вычислить их емкость $C_{ss} = -dQ_{ss}/d\Phi_{sc}$. Это делается весьма просто в моноэнергетической модели, где считается, что все

поверхностные электронные уровни имеют одинаковую энергию E_{ss} . Легко показать (см., например, [6]), что если

$$N_{ss} > \epsilon_H kT / (\pi e^2 L_H) \quad (23)$$

где N_{ss} — число поверхностных уровней на единицу площади поверхности раздела, то $|\Delta\phi_H| > |\Delta\phi_{sc}|$. Другими словами, при выполнении условия (23) изменение потенциала электрода вызывает изменение потенциала в слое Гельмгольца большее, чем изменение потенциала в слое пространственного заряда. По порядку величины критическое значение N_{ss} (при котором неравенство (22) переходит в равенство) составляет $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, поскольку обычно $L_H < L_{sc}$, то $|\phi_{sc}| \gg |\phi_H|$ и потому величина ϕ_{sc} в растворах электролитов не слишком низкой концентрации составляет, как правило, основную часть межфазного скачка потенциала $\phi(el/sc)$. Это положение не выполняется, однако, в следующих случаях:

1) при очень сильном зарядении электрода, когда уровень Ферми на поверхности оказывается вблизи края соответствующей зоны («металлизация» поверхности);

2) при высокой концентрации поверхностных состояний — изменение степени их заполнения (зарядение) приводит к существенному перераспределению потенциала и может заметно увеличить вклад компоненты ϕ_H при фиксированном значении $\phi(el/sc)$;

3) для сильно легированных полупроводников, в которых уровень Ферми в объеме материала близок к краю зоны основных носителей (или даже находится внутри этой зоны, как в металлах).

Все сказанное применимо к распределению потенциала на границе раздела как в равновесии, так и в условиях поляризации электрода с помощью внешнего источника напряжения.

Рассмотрим два важнейших предельных случая [28—30].

1. Пусть при изменении потенциала электрода $|\Delta\phi_{sc}| \gg |\Delta\phi_H|$. Это условие означает, что скачок потенциала в слое Гельмгольца при поляризации электрода практически не изменился ($\Delta\phi = -\Delta\phi_{sc}$). Поэтому энергетические уровни на поверхности и, в частности, энергии границ зон $E_{c,s}$ и $E_{v,s}$ остались постоянными по отношению к энергетическим уровням в растворе электролита и к электроду сравнения (рис. 4а, б). В этом случае говорят, что границы зон «закреплены» на поверхности.

Физическая причина «закрепления» границ зон связана с тем, что величина ϕ_H в известных пределах определяется только химическим взаимодействием полупроводника и раствора и не зависит от внешних воздействий (поляризация, освещение). Это в свою очередь приводит к тому, что положение границ зон на поверхности $E_{c,s}$ и $E_{v,s}$ оказывается одинаковым для всех образцов данного полупроводникового материала в контакте с данной окислительно-восстановительной системой, независимо от типа и величины проводимости, поскольку химическая природа материала практически не изменяется при легировании. Экспериментальные определения $E_{c,s}$ и $E_{v,s}$ для ряда полупроводников (см., например, [31]) подтверждают это заключение.

2. Пусть, напротив, при поляризации электрода $|\Delta\phi_H| \gg |\Delta\phi_{sc}|$, т. е. в основном меняется скачок потенциала в слое Гельмгольца. В этих условиях (см. рис. 4а, в) уровни энергии на поверхности сдвигаются относительно уровней энергии в растворе на величину $\Delta\phi = \Delta\phi_H$. По отношению же к уровню Ферми в полупроводнике F края зон $E_{c,s}$ и $E_{v,s}$ на поверхности сохраняют то же положение, что и до изменения потенциала электрода, поскольку величина ϕ_{sc} остается постоянной. Для того чтобы подчеркнуть отличие рассматриваемого случая от предыдущего, говорят, что границы зон «открепляются» от поверхности (то же явление называют иногда не вполне удачно «закреплением» уровня Ферми относительно границ зон).

Эффект «закрепления» уровня Ферми приводит к тому, что уровень F может достичь уровня F_{redox} даже для систем, характеризующихся

весьма большим положительным или весьма большим отрицательным значением равновесного потенциала, когда уровень F_{redox} оказывается за пределами запрещенной зоны полупроводника. Таким образом, благодаря «закреплению» уровня Ферми на полупроводниковом электроде могут быть выполнены условия (13) протекания электрохимических реакций, недостижимые в случае «закрепления» границ зон.

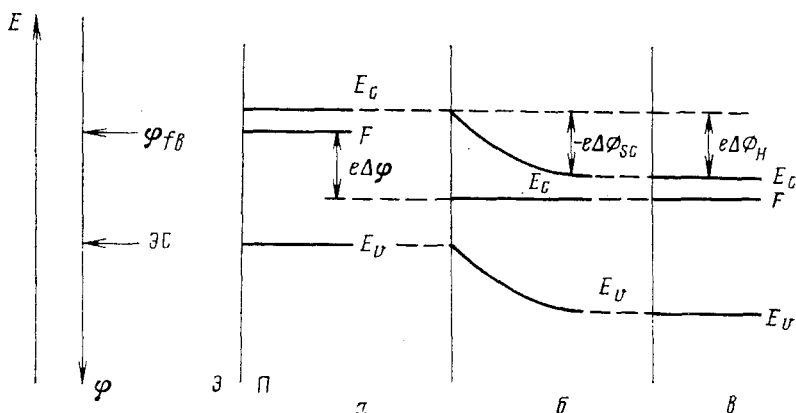


Рис. 4. Энергетическая схема границы раздела при наложении внешнего напряжения, поясняющая «закрепление» на поверхности полупроводникового электрода границ энергетических зон (переход от а к б) или уровня Ферми (переход от а к в). Исходное состояние а — случай плоских зон; ЭС — электрод сравнения; Э — электролит, П — полупроводник

В реальных системах часто наблюдается промежуточный случай, когда при поляризации электрода меняются оба скачка потенциала \mathcal{O}_H и \mathcal{O}_{sc} , так что фактически ни границы зон, ни уровень Ферми не оказываются закрепленными. Некоторые данные, иллюстрирующие «закрепление», а также более детальное обсуждение его причин приведены ниже (гл. IV).

3. Определение потенциала плоских зон

Потенциал плоских зон, как уже упоминалось, является важнейшей физико-химической характеристикой полупроводникового электрода. В электрохимии полупроводников это понятие приобрело даже большее значение, чем понятие потенциала нулевого заряда в электрохимии металлических электродов. Величина φ_{fb} используется при количественном описании строения двойного слоя и кинетики электрохимических реакций на полупроводниковых электродах. В особенности это относится к фотоэлектрохимии полупроводников, поскольку протекание заметного по величине фототока возможно лишь в условиях эффективного разделения в области пространственного заряда генерированных светом электронов и дырок (подробнее см. стр. 579). Такое разделение надежно осуществляется лишь при потенциалах электрода положительнее (для фотоэлектродов n -типа) или отрицательнее (для p -типа) потенциала плоских зон полупроводника (хотя указанное условие разделения носителей само по себе и не является достаточным для возникновения фототока).

Емкость области пространственного заряда в полупроводнике C_{sc} в случае формирования обедненного слоя связана с падением потенциала в этой области \mathcal{O}_{sc} следующим соотношением (рассматриваем для определенности полупроводник n -типа) [1]:

$$C_{sc}^{-2} = \frac{8\pi}{eN_D e_{sc}} (|\mathcal{O}_{sc}| - kT/e) \quad (24)$$

Как следует из (24), зависимость $C_{sc}(\mathcal{O}_{sc})$ должна спрямляться в координатах $C_{sc}^{-2} - \mathcal{O}_{sc}$. Получающиеся в этих координатах зависимости но-

сят названия графиков Мотта — Шоттки (рис. 5). В предположении, что при изменении электродного потенциала ϕ меняется только составляющая \bar{O}_{sc} и емкость контакта C совпадает с C_{sc} , по наклону получающейся прямой можно определить концентрацию ионизированных доноров, а по точке ее пересечения с осью потенциалов — потенциал плоских зон ϕ_{fb} .

Метод дифференциальной емкости широко используется в практике электрохимических измерений. Следует вместе с тем подчеркнуть, что непосредственное применение формулы (24) для экспериментального

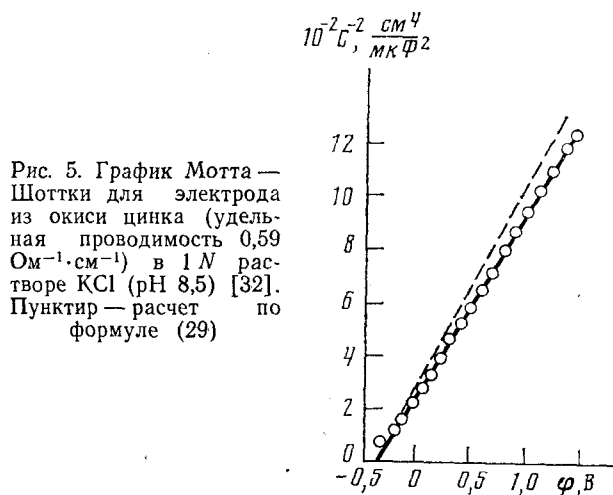


Рис. 5. График Мотта — Шоттки для электрода из окиси цинка (удельная проводимость $0,59 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в $1 N$ растворе KCl (рН 8,5) [32]. Пунктир — расчет по формуле (29)

определения ϕ_{fb} основано на целом ряде предположений (зачастую принимаемых без обсуждения) о свойствах контакта полупроводник/электродлит. Перечислим важнейшие из них.

1. Считается, что измеряемая емкость C не искажается в результате влияния тока утечки через границу раздела, конечности значений омического сопротивления электрода и электролита и т. п. Корректный учет указанных помех представляет отдельную задачу (см. например, [33]).

2. Считается, что доноры (акцепторы) в полупроводнике, во-первых, полностью ионизированы и, во-вторых, равномерно распределены в пределах области пространственного заряда. Отклонения от (24) наблюдаются также при наличии расположенных глубоко в запрещенной зоне доноров (акцепторов), которые не ионизированы в объеме полупроводника при температуре измерений, но частично ионизируются в электрическом поле пространственного заряда, внося тем самым вклад в емкость [1].

3. Считается, что измеряемая емкость представляет собой именно емкость области пространственного заряда в полупроводнике и не включает, например, емкость быстрых поверхностных состояний, адсорбционную емкость и т. п. В некоторых случаях это условие выполняется, например, на окисно-цинковом электроде (см. ниже); но чаще вклад емкости поверхностных состояний оказывается значительным.

4. Считается, что на измеряемую емкость электрода C не оказывает влияния емкость слоя Гельмгольца C_H . Если зависимость измеренной емкости межфазной границы C от электродного потенциала ϕ спрямляется в координатах $C^{-2} - \phi$, это в соответствии с формулой (24) и соотношением $C^{-1} = C_H^{-1} + C_{sc}^{-1}$ зачастую интерпретируется как свидетельство выполнения двух условий:

$$C_{sc} \ll C_H, \quad |\Delta \bar{O}_{sc}| \gg |\Delta \bar{O}_H| \quad (25)$$

Детальное рассмотрение [34] показывает, однако, что вопрос о влиянии C_H требует более тщательного анализа. Именно, если не пренебре-

гатель изменением падения потенциала в слое Гельмгольца $\Delta\phi_H$ при поляризации электрода, а также вкладом емкости C_H в C , то с учетом (24) для связи между C и ϕ получается соотношение [34]:

$$C^{-2} = C_H^{-2} + \frac{8\pi}{e\epsilon_{sc}N_D} (\phi - \phi_{fb} - kT/e) \quad (26)$$

Как видно из (26), величина C^{-2} линейно зависит от ϕ , т. е. так же, как, согласно (29), величина C_{sc}^{-2} зависит от ϕ_{sc} (или C_{sc}^{-2} от ϕ в предположении, что $\phi_H = \text{const}$ и $\Delta\phi = -\Delta\phi_{sc}$). Более того, наклон соответствующей прямой в координатах $C^{-2} - \phi$, согласно (26), такой же, как и прямой в координатах $C_{sc}^{-2} - \phi_{sc}$ (или прямой $C_{sc}^{-2} - \phi$ при постоянстве ϕ_H). Однако теперь точке пересечения прямой с осью ϕ отвечает, согласно (26), потенциал:

$$\phi' = \phi_{fb} + kT/e - e\epsilon_{sc}N_D/(8\pi C_H^2) \quad (27)$$

По отношению к потенциалу, определяемому из (24), он сдвинут на величину $-e\epsilon_{sc}N_D/(8\pi C_H^2)$. Этот сдвиг, особенно в случае сильно легированных полупроводников, совсем не мал.

Таким образом, из факта экспериментально наблюдаемой линейной зависимости C^{-2} от ϕ еще не обязательно следует, что влияние слоя Гельмгольца на определяемую величину ϕ_{fb} несущественно, т. е. что неравенства (25) имеют место. Обратно, отклонения зависимости C^{-2} от ϕ от линейности не могут служить доказательством того, что неравенства (25) нарушаются, т. е. того, что именно слой Гельмгольца ответствен за эти отклонения.

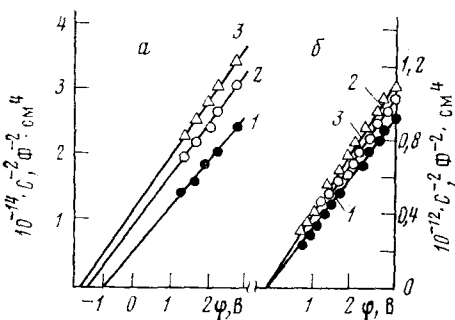


Рис. 6. Влияние частоты измерительного тока на графики Мотта — Шоттки [35]; а — CdSe ($N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в растворе 0,25 М $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ М}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,05 \text{ М}$ CH_3COONa . Частота (Гц): 1 — 320, 2 — 2440, 3 — 7080; б — TiO_2 ($N_D \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в растворе 0,25 М $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ М}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Частота (Гц): 1 — 320; 2 — 980, 3 — 2440. Потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода

Наконец, следует отметить, что во многих случаях возникает неопределенность, связанная с частотной зависимостью графиков Мотта — Шоттки (повышение частоты измерительного тока используют для того, чтобы уменьшить вклад поверхностных состояний в измеряемую емкость). При изменении частоты эти графики деформируются двояким образом (см. рис. 6). В большинстве случаев происходит только изменение наклона прямых, но точка пересечения их с осью потенциалов не изменяется (рис. 6б). Иногда, наряду с изменением наклона, происходит и сдвиг всей прямой относительно оси потенциалов, так что точка пересечения с этой осью оказывается функцией частоты (рис. 6а).

Хотя исчерпывающего объяснения наблюдаемых закономерностей пока не предложено, графики типа рис. 6б тем не менее используют для оценки ϕ_{fb} путем экстраполяции прямых до пересечения с осью потенциалов; однако величина N_D (или N_A), очевидно, уже не может быть найдена из их наклона. Графики типа рис. 6а считаются непригодными даже для определения ϕ_{fb} .

Наряду с прямым экспериментальным измерением в [36] был предложен метод оценки величины потенциала плоских зон ϕ_{fb} на основе свойств полупроводника и раствора.

Как следует из соотношений (17) и (18), в состоянии термодинамического равновесия при достаточно высокой концентрации электролита

имеет место равенство

$$e(\phi_H - \phi_{sc}) = F - F_{redox(ref)} = -\chi + F - E_c - F_{redox(ref)} \quad (28)$$

где $(F - E_c) < 0$ есть разность между уровнем F и краем зоны E_c , а $F_{redox(ref)}$ относится к электроду сравнения. Входящая в (28) величина сродства полупроводника к электрону χ может быть найдена с помощью полуэмпирических формул, связывающих χ с первым потенциалом ионизации I_1 и сродством к электрону A , химических компонентов, образующих полупроводник, а также с шириной запрещенной зоны. Так, в простейшем случае бинарного полупроводника MX имеем

$$\chi = \frac{1}{2}(A_f + I_1 + E_g)$$

Разность $F - E_c$ дается выражением (17), а значение $F_{redox(ref)}$ считается известным (см. гл. II). Наконец, если принять, что в точке нулевого дзета-потенциала (в изоэлектрической точке) величина $\phi_H = 0$, то из (28) вычисляется изгиб зон $-e\phi_{sc}$, а отсюда и потенциал плоских зон.

Величина pH , отвечающая изоэлектрической точке, может быть рассчитана, если известны стандартные электрохимические потенциалы реакций, в которых участвуют адсорбирующиеся ионы, либо, как уже упоминалось выше, она может быть определена опытным путем. Это дает возможность экспериментально проверить формулу (28). В частности, для большого числа окисных полупроводников оказалось, как и следовало ожидать, что существует приблизительно линейная связь между ϕ_{sc} и pH . Эмпирически найдена также линейная связь между рассчитанными значениями χ и измеренными ϕ_{fb} (см. рис. 7). С помощью полученной прямой можно, рассчитав для заданного окисного полупроводника величину χ , найти приблизительно его потенциал плоских зон.

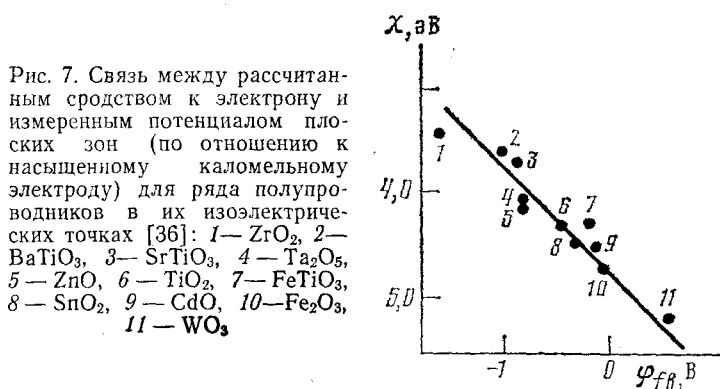


Рис. 7. Связь между рассчитанным сродством к электрону и измеренным потенциалом плоских зон (по отношению к насыщенному каломельному электроду) для ряда полупроводников в их изоэлектрических точках [36]: 1 — ZrO_2 , 2 — $BaTiO_3$, 3 — $SrTiO_3$, 4 — Ta_2O_5 , 5 — ZnO , 6 — TiO_2 , 7 — $FeTiO_3$, 8 — SnO_2 , 9 — CdO , 10 — Fe_2O_3 , 11 — WO_3 .

В заключение данного раздела укажем, что существование обсуждаемой линейной зависимости между χ и ϕ_{fb} вполне аналогично известной связи между работой выхода электронов ψ и потенциалом нулевого заряда в электрохимии металлов [25]. Аналогия становится особенно ясной с учетом того обстоятельства, что для широкозонных легированных полупроводников величина $E_c - F$ обычно весьма мала ($\leq 0,1$ эВ), так что $\chi \approx \psi$. При этом, как отмечалось в предыдущем разделе, в случае металлов некоторые экспериментально наблюдаемые отклонения от указанной линейной зависимости связаны с различием дипольных скачков потенциала, создаваемых адсорбцией растворителя, на разных металлах [25]. Подобный эффект (хотя, по-видимому, и не очень значительный в ряду полупроводниковых электродов сходной природы) может иметь место и в электрохимии полупроводников.

IV. КВАЗИТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В данном разделе рассмотрен ряд фотоэлектрохимических явлений, возникающих в системе полупроводник — электролит под воздействием света. Помимо самостоятельного научного интереса, изучение такого рода явлений весьма важно для практического использования электрохимических систем с полупроводниковыми электродами. Наиболее сильное воздействие на электродные процессы оказывает свет с частотами выше порога собственного (фундаментального) поглощения полупроводника, когда энергия квантов света оказывается достаточной для фотогенерации электронно-дырочных пар. Обусловленное фотогенерацией перераспределение носителей заряда в полупроводнике вблизи границы с раствором способно радикально изменить не только скорость, но и характер протекающих на ней электрохимических процессов.

1. Квазиуровни Ферми

К настоящему времени существует несколько различных методов описания фотоэлектрохимических процессов. Так, кинетика фотоэлектрохимических явлений исследуется теоретически путем решения уравнений переноса с учетом фотогенерации носителей, дополненных теми или иными условиями на границе [37—40]. Такой подход позволяет получить в некоторых простейших случаях точное решение задачи, однако (например, при относительно сложных граничных условиях) он оказывается весьма трудоемким, а получающиеся выражения — громоздкими. В то же время для качественного понимания, а иногда и количественной трактовки, достаточно эффективным оказывается другой подход, не кинетический, а квазитермодинамический, основанный на представлениях о квазиуровнях Ферми.

Напомним, каким образом вводится понятие квазиуровней Ферми [3]. Пусть освещение полупроводника приводит к дополнительной генерации носителей в нем. В стационарном режиме в таких условиях установится динамическое равновесие между процессами генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар, в результате чего в облучаемом полупроводнике будут достигнуты некоторые стационарные (но не равновесные!) значения концентраций n_0^* и p_0^* :

$$n_0^* = n_0 + \Delta n, \quad p_0^* = p_0 + \Delta p \quad (29)$$

При этом вне области пространственного заряда $\Delta n = \Delta p$, поскольку при фотогенерации образуются пары носителей.

Подставляя в соотношения (17) значения n_0^* и p_0^* , можно определить положения так называемых квазиуровней Ферми F_n и F_p , которые получаются в результате расщепления первоначального уровня Ферми F . Так, для полупроводника n -типа при выполнении условия $\Delta n \ll n_0$, как следует из (17б), имеем $F_n \approx F$. В то же время, поскольку $p_0 \ll n_0$, одновременно возможно выполнение условия $\Delta p \gg p_0$; тогда для величины $F - F_p$ из (17б) находим:

$$F - F_p = kT \ln \left(\frac{p_0 + \Delta p}{p_0} \right); \quad F - F_p \simeq kT \ln \frac{\Delta p}{p_0}, \quad \Delta p \gg p_0 \quad (30)$$

Аналогичные соотношения имеют место и для полупроводников p -типа.

Таким образом, согласно (30), заметный сдвиг уровня электрохимического потенциала в условиях фотогенерации может иметь место только для неосновных носителей тока.

2. Описание важнейших типов фотоэлектрохимических реакций

Обратимся теперь, используя концепцию квазиуровней Ферми, к описанию качественных особенностей возникновения фотоэлектрохимических реакций на облучаемой светом границе полупроводник/электролит [12, 41].

В основе используемого ниже квазитермодинамического подхода лежит представление о том, что причиной ускорения электродной реакции под действием света является формирование квазиуровней F_n и F_p , сдвинутых относительно равновесного положения F . Условие (13) следует теперь модифицировать. Для протекания реакции анодного процесса с участием дырок необходимо выполнение неравенства

$$F_p > F_{redox} \quad (31a)$$

а для катодного процесса с участием электронов зоны проводимости должно выполняться неравенство:

$$F_n > F_{redox} \quad (31b)$$

Рассмотрим сначала полупроводниковый электрод в условиях разомкнутой внешней цепи. Примером может служить отдельная частица суспензии полупроводника в проводящей жидкости. Примем, что в некоторой области потенциалов электронные переходы на границе раздела фаз полупроводник/раствор в темноте не происходят, т. е. полупроводник ведет себя, как идеально поляризуемый электрод. Эта область потенциалов ограничивается сверху и снизу потенциалами разложения растворителя и (или) разложения (коррозии) полупроводника. Стационарный потенциал электрода в области идеальной поляризуемости определяется хемосорбционными процессами (в водных растворах это чаще всего хемосорбция кислорода). Указанные процессы и определяют стационарный изгиб зон.

На рис. 8 изображена энергетическая диаграмма полупроводника (для определенности n -типа) в контакте с раствором. На ней помимо энергетических уровней полупроводника (дна зоны проводимости E_c , потолка валентной зоны E_v), отмечены также уровни электрохимического потенциала реакций анодного растворения полупроводника $E_{dec,p}$ и катодного выделения водорода F_{H_2/H_2O} (рассматриваем случай, когда наиболее вероятной анодной реакцией является разложение полупроводника с участием дырок, а катодной — выделение водорода из воды с участием электронов зоны проводимости).

При построении диаграммы рис. 8 выбран случай, когда в приповерхностной области полупроводника образовался обедненный слой. Генерированные светом электроны и дырки в электрическом поле обедненного слоя движутся во взаимно противоположных направлениях: в данном случае дырки движутся к границе раздела, электроны — от нее, в объем полупроводника. Возникающее в результате такого разделения зарядов электрическое поле частично компенсирует исходное поле. Это проявляется в том, что изгиб зон — $e\phi_{sc}$ при освещении уменьшается, т. е. зоны разгибаются.

В свою очередь, разгибание зон ведет к изменению взаимного расположения и других энергетических уровней в системе. Действительно, примем для простоты, что скачок потенциала в слое Гельмгольца не изменяется при освещении ($\phi_H = \text{const}$), и потому положение границ энергетических зон на поверхности $E_{c,s}$ и $E_{v,s}$ фиксировано по отношению к электроду сравнения и, тем самым, к уровням энергии в растворе («закрепление» границ зон на поверхности, см. гл. III). Одновременно положение уровня электрохимического потенциала полупроводника F (уровня Ферми) относительно границ зон жестко задано в глубине полупроводника [3]. Поэтому при освещении зоны, разгибаясь, «тянут» за собой уровень Ферми, так что происходит сдвиг уровня Ферми относительно его положения в неосвещенном электроде, как показано на рис. 8. Этот сдвиг ΔF может быть измерен с помощью электрода сравнения, и представляет собой фотопотенциал $\phi_{ph} = \Delta F/e$.

Рассмотрим эффекты, связанные с формированием квазиуровней Ферми электронов и дырок. Для основных носителей (электронов) сдвиг уровня F_n относительно F , как отмечалось выше, очень мал, и его обычно можно не учитывать; для неосновных же носителей (дырок) квазиуровень F_p может значительно отклоняться от F .

При некоторой интенсивности освещения квазиуровень Ферми дырок F_p на поверхности полупроводника может достичь уровня анодной реакции (на рис. 8 — реакции разложения полупроводника). В свою очередь и квазиуровень электронов F_n вследствие смещения уровня Ферми F достигает уровня катодной реакции (на рис. 8 — реакция выделения водорода из воды). Начинается одновременное протекание этих двух реакций, которые в совокупности составляют процесс фотокоррозии. Таким образом, неравновесные электроны и дырки, генерируемые в корродирующем полупроводнике при его освещении, расходуются в данном случае на ускорение соответствующих парциальных реакций.

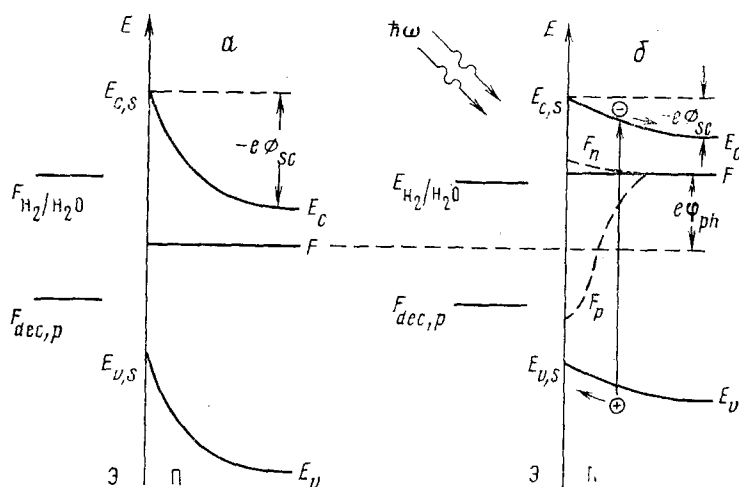


Рис. 8. Энергетическая диаграмма контакта полупроводник/электролит: а — в темноте, б — при освещении, Э — электролит, П — полупроводник

В принципе, вместо разложения (растворения) полупроводника может протекать и другая анодная реакция, например, окисление растворенного вещества или выделения водорода из воды. В последнем случае, очевидно, результатом освещения полупроводника является фотоэлектролиз воды с образованием водорода и кислорода, т. е. преобразование энергии света в химическую энергию продуктов фотоэлектролиза.

При равномерном освещении всей площади поверхности раздела полупроводник/электролит обе сопряженные реакции протекают с равной скоростью на одних и тех же участках поверхности. Стационарный потенциал освещенного равномерно полупроводника является смешанным потенциалом. Если же поверхность однородного по своему составу и свойствам полупроводника освещена неравномерно, то на освещенных и на неосвещенных ее участках создаются неодинаковые условия для протекания электрохимических реакций. В этом случае сопряженные реакции оказываются пространственно разделены, так что можно говорить о локальных анодах и катодах. Такая ситуация искусственно создается, например, для селективного светочувствительного травления полупроводниковых материалов (см. ниже гл. V).

Пространственно разделить анодную и катодную реакции на освещенном полупроводнике можно и другим способом, а именно, придавая отдельным участкам поверхности полупроводника электрохимические (в частности, электрокаталитические) свойства, отличные от таковых на остальной поверхности. Такие участки действуют как локальные электроды, а вся система в целом — как гальваническая пара. Пример подобной микронеоднородной системы — суспензия платинированного титаната стронция в водном растворе. При ее освещении генерированные светом электроны и дырки разделяются в электрическом поле обедненного слоя вблизи поверхности (рис. 9), причем дырки движутся к

поверхности полупроводника, а электроны — в его объеме и далее переносятся через границу полупроводник/металл на микровключения и затем в раствор. Поэтому на поверхности металла (в данном случае, платины) выделяется водород, а на освещаемой поверхности титаната стронция — кислород. Подобные микрогетерогенные системы в последние годы получили широкое применение в исследованиях по преобразованию солнечной энергии [42, 43].

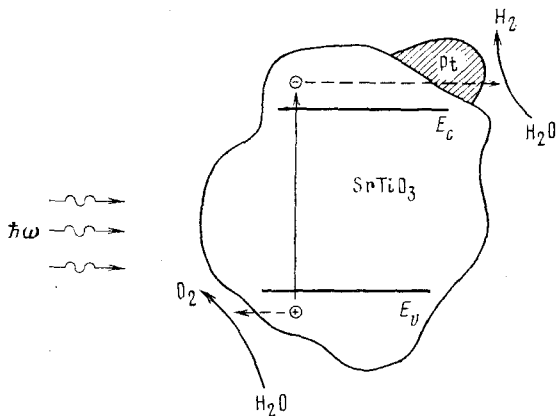


Рис. 9. Схема фотоэлектролиза воды на частице суспензии полупроводника (платинированный SrTiO_3) в водном растворе

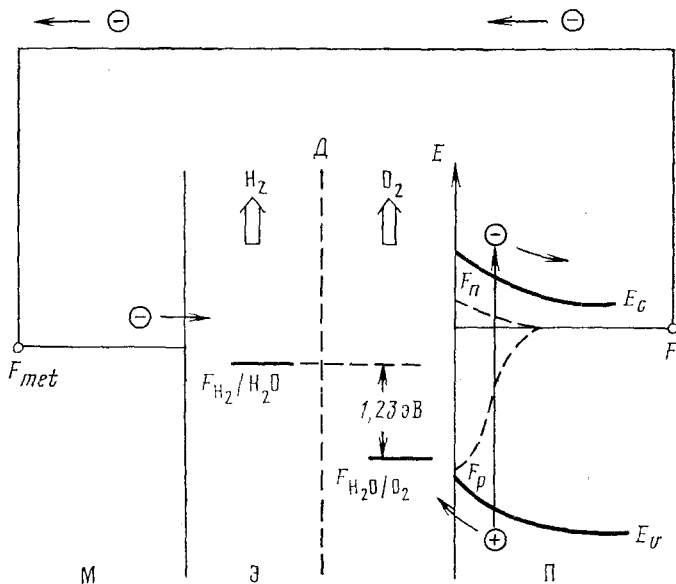


Рис. 10. Энергетическая диаграмма освещенного фотоэлемента с полупроводниковым фотоанодом n -типа для электролиза воды; М — металл, Э — электролит, П — полупроводник, Д — диафрагма

Естественное развитие изложенного подхода — создание макронеоднородной системы, каковой является электрохимическая короткозамкнутая ячейка с полупроводниковым фотоэлектродом и нефоточувствительным (например, металлическим) вспомогательным электродом (рис. 10). При использовании фотоэлектрода из уже упоминавшегося титаната стронция в водном растворе в такой ячейке при освещении происходит фотоэлектролиз воды, причем продукты его — газообразные водород и кислород — выделяются на разных электродах ячейки. Надежное и

удобное разделение продуктов фотореакции, являющееся прямым следствием пространственного разделения первичных фотогенерированных носителей зарядов (электронов и дырок) под действием поля пространственного заряда, есть важнейшее преимущество полупроводниковых фотоэлектрохимических устройств для преобразования световой энергии в химическую.

Пространственное разделение анодной и катодной парциальных реакций полного процесса, стимулированного освещением границы полупроводник/электролит, представляется выгодным по двум соображениям. Во-первых, «разведя» носители разного знака на разные участки поверхности, можно радикально уменьшить потери на рекомбинацию и тем самым повысить квантовый выход фототока и к. п. д. преобразования световой энергии в электрическую. Во-вторых, эффективность фотоэлектролиза заметно повышается, если одну из двух сопряженных реакций, а именно ту, которая идет с участием основных носителей, перенести на отдельный вспомогательный электрод. Так, катодную парциальную реакцию (например, выделение водорода) удобно проводить на металлическом электроде, обладающем хорошими электрокаталитическими свойствами по отношению к этой реакции.

Перейдем теперь к случаю, когда и в отсутствие освещения между полупроводником и раствором устанавливается равновесие. Обычно это происходит, если раствор содержит легко обратимую окислительно-восстановительную систему. В этом случае полупроводник приобретает равновесный потенциал системы, т. е. $\varphi = \varphi_{redox}^0$ или, что то же самое, $F = F_{redox}$.

Рассуждение, аналогичное проведенному выше, показывает, что освещение полупроводника приводит к сдвигу как уровня Ферми F , так и квазиуровней дырок и электронов. При этом ускоряются как прямая, так и обратная реакции, протекающие по уравнению (1). Другими словами, вследствие освещения прежде всего происходит эффективное увеличение тока обмена в системе Ox/Red [44]. Этим, однако, влияние облучения светом не исчерпывается. Если освещаемый полупроводник является электродом в электрохимической ячейке и соединен через некоторое нагрузочное сопротивление с противоэлектродом, то, как и в рассмотренном выше случае фоторазложения воды (см. рис. 10), происходит пространственное разделение катодной и анодной реакций. Реакция с участием неосновных носителей идет на поверхности полупроводника, реакция с участием основных носителей протекает на вспомогательном электроде. В результате при освещении полупроводникового электрода во внешней цепи ячейки возникает электрический ток, и с нагрузочного сопротивления можно снять некоторую мощность. Другими словами, происходит преобразование световой энергии в электрическую. Именно так работает фотоэлектрохимический элемент, называемый «жидкостной солнечной батареей».

Рассмотрим подробнее действие такого фотоэлемента на конкретном примере системы (рис. 11):

CdS n -типа | щелочной раствор $S^{-2} + S_2^{2-}$ | металлический катод
В темноте в ячейке устанавливается равновесие:



Оба электрода принимают равновесный потенциал этой окислительно-восстановительной системы, так что уровни Ферми металла и CdS и уровень $F_{redox} = F_{S_2^{2-}/S^{2-}}$ в растворе сравниваются. Поскольку равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы положительнее потенциала плоских зон полупроводника ($\varphi_{redox}^0 > \varphi_{fb}$), то в полупроводнике образуется обедненный слой, что обеспечивает хорошее пространственное разделение генерированных светом электронов и дырок. При освещении электрода зоны разгибаются, и уровень Ферми полупроводника F сдвигается относительно темнового значения F_{dark} (см. рис. 11),

что проявляется в изменении потенциала электрода, т. е. в возникновении фотопотенциала φ_{ph} .

В простейшем случае (который, как показывает опыт, достаточно часто реализуется) скачок потенциала в слое Гельмгольца φ_H при освещении сохраняет то же значение, что и в темноте; он, кроме того, не зависит от величины φ_{redox}^0 . Другими словами, границы энергетических зон «закреплены» на поверхности (см. гл. III). В этих условиях максимальное значение φ_{ph} (отвечающее фотопотенциалу при разомкнутой внешней цепи в условиях полного разгибания зон) равняется исходному

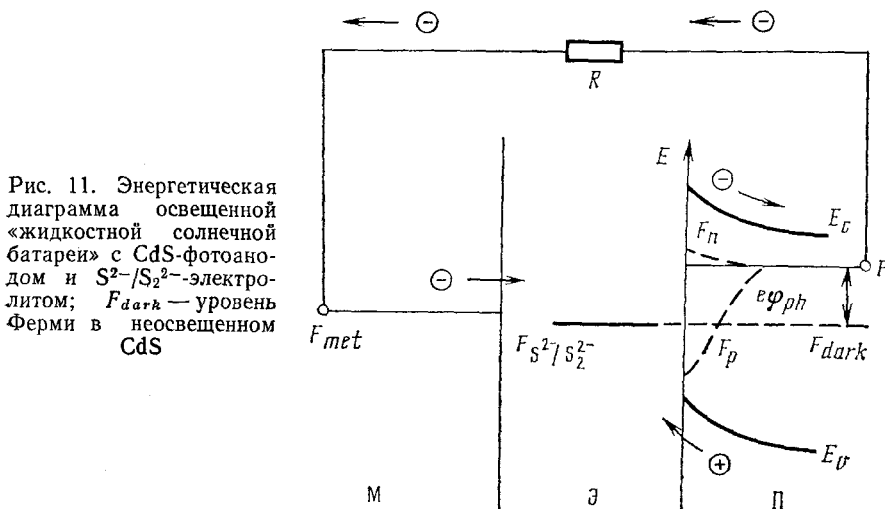


Рис. 11. Энергетическая диаграмма освещенной «жидкостной» солнечной батареи с CdS-фотоанодом и S^{2-}/S_2^{2-} -электролитом; F_{dark} — уровень Ферми в неосвещенном CdS

(темновому) значению скачка потенциала в слое пространственного заряда ($-\varphi_{sc}$), т. е. разности $|\varphi_{redox}^0 - \varphi_{fb}|$. Для повышения эффективности преобразования энергии следует так подобрать сочетание полупроводника и состава окислительно-восстановительной системы в растворе, чтобы эта разность была как можно больше.

В результате фотогенерации электронно-дырочных пар формируются квазиуровни неосновных и основных носителей F_p и F_n (см. рис. 11). Поскольку на поверхности $F_p < F_{S^{2-}/S_2^{2-}}$, а $F_n > F_{S^{2-}/S_2^{2-}}$, то при освещении ускоряются как прямая, так и обратная реакции в системе сульфид — полисульфид.

При замыкании цепи на внешнюю нагрузку R происходит разъединение анодной и катодной реакций: дырки переходят из полупроводникового фотоанода в раствор, в результате чего ионы S^{2-} окисляются до S_2^{2-} , а электроны через внешнюю цепь переносятся на металлический противозлектрод (катод), где восстанавливают S_2^{2-} до S^{2-} . Разность потенциалов на фотоэлементе равна величине $I_{ph}R$, где I_{ph} — фототок, а величина преобразуемой мощности равняется $I_{ph}^2 R$.

В некоторых случаях, однако, скачок потенциала в слое Гельмгольца не остается постоянным при освещении или при изменении φ_{redox}^0 . В результате происходит перераспределение потенциала в двойном слое, и фотопотенциал оказывается ниже, чем значение разности $|\varphi_{redox}^0 - \varphi_{fb}|$. Это имеет место, например, на электродах из кремния, арсенида галлия, диселенида молибдена и др. в растворах ряда окислительно-восстановительных систем. Другими словами, происходит «открепление» границ зон, переходящее в пределе в «закрепление» уровня Ферми на поверхности полупроводника. Это проявляется в том, что при постепенном изменении потенциала окислительно-восстановительной системы φ^0 фотонапряжение ячейки при разомкнутой цепи φ_{ph} вначале линейно возрастает с φ^0 («закрепление» границ зон), а в конце перестает зависеть от φ^0 («закрепление» уровня Ферми), см. рис. 12.

Причины описанного явления, которое существенно ограничивает характеристики фотоэлектрохимических элементов, преобразующих энергию света в электрический ток, еще не выяснены. В качестве возможных причин называют (см. гл. III, стр. 573) сильное возмущение полупроводникового электрода при приближении уровня Ферми к границам запрещенной зоны (например, при образовании инверсионного слоя в полупроводнике [30, 46]), большую плотность поверхностных состояний [28, 29], а также сдвиг потенциала плоских зон в растворах окислительно-восстановительных систем вследствие частичного окисления (восста-

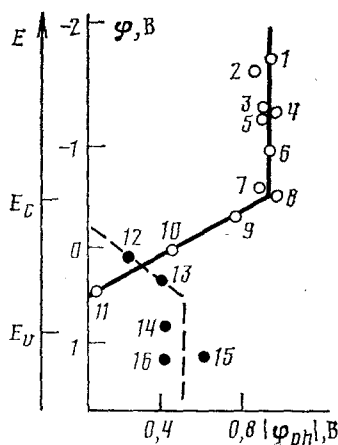


Рис. 12. Зависимость абсолютной величины фотопотенциала при разомкнутой цепи $|\varphi_{рп}|$ от равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы [45]. Фотоэлектрод из WSe_2 p - (сплошная линия) и n -типа (пунктирная линия) в ацетонитрильных растворах. Окислительно-восстановительная система (в скобках — зарядность Ох- и Red-форм): 1 — антрацен (0/—1), 2 — фталонитрил (0/—1), 3 — нитробензол (0/—1), 4 — 2,2'-бипиридиловый комплекс рутения (+2/+1), 5 — азобензол (0/—1), 6 — антрахинон (0/—1), 7 — бензохинон (0/—1), 8 — метилвиологен (+2/+1), 9 — тетрацианохинондиметан (+1/0), 10 — тетраметил- n -фенилендиамин (+1/0), 11 — тетрафенил- n -фенилендиамин (+1/0), 12 — I^-/I_3^- , 13 — Br^-/Br_3^- , 14 — Cl^-/Cl_3^- , 15 — тиантрен (+1/0); 16 — 2,2'-бипиридиловый комплекс рутения (+3/+2). Потенциалы приведены относительно насыщенного каломельного электрода

новления) поверхности полупроводника под действием компонентов этих систем, так что $\varphi_{рп}$ оказывается функцией φ^0 [47]. Во всех этих случаях происходит перераспределение межфазного скачка потенциала между слоем пространственного заряда и слоем Гельмгольца в пользу последнего.

3. Фотокоррозия и стабильность

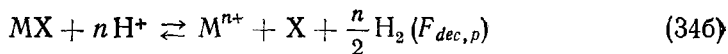
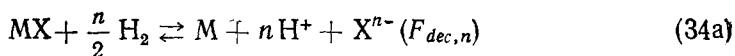
Возвращаясь к вопросам коррозии и фотокоррозии полупроводниковых электродов, заметим, что квазитермодинамический подход позволяет получить критерий для определения подверженности полупроводника (фото)коррозии и указать пути борьбы с ней [12]. Запишем, например, для бинарного полупроводника MX (где M — электроположительный, а X — электроотрицательный компоненты) уравнение парциальной электрохимической реакции катодного разложения с участием электронов зоны проводимости в виде



а реакции анодного разложения с участием дырок (h^+) — в виде:



Если выбрать (для определенности) в качестве электрода сравнения водородный электрод, то полная реакция в ячейке пойдет по одному из следующих уравнений (в скобках даны обозначения уровней электрохимического потенциала соответствующей реакции):



Вычислив для этих реакций изменения свободной энергии, можно определить стандартные равновесные потенциалы реакций катодного $\varphi_{dec,n}^0$ и анодного $\varphi_{dec,p}^0$ разложения полупроводника.

Термодинамическое условие протекания электродной реакции (в том числе, парциальной реакции коррозии) можно записать для катодной

реакции, протекающей с участием электронов зоны проводимости, в виде

$$\varphi < \varphi_{dec,n}^0 \text{ или } F > F_{dec,n} \quad (35a)$$

а для анодной реакции с участием дырок из валентной зоны — в виде:

$$\varphi > \varphi_{dec,p}^0 \text{ или } F < F_{dec,p} \quad (35b)$$

Для того чтобы в каждой конкретной системе определить, подвержен ли полупроводник электрохимическому или коррозионному разложению, обратимся к энергетической зонной диаграмме, на которой отложим уровни электрохимического потенциала электрона для реакций разложения (34a) и (34б).

Как схематически показано на рис. 13, здесь возможны различные ситуации. Полупроводник устойчив по отношению к катодному разложению, если уровень электрохимического потенциала соответствующей

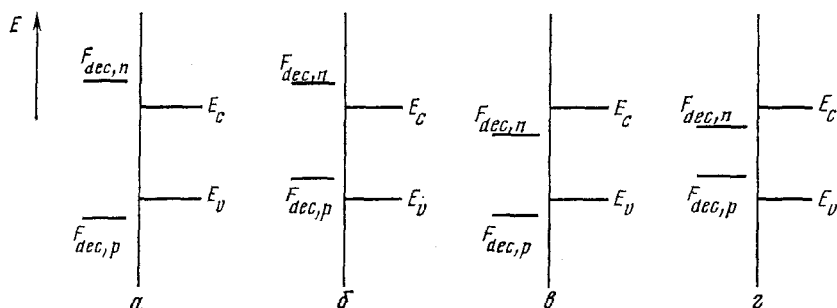


Рис. 13. Схема, иллюстрирующая термодинамическую устойчивость полупроводника по отношению к разложению в растворе: а — полупроводник абсолютно устойчив, б — устойчив по отношению к катодному разложению, в — устойчив по отношению к анодному разложению, г — неустойчив

реакции попадает в зону проводимости, и к анодному, если он попадает в валентную зону. В обоих случаях, если изменение потенциала сосредоточено целиком в полупроводнике («закрепление» зон на поверхности), этот уровень оказывается «недостижимым» для уровня Ферми полупроводника. Так, в ситуации, изображенной на рис. 13а полупроводник абсолютно устойчив, поскольку уровни обеих реакций разложения лежат за пределами запрещенной зоны. Чаще встречаются случаи, когда полупроводник устойчив только по отношению к какому-нибудь одному типу разложения: к катодному (рис. 13б) или анодному (рис. 13в). Наконец, если оба уровня $F_{dec,n}$ и $F_{dec,p}$ лежат в запрещенной зоне (рис. 13г), то и при катодной, и при анодной поляризации полупроводник может, в принципе, подвергаться разложению.

Для фотокоррозии в рамках термодинамического подхода принимается, что причиной ускорения электродной реакции разложения полупроводников под действием света является сдвиг квазиуровней Ферми электронов F_n и дырок F_p . Поэтому условия (35) следует модифицировать. Для протекания реакции катодного фоторазложения полупроводника с участием электронов зоны проводимости необходимо выполнение условия (ср. (31)):

$$F_n > F_{dec,n} \quad (36a)$$

а для протекания реакции анодного фоторазложения с участием дырок — условия:

$$F_p > F_{dec,p} \quad (36b)$$

Как только будет выполнено одно из условий (36), соответствующая реакция становится термодинамически выгодной.

Следует иметь в виду, что в силу кинетических ограничений реакция может быть заторможена. Действительно, во многих случаях именно кинетические, а не термодинамические особенности электродной реакции

определяют коррозионное (фотокоррозионное) поведение полупроводниковых электродов.

При обсуждении путей предотвращения коррозии (фотокоррозии) необходимо принимать во внимание возможность протекания других реакций, конкурирующих с процессом фоторазложения. Например, с ростом освещенности из всех возможных катодных реакций раньше может начаться та, равновесный потенциал которой наиболее положителен, а из всех возможных анодных — реакция с наиболее отрицательным равновесным потенциалом. Отсюда следует, что процесс фотокоррозии полупроводника можно подавить, добавляя к раствору подходящие окислители или восстановители.

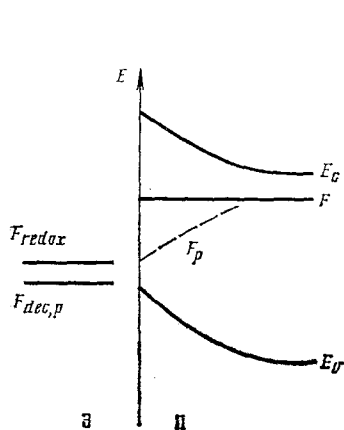


Рис. 14

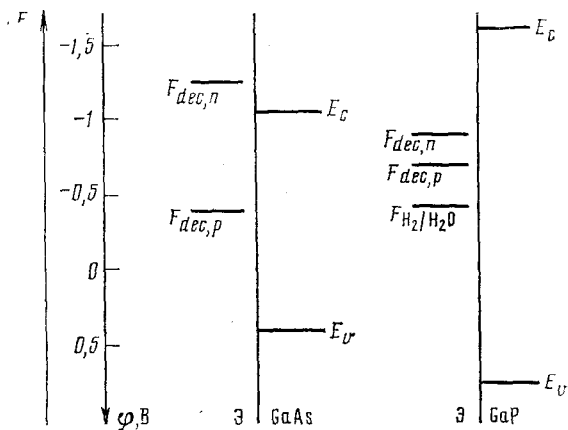


Рис. 15

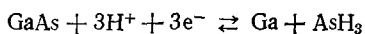
Рис. 14. Схема защиты полупроводника *n*-типа от анодного фоторазложения с помощью окислительно-восстановительной системы, введенной в раствор

Рис. 15. Уровни энергии на контактах GaAs и GaP с водным раствором (pH 7) [52]. Потенциалы приведены против нормального водородного электрода

Так, анодную фотокоррозию предотвращают с помощью систем, окислительно-восстановительные потенциалы которых отрицательнее потенциала разложения: $\varphi_{redox}^0 < \varphi_{dec,p}^0$, т. е. $F_{redox} > F_{dec,p}$ (см. рис. 14). Условие стабилизации по отношению к катодному фоторазложению записывается в виде: $\varphi_{redox}^0 > \varphi_{dec,n}^0$ или $F_{redox} < F_{dec,n}$. Такие системы-протекторы, окисляясь или восстанавливаясь, стабилизируют полупроводниковые фотоэлектроды, что используется в фотоэлектрохимических элементах для преобразования энергии света [48—51]. Роль протектора может играть и растворитель (например, вода), если он окисляется (восстанавливается) легче, чем материал полупроводникового электрода. Такая ситуация имеет место, например, в случае многих окисных электродов (TiO_2 , $SrTiO_3$ и др.), на которых наиболее вероятной анодной фотореакцией является окисление воды до кислорода.

Рассмотрим с изложенной точки зрения в качестве примера фотокоррозионное поведение GaAs и GaP в водных растворах. Уровни электрохимического потенциала реакций разложения этих материалов приведены вместе с уровнями E_c и E_v на рис. 15.

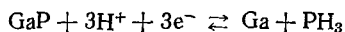
Для GaAs значение $F_{dec,n}$ отвечает реакции



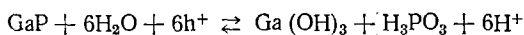
$F_{dec,p}$ — реакции



Для GaP значение $F_{dec,n}$ отвечает реакции



$F_{dec,p}$ — реакции



Из сопоставления с рис. 13 видно, что GaAs соответствует случаю 13б, т. е. устойчив по отношению к катодному разложению, но потенциально неустойчив по отношению к анодному; GaP потенциально подвержен как катодному, так и анодному разложению, так как уровни соответствующих реакций лежат в запрещенной зоне (случай рис. 13г).

4. О границах применимости концепции квазиуровней Ферми в фотоэлектрохимической кинетике. Альтернативные подходы

Как следует из изложенного, квазитермодинамический подход, основывающийся на представлениях о квазиуровнях Ферми, является достаточно распространенным и, главное, эффективным. Его безусловные преимущества — наглядность и простота. Однако вместе с тем необходимо иметь в виду, что использование концепции квазиуровней Ферми не во всех случаях оказывается оправданным.

Для введения самого понятия квазиуровней Ферми в объеме полупроводника необходимо выполнение неравенств:

$$\tau_c, \tau_v < \tau_{cv} \quad (37)$$

Здесь τ_c и τ_v — времена установления термодинамического равновесия в ансамбле электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, а τ_{cv} — время установления равновесия между электронным и дырочным ансамблями.

Условия (37) обычно выполняются, однако, для описания с помощью обсуждаемого подхода процессов электронного переноса на границе раздела необходимо выполнение дополнительных условий. Введем в рассмотрение времена $\tau_{n,s}$ и $\tau_{p,s}$, характеризующие промежуток времени между фотовозбуждением соответственно электрона и дырки и захватом этой частицы поверхностью, например, благодаря протеканию электродной реакции. Использование понятия квазиуровней Ферми возможно лишь при условии, если эти времена больше τ_c и τ_v , поскольку в противном случае квазиравновесие в зонах не успевает установиться, и в электродном процессе будут принимать непосредственное участие «горячие» частицы. С другой стороны, времена $\tau_{n,s}$ и $\tau_{p,s}$ должны быть меньше τ_{cv} , поскольку иначе в электронно-дырочной системе установится полное равновесие, так что вблизи поверхности будет иметь место равенство $F_n = F_p = F$.

Таким образом, наряду с (37) требуется выполнение следующих систем неравенств:

$$\tau_c < \tau_{n,s} < \tau_{cv}, \quad \tau_v < \tau_{p,s} < \tau_{cv} \quad (38)$$

При этом, если в процессе принимает участие только один сорт носителей, то достаточно выполнения одной из двух приведенных систем неравенств.

В случае быстрого захвата электронов или дырок поверхностью величины $\tau_{n,s}$ и $\tau_{p,s}$ совпадают с временами их подхода к границе раздела. Если же поверхностный процесс нельзя считать бесконечно быстрым, то $\tau_{n,s}$ и $\tau_{p,s}$ могут определяться характерным временем этого процесса, — например, временем протекания элементарного акта электродной реакции. Поскольку интервал между временами τ_c и τ_v , с одной стороны, и временем τ_{cv} , с другой, достаточно велик ($\approx 10^{-13} \div 10^{-8}$ с), то условия (38) во многих случаях выполняются, и потому в целом концепция квазиуровней Ферми в применении к гетерогенным процессам оказывается достаточно эффективной.

Вместе с тем, для количественного описания (см., например, [53]) необходимо соблюдение некоторых дополнительных условий. В частности, требуется, чтобы ход квазиуровней в области пространственного за-

ряда был достаточно гладким и рекомбинация в области пространственного заряда была мала. Очевидно также, что если фотогенерация носителей происходит в основном вблизи поверхности, на которой протекает быстрая электродная реакция, то вполне возможна ситуация, когда фотовозбужденные носители будут «отсасываться» из полупроводника быстрее, чем придти в равновесие с термолизованными носителями в соответствующей зоне. В таких условиях они не могут быть охарактеризованы квазиравновесными уровнями F_n и F_p . Более правильно, видимо, рассматривать в этом случае переходы носителей из электрода в раствор не через квазиравновесную стадию, а динамически, как отдельные события [54—56].

Выбор между двумя подходами к описанию кинетики фотоэлектрохимических реакций (квазитермодинамическим и динамическим) для каждой конкретной системы можно, в принципе, сделать на основе эксперимента (см., например, [55]). Однако ввиду недостаточности к настоящему времени надежных данных, это остается вопросом будущего.

V. НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

1. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии

Фоточувствительность полупроводниковых электродов делает границу раздела полупроводник/электролит потенциально пригодной для преобразования энергии света [57]. Выше (в гл. IV) был вкратце разобран механизм возникновения фототока на полупроводниковом электроде в двух важнейших случаях, а именно, при наличии легко обратимой окислительно-восстановительной системы в растворе и в отсутствие ее (т. е. в условиях, когда в темноте электрохимическая реакция заторможена). В первом случае происходит преобразование световой энергии в электрическую, во втором — в химическую энергию. Соответствующие этим двум случаям фотоэлектрохимические элементы называются «жидкостная солнечная батарея» (или фотоэлектрохимический элемент регенеративного типа) и элемент для фотоэлектролиза. Среди различных реакций фотоэлектролиза наибольшее внимание привлекает фотоэлектролиз воды как возможный источник водорода — топлива и сырья.

Наиболее важным преимуществом фотоэлектрохимических элементов с полупроводниковыми электродами по сравнению, например, с твердотельными полупроводниковыми солнечными батареями является сравнительно малая чувствительность их характеристик к совершенству кристаллической решетки полупроводника и к степени его очистки. Поликристаллические полупроводниковые электроды в электрохимических «солнечных батареях» демонстрируют высокие абсолютную и относительную (по сравнению с монокристаллическими электродами) эффективности преобразования энергии. Это открывает, по крайней мере, в принципе, путь к созданию дешевых и технологически простых преобразователей солнечной энергии.

Детальный механизм работы фотоэлектрохимических преобразователей и характеристики конкретных систем подробно разобраны в ряде относительно недавно опубликованных обзоров [6, 41, 48—51, 55, 58—60] и рассмотрение этих вопросов не является задачей настоящего обзора. Представляется, однако, целесообразным остановиться здесь на важнейших проблемах, которые предстоит разрешить, прежде чем фотоэлектрохимические элементы смогут найти широкое практическое применение.

На пути создания «жидкостных солнечных батарей» главным препятствием является фотокоррозия полупроводниковых электродов, которая существенно ограничивает срок их службы. Для устранения, например, анодной фотокоррозии в раствор электролита вводят обратимую окислительно-восстановительную систему, так что реакция окисления Red-компонента конкурирует, как «потребитель» фотогенерированных

дырок, с реакцией фоторазложения материала электрода (см. гл. IV). Этим путем в ряде типов фотоэлементов удалось практически полностью устранить фотокоррозию и увеличить тем самым время непрерывной работы фотоэлемента (почти до одного года). Тем не менее существуют и другие, более тонкие механизмы деградации электродов [51, 61], которые пока не позволяют фотоэлектрохимическим элементам приблизиться по сроку службы к твердотельным солнечным батареям, ресурс которых составляет около 20 лет.

При фотоэлектролизе наиболее остро возникает принципиальная проблема согласования энергетики электрохимической реакции и спектра солнечного излучения. Распределение фотонов по энергиям в солнечном спектре таково, что оптимальная пороговая энергия при квантовом процессе преобразования солнечной энергии (а именно такой характер имеет процесс преобразования с помощью полупроводниковых электродов) лежит в интервале 1,1—1,4 эВ. Изменение свободной энергии реакции электрохимического разложения воды на водород и кислород составляет 1,23 эВ, т. е. попадает в указанный интервал. Однако на практике проведение этого процесса сопровождается значительным перенапряжением. С учетом дополнительных неизбежных потерь необходимая для фотоэлектрохимического разложения воды энергия кванта возрастает до ~ 2 эВ [58, 60], т. е. значительно превосходит даже верхнее из приведенных выше оптимальных пороговых значений. Другими словами, в солнечном спектре лишь сравнительно небольшая доля более жестких квантов непосредственно пригодна для фотоэлектролиза воды. (Подчеркнем, что это обстоятельство отнюдь не случайно. Напротив, именно выполнение в природе указанного условия обеспечивает в конечном счете относительную стабильность бесконечного разнообразия живых и неживых систем по отношению к солнечной радиации.) Обойти указанное препятствие можно в принципе несколькими путями.

1. Проведение процесса в режиме фотостимулированного электролиза. В данном случае для возбуждения фотоэлектрохимической реакции используется основная часть квантов солнечного света (с энергией 1,1—1,4 эВ), а недостающая (до необходимых 2 эВ) энергия доставляется с помощью приложения дополнительного напряжения от внешнего источника. Наибольшие успехи на этом пути достигнуты авторами работы [62].

2. Проведение процесса «двухквантового» типа. Объединяя в одном фотоэлектрохимическом элементе два фотоэлектрода (анод из полупроводника *n*-типа и катод из полупроводника *p*-типа), можно при удачном выборе характеристик обоих электродов добиться эффективного сложения развиваемых на электродах фотопотенциалов, и таким образом набрать в сумме необходимую для фотоэлектролиза воды энергию [63].

Другой способ — разбиение полного процесса разложения воды на два этапа, каждый из которых проводится в отдельной фотоэлектрохимической ячейке. Обе ячейки сочетаются воедино с использованием некоторого промежуточного вещества, выполняющего роль переносчика заряда и не расходующегося в ходе суммарного процесса, а лишь обеспечивающего «последовательное включение» развиваемых в обеих ячейках химических потенциалов [6, 64]. Нетрудно видеть, что такая схема имитирует сочетание двух фотосистем в процессе фотосинтеза в природных объектах.

В каждом из рассмотренных способов применяется по два фотоэлектрода, и потому полный процесс формально является двухквантовым, что и позволяет обеспечить необходимый выигрыш в энергии.

3. Разбиение полного процесса на две стадии — перевод солнечной энергии в электрическую и собственно электролиз воды [65—67]. Заменим единую фотоэлектрохимическую ячейку сочетанием солнечной батареи (твердотельной или «жидкостной») и обыкновенного электролизера. При этом функции выработки электрического напряжения и электрохимического разложения воды, которые в элементе для фотоэлектролиза совмещены, распределяются между двумя специализированными

аппаратами. Это позволяет набрать требуемое напряжение путем последовательного включения нескольких солнечных батарей, а также дает большие возможности при подборе фотоэлектрических и электрокаталитических характеристик применяемых электродных материалов.

4. Дегидрирование дешевых и доступных веществ. Поскольку желаемым продуктом является по существу лишь водород, такой подход связан с отказом от идеи фотоэлектролиза именно воды, и с выбором другой электрохимической реакции, сопровождающейся меньшим изменением свободной энергии. В качестве таковой может быть предложено, например, дегидрирование отходов производства. Фотоэлектрохимические процессы подобного типа интенсивно исследуются в последние годы [50, 68—71].

Заслуживают внимания системы, в которых помимо видимого света используется и тепловая (ИК-) часть солнечного спектра [72], а также системы с использованием нетрадиционных процессов, таких, например, как фотоинтеркаляция атомов — продуктов электродной реакции в кристаллическую решетку полупроводника [73].

Можно полагать, что затрачиваемые в настоящее время интенсивные усилия в конце концов приведут к разработке простых, экономически целесообразных фотоэлектрохимических процессов, способных конкурировать с другими, неэлектрохимическими способами утилизации солнечной энергии.

2. Лазерное травление полупроводников

Интенсивное развитие квантовой оптики привело к возникновению новой области — лазерной электрохимии полупроводников (см. обзоры [74, 75]). Она охватывает круг вопросов, связанных с протекающими на полупроводниковых электродах электрохимическими процессами, стимулированными лазерным излучением. Наибольшие успехи достигнуты в светочувствительном травлении полупроводников с использованием когерентного лазерного излучения; такое травление может применяться для записи оптической информации, например, для получения голограмм [76]. Светочувствительное травление при поляризации системы за счет внешнего источника называется фотоанодным, а травление в окисляющем растворе — фотохимическим.

В основе светочувствительного травления лежит эффект изменения под действием освещения концентрации неосновных носителей, определяющей зачастую скорость процессов анодного растворения и коррозии полупроводников.

При лазерном травлении на первоначально плоскую поверхность полупроводника, находящегося в растворе электролита, падают (сквозь раствор) под равными углами два когерентных монохроматических пучка света, лежащих в одной плоскости и имеющих одинаковую интенсивность и длину волны. В результате интерференции этих пучков на границе раздела возникает совокупность освещенных и затемненных участков (полос), что стимулирует неравномерное травление поверхности.

Теория лазерного травления [74, 77] позволяет получить в простых, но практически важных случаях аналитическое выражение для зависимости характеристик вытравленного рельефа от параметров излучения, свойств полупроводника и особенностей электродной реакции. Профиль вытравленного рельефа весьма близок к синусоидальному. При этом для «поверхностно-поглощаемого» света (отличающегося высоким значением коэффициента поглощения) и весьма быстрой электрохимической реакции пространственная частота рельефа (имеющая размерность обратной длины) d^{-1} оказывается очень высокой. Физический смысл этого результата можно пояснить следующим образом: если дырки генерируются непосредственно вблизи поверхности и тут же потребляются в процессе реакции, то можно пренебречь диффузией фотогенерированных дырок за пределами освещаемых участков поверхности.

Таким образом, разрешающая способность светочувствительного травления, т. е. максимально достижимое значение d^{-1} определяется,

согласно изложенному, не диффузионной длиной L_p , как можно было бы ожидать априори ($d \simeq L_p$), а оказывается значительно выше ($d^{-1} \gg L_p^{-1}$).

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что разрешающая способность фотоэлектрохимического процесса записи информации d_{\max}^{-1} (максимальное число штрихов травленной решетки на 1 мм) достаточно высока: для GaAs и CdS она больше 6000 мм^{-1} . Подчеркнем, что для материалов с большой диффузионной длиной L_p (германий, кремний) разрешающая способность, как это и было предсказано теорией, оказалась намного выше, чем можно было ожидать на основе значений L_p .

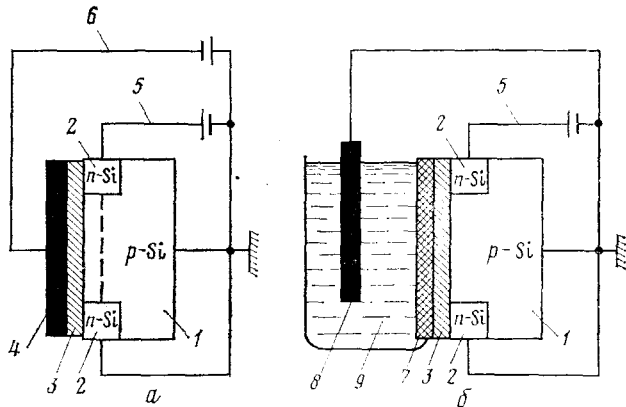
В заключение отметим, что проблематика лазерной электрохимии полупроводников не исчерпывается вопросами светочувствительного травления. К лазерной электрохимии относится, например, изучение пороговых электрохимических реакций, стимулированных мощным лазерным излучением. Такие реакции могут протекать новыми путями и, следовательно, давать новые продукты, благодаря участию в них как сильно возбужденных частиц раствора, так и неравновесной электронно-дырочной плазмы полупроводника. Это открывает возможность разработки оригинальных химико-технологических процессов.

3. Ионоселективный полевой транзистор

Объединение в одном приборе ионоселективного электрода и полевого транзистора позволило получить новый тип датчика концентрации ионов, называемый ионоселективным полевым транзистором. Благодаря своей высокой чувствительности и избирательному действию, а также миниатюрности, этот прибор в последние годы находит все более широкое применение в промышленности, в медицине и биологии, в научных исследованиях и др.

Напомним коротко механизм функционирования полевого транзистора (см., например, [78]). Полевой транзистор (рис. 16а) представляет

Рис. 16. Схема включения полевого транзистора (а) и ионоселективного полевого транзистора (б): 1 — база, 2 — исток и сток, 3 — слой диэлектрика, 4 — затвор, 5 и 6 — низкоомная и высокоомная электрические цепи, 7 — ионоселективная мембрана, 8 — электрод сравнения, 9 — исследуемый раствор электролита



собой систему металл — диэлектрик — полупроводник, т. е. полупроводниковую основу (базу), на которую нанесен слой диэлектрика и затем металлический «электрод» (затвор). Обычно базой является пластинка кремния p -типа, а диэлектриком служит слой SiO_2 или Si_3N_4 . При толщине 100—200 нм этот слой имеет сопротивление $\sim 10^{13} \text{ Ом}$. В базе методом локального легирования соответствующей примесью создают два участка, в которых тип проводимости кремния изменен на обратный. Данные области (n -типа) получили название «исток» и «сток». Подключив к цепям затвор — база и исток — сток источники напряжения, как показано на рис. 16а, можно реализовать в транзисторе эффект поля. Именно в отсутствие напряжения на затворе ток в цепи исток — сток практически отсутствует, так как всегда один из p — n -переходов в этой цепи оказывается поляризован в запирающем направлении. Подадим теперь на затвор напряжение такого знака и величины, чтобы в базе

вблизи границы кремний/диэлектрик образовался инверсионный слой, т. е. слой с повышенной концентрацией неосновных носителей, (в изображенном на рис. 16а случае необходимо подать на затвор положительное относительно базы напряжение). Возникающий «канал» *n*-типа замыкает между собой исток и сток, давая тем самым возможность протекания электрического тока в этой цепи, сопротивление которой оказывается невысоким — всего порядка десятков Ом. Таким образом, изменяя напряжение в высокоомной цепи затвор — база, можно эффективно управлять током в низкоомной цепи исток — сток; следовательно, описанный прибор обладает очень высоким коэффициентом усиления по току.

Указанная особенность полевого транзистора используется в ионоселективном полевом транзисторе для достижения высокой чувствительности. Для этого необходимо заменить диэлектрическую прослойку на ионоселективную мембрану, проницаемую для какого-либо одного сорта ионов², а металлический затвор надо заменить раствором электролита, в котором имеется необходимый для замыкания электрической цепи электрод сравнения (рис. 16б). Роль внешнего напряжения на затворе играет потенциал, возникающий на мембране в случае присутствия в растворе ионов того сорта, по отношению к которому мембрана обладает избирательной проницаемостью. Величина этого потенциала определяется из уравнения Нернста (ср. с формулой (4))

$$\varphi = \varphi^0 + RT/zF \ln a \quad (39)$$

где *a* и *z* — активность (в простейшем случае — концентрация) и зарядность потенциалопределяющих ионов, φ^0 — стандартный потенциал (т. е. значение φ при $a=1$ моль/л).

При указанном механизме формирования потенциала на мембране ток в измерительной цепи оказывается функцией от активности ионов *a*, что делает ионоселективный полевой транзистор весьма чувствительным ионным детектором. Существует большое многообразие конкретных типов данных приборов, поскольку имеется возможность достаточно широко варьировать состав мембраны, тип электрода сравнения, режим работы (например, использовать небольшое дополнительное поляризующее напряжение) и т. д. Сводка важнейших систем описанного типа с указанием их характеристик и областей применения содержится, например, в обзорах [79, 80].

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящего обзора не представляется возможным охватить все разнообразие новых идей и подходов, формирующихся сейчас в области электрохимии полупроводников. Поэтому в заключение перечислим те направления, которые кажутся нам наиболее интересными и перспективными, хотя некоторые из них, в силу тех или иных причин, имеющих зачастую переходящий характер, не получили пока широкого развития (ряд таких направлений рассмотрен в монографии [61]),

Новые системы. Среди новых (для электрохимии) полупроводниковых материалов весьма перспективными в отношении практических приложений представляются полупроводники с так называемой слоистой кристаллической решеткой [81]. Предполагается, что будучи *d*-полупроводниками, они могут оказаться более устойчивыми по отношению к фотокоррозии, чем рассматривавшиеся выше (в основном) *sp*-полупроводники; кроме того, полупроводники со слоистой кристаллической решеткой позволяют осуществить фотоэлектрохимические реакции нетрадиционного типа, например, (фото)интеркаляцию атомов из раствора в кристаллическую решетку полупроводникового электрода. Полупроводники с *d*-зонами привлекают большой интерес в связи с поисками материалов для электродов фотоэлектрохимических элементов. Синтез и исследование новых материалов, обладающих необходимым набором фотоэлек-

² В некоторых типах прибора мембрана наносится непосредственно на слой диэлектрика, так что возникает «четырёхслойная» система.

трических и электрохимических свойств, стали важными направлениями в «электрохимическом материаловедении» полупроводниковых материалов (см., например, [82]).

Весьма перспективным кажется исследование фотоэлектрохимических свойств микрогетерогенных полупроводниковых систем — пористых электродов, суспензий разной степени дисперсности, вплоть до коллоидных растворов, сочетающих присущую полупроводникам фоточувствительность с высокой электрокаталитической активностью, свойственной системам с развитой поверхностью.

Модификация поверхности полупроводниковых электродов с помощью «привязанных» к ней катализаторов (переносчиков заряда) [83] также заслуживает интенсивного дальнейшего исследования.

Новые методы исследования. Можно ожидать, что важная новая информация будет получена с помощью новых методов исследования, как развиваемых непосредственно в рамках электрохимии полупроводников и металлов, так и перенесенных из других научных областей (прежде всего из физики поверхности), которые принято называть нетрадиционными. Нетрадиционные методы связаны в основном с воздействием излучения на межфазную границу. Здесь следует назвать фототемпературную спектроскопию, позволяющую по изменению температуры фотоэлектрода определить, какая часть поглощенной энергии света затрачивается на протекание фотоэлектрохимической реакции, а какая непосредственно превращается в тепло, и тем самым найти «истинный» квантовый выход [84, 85]; измерение с высоким временным разрешением фототоков, индуцированных наносекундными лазерными вспышками света [86, 87]; электроиндуцированную люминесценцию, позволяющую исследовать рекомбинационные процессы в электродах [88]; фотоэмиссию электронов из полупроводников в растворы электролитов [20], а также электроотражение света на границе полупроводник/электролит [89]; сюда же примыкает метод фотоакустической спектроскопии, позволяющий исследовать более тонкие особенности поглощения света полупроводниками [90].

Таким образом, к настоящему времени, с одной стороны, создана достаточно полная картина электрохимического поведения полупроводниковых материалов, а с другой стороны, по числу и важности новых проблем электрохимия полупроводников представляет сейчас одну из «точек роста» современной науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965.
2. Bockris J. O'M. Energy: Solar-Hydrogen Alternative. Sydney: Australia and New Zealand Book Company, 1975.
3. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.
4. Gerischer H. In: Physical Chemistry. An Advanced Treatise. Ed. Eyring H. New York — London: Acad. Press, 1970, v. 9, p. 463.
5. Morrison S. R. Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes. New York — London: Plenum Press, 1980.
6. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983.
7. Gerischer H. Photochem. Photobiol., 1972, v. 16, p. 243.
8. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 1477.
9. Кришталик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
10. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1978, т. 5.
11. Герман Э. Л., Кузнецов А. М. В сб.: Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1982, т. 10, с. 115.
12. Gerischer H. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 82, p. 133.
13. Bard A. J., Wrighton M. S. J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, p. 1706.
14. Park S. M., Barber M. E. J. Electroanal. Chem., 1979, v. 99, p. 67.
15. Каневский Е. Ж. физ. химии, 1948, т. 22, с. 1397.
16. Lohmann F. Z. Naturforsch., 1967, B. 22a, S. 843.
17. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 395.
18. Randles J. E. B. Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 1573.
19. Фоменко В. С. Эмиссионные свойства металлов. Киев: Наукова думка, 1970, с. 49.

20. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Итоги науки и техники. Радиационная химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ, 1978, т. 1.
21. Pleskov Yu. V. J. Electroanal. Chem., 1979, v. 105, p. 227.
22. Delahay P. J. Phys. Chem., 1971, v. 55, p. 4188.
23. Memming R., Möllers F. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, B. 76, S. 475.
24. Грин М. В. сб.: Новые проблемы современной электрохимии. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 377.
25. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.
26. Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971.
27. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970.
28. Bard A. J., Bocarsly A. B., Fan F.-R. F., Walton E. G., Wrighton M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3671.
29. Bocarsly A. B., Bookbinder D. C., Dominey R. N., Lewis N. S., Wrighton M. S. Ibid., 1980, v. 102, p. 3683.
30. Turner J. A., Manassen J., Nozik A. J. Appl. Phys. Letters, 1980, v. 37, p. 488.
31. Cardon F., Gomes W. P. J. Phys. D: Appl. Phys., 1978, v. 11, p. 63.
32. Dewald J. F. Bell System Techn. J., 1960, v. 34, p. 615.
33. Tomkiewicz M. J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, p. 2220.
34. De Gryse R., Gomes W. P., Cardon F., Vennik J. Ibid., 1975, v. 122, p. 711.
35. Dutouit E. C., Van Meirhaeghe R. L., Cardon F., Gomes W. P. Ber. Bunsenges phys. Chem., 1975, B. 79, S. 1206.
36. Butler M. A., Ginley D. S. J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, p. 228.
37. Gärtner W. W. Phys. Rev., 1959, v. 116, p. 84.
38. Reiss H. J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, p. 937.
39. Butler M. A. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 1914.
40. Albery W. J., Bartlett P. N., Hamnett A., Dare-Edwards M. P. J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. 1492.
41. Gerischer H. In: Solar Power and Fuels/Ed. Bolton J. New York: Academic Press, 1977, p. 77.
42. Dunn W. W., Aikawa Y., Bard A. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3456.
43. Kalyanasundaram K., Borgarello E., Grätzel M. Helv. chim. acta, 1981, t. 64, p. 362.
44. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. Электрохимия, 1965, т. 1, с. 1008.
45. Nagasubramanian G., Bard A. J. J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. 1055.
46. Kautek W., Gerischer H. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1980, B. 84, S. 645.
47. Tributsch H., Gerischer H., Clemen C., Bucker E. Ibid., 1979, v. 83, S. 655.
48. Manassen J., Cahen D., Hodes G., Sofer A. Nature, 1976, v. 263, p. 97.
49. Wrighton M. S. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 303.
50. Bard A. J. Science, 1980, v. 207, p. 139.
51. Heller A., Miller B. Electrochim. Acta, 1980, t. 25, p. 29.
52. Memming R. J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, p. 117.
53. Garrett C. G. B., Brattain W. H. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 376.
54. Williams F., Nozik A. J. Nature, 1978, v. 271, p. 137.
55. Nozik A. J. Ann. Rev. Phys. Chem., 1978, v. 29, p. 189.
56. Boudreaux D. S., Williams F., Nozik A. J. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 2158.
57. Fujishima A., Honda K. Nature, 1972, v. 238, p. 37.
58. Gerischer H. In: Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion. Ed. Cardon F., Gomes W. P., Dekeyser W. New York — London: Plenum Press, 1981, p. 199.
59. Nozik A. J. Ibid., p. 263.
60. Плесков Ю. В. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 3.
61. Heller A. Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, p. 154.
62. Heller A., Vadimsky R. G. Phys. Rev. Letters, 1981, v. 46, p. 1153.
63. Nozik A. J. Appl. Phys. Letters, 1976, v. 29, p. 150.
64. Takehara Z., Yoshizawa S. In: Hydrogen Energy Progress, v. 2, Ed. Veziroglu T. N., Fueki K., Ohta T. Oxford: Pergamon Press, 1981, v. 631.
65. Costogoe E. N., Yasui R. K. Solar Energy, 1977, v. 19, p. 205.
66. Бакуров М. Я., Эффендиев Д. Т. Гелнотехника, 1980, с. 43.
67. Esteve D., Ganibal C., Steinmetz D., Vialaon A. In: Hydrogen Energy Progress, v. 3. Eds Veziroglu T., Fueki K., Ohta T. Oxford: Pergamon Press, 1981, p. 1593.
68. Nozik A. J. Phil. Trans. Roy Soc. (London), 1980, v. A295, p. 453.
69. Fujishima A., Inoue T., Honda K. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5582.
70. Kraeutler B., Bard A. J. Nouv. J. Chim., 1979, v. 3, p. 31.
71. Guruswami V., Bockris J. O'M. Int. J. Energy Res., 1979, v. 3, p. 397.
72. Gissler W. In: Hydrogen Energy Progress, v. 2. Ed. Veziroglu T. N., Fueki K., Ohta T. Oxford: Pergamon Press, 1981, p. 653.
73. Tributsch H. Appl. Phys., 1980, v. 23, p. 61.
74. Тягай В. А., Стерлигов В. А., Колбасов Г. Я. В сб.: Проблемы физической химии поверхности полупроводников. Новосибирск: Наука, 1978, с. 181.
75. Беляков Л. В., Горячев Д. Н., Сресели О. М. В сб.: Проблемы физики полупроводников. Л.: Физико-техн. ин-т им. А. Ф. Иоффе, 1979, с. 5.
76. Dalisa A. L., Zwicker W. K., De Biteto D. J., Harnack P. Appl. Phys. Letters, 1970, v. 17, p. 208.
77. Беляков Л. В., Горячев Д. Н., Рывкин С. М., Сресели О. М., Сурис Р. А. Физ. и техн. полупроводн., 1979, т. 13, с. 2173.

78. *Зи С. М.* Физика полупроводниковых приборов М.: Энергия, 1973, с. 665.
79. *Janata J., Huber R. J.* In: Ion-Selective Electrode Reviews, v. 1, Ed Thomas J. D. R. Oxford: Pergamon Press, 1980, p. 31.
80. *Власов Ю. Г.* Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 3.
81. *Tributsch H.* Faraday Disc. Chem. Soc., 1980, № 70, p. 255.
82. *Dare-Edwards M. P., Campet G., Wright R. D.* Surface Sci., 1980, v. 101, p. 531.
83. *Wrighton M. S., Bocarsly A. B., Bolts J. M., Bradly M. G., Fischer A. B., Lewis N. S., Palazzotto M. C., Walton E. G.* In: Interfacial Photoprocesses: Energy Conversion and Synthesis. Ed. Wrighton M. S. Washington: Amer. Chem. Soc., 1980, p. 269.
84. *Brilmyer G. H., Fujishima A., Santhanam K. S. V., Bard A. J.* Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 2057.
85. *Fujishima A., Maeda Y., Honda K., Brilmyer G. H., Bard A. J.* J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, p. 840.
86. *Richardson J. H., Perone S. P., Deutscher S. B.* J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 341.
87. *Harzion Z., Croitory N., Gottesfeld S.* J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. 551.
88. *Ellis A. B., Karas B. R.* In: Interfacial Photoprocesses: Energy Conversion and Synthesis Ed. Wrighton M. S. Washington: Amer. Chem. Soc., 1980, p. 185.
89. *Тягай В. А., Снитко О. Б.* Электроотражение света в полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1980. 302 с.
90. *Iwasaki T., Oda S., Sawada T., Honda K.* J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 2800.

Институт электрохимии АН СССР, Москва