

УДК 537.31

© 1990

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ЛЕД/ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРОВОДНИК

В. Ф. Петренко, В. А. Чеснаков

Изучаются условия, при которых возможно протекание постоянного тока через границу между льдом и электронными проводниками (металлами, полупроводниками). Предлагается физическая модель зарядообмена на таких границах.

Граница электронный проводник/лед (протонный проводник [1]) и главным образом процессы зарядообмена на ней представляют особый интерес, так как эта граница разделяет твердые тела с разными типами проводимости. Из-за этого различия зарядообмен между льдом и электронным проводником чрезвычайно затруднен. В работах [2, 3] сообщалось о том, что при определенных условиях зарядообмен на такой границе возможен.

Так, протекание постоянного тока между льдом и CdSe ($E_g=1.74$ эВ) происходит под воздействием света с энергией кванта, большей ширины запрещенной зоны E_g [2]. Замораживание в воде металлических электродов под напряжением [3] также создает систему, способную к обмену зарядами.

Главной целью данной работы являются экспериментальное исследование процессов зарядообмена на границе лед (протонный проводник) / электронный проводник и создание адекватной физической модели, описывающей этот зарядообмен.

1. Методика экспериментов

Используемый в экспериментах лед выращивался из дегазированной воды, очищенной (деионизированной) в установке AQUAPUR до удельного сопротивления $\rho=1.3 \cdot 10^5$ Ом·м.

Металлические электроды изготавливались из нержавеющей стали, механически полировались, перед использованием промывались этиловым спиртом и деионизированной водой. Полупроводниковые электроды (Si, Ge, CdSe) представляли собой монокристаллические пластины $10 \times 10 \times 1$ мм, сначала механически, а затем химически полированные (Si в $\text{HF} + 7 \text{HNO}_3$, Ge в CP-4A, CdSe в $\text{CrO}_3 + \text{HCl}$). На одну сторону такой пластины наносился омический индиевый контакт, другая сторона использовалась для контакта со льдом (перед этим также промывалась). Полупроводники имели следующие параметры: n -Si, концентрация примесей $\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$, p -Si $\sim 10^{21}$ и 10^{19} м^{-3} , p -Ge $\sim 10^{21} \text{ м}^{-3}$, проводимость специально не легированного CdSe n -типа $\sigma=100 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$ и определяется нестехиометрическим составом кристалла. В экспериментах с полупроводниками второй электрод делался из нержавеющей стальной сетки с размером ячейки ~ 1 мм (для возможности освещения границы лед/полупроводник).

Для измерения фотопроводимости CdSe использовалась установка, схема которой изображена на рис. 1, а. Модулятор света работал с частотой

той 10 Гц, время нарастания и спада фотопроводимости всех использованных полупроводников оказалось менее $\tau \ll 0.01$ с. Измеряемый в этой схеме сигнал пропорционален изменению проводимости образца CdSe

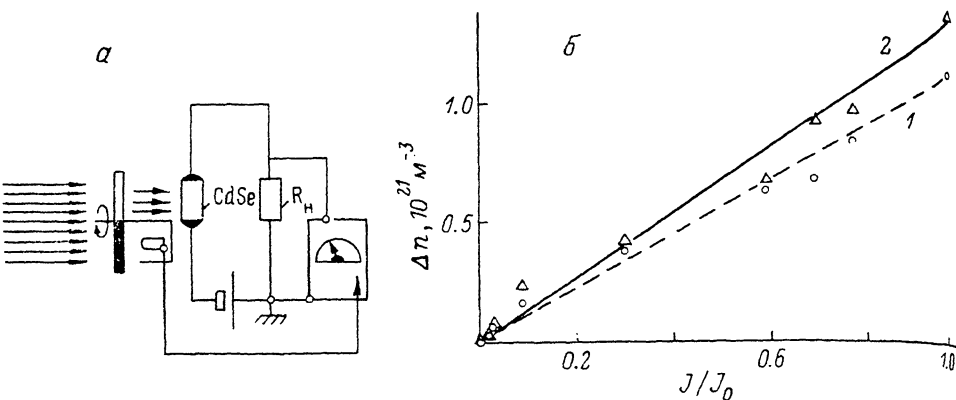


Рис. 1. Схема измерений фотопроводимости CdSe (а) и зависимость концентрации носителей в CdSe от интенсивности света He—Ne лазера (б) при $T = +20$ (1) и -30 °C (2).

при освещении. Зная размеры этого образца ($2 \times 2 \times 1$ мм), диаметр светового пятна (1 мм) и глубину поглощения света ($\sim 10^{-5}$ м), находим изменение концентрации электронов в полупроводнике (рис. 1, б). Предполагая,

что количество дырок равно количеству фотоэлектронов, можно рассчитать положение дырочного квазиуровня Ферми. Электропроводность CdSe во всем температурном интервале ($+20 \div -30$ °C) менялась слабо (~ 10 %).

Электроды готовились к работе по методике, описанной в [3] (замораживание электродов в воде под напряжением). Электрические измерения выполнялись с помощью генератора ГЗ-31, источника постоянного тока Б5-45, лок-ин-нановольтметра UNIPAN 232 В, электрометра TR-8651D. Полупроводник освещался светом He—Ne лазера ($\lambda = 0.6328$ мкм).

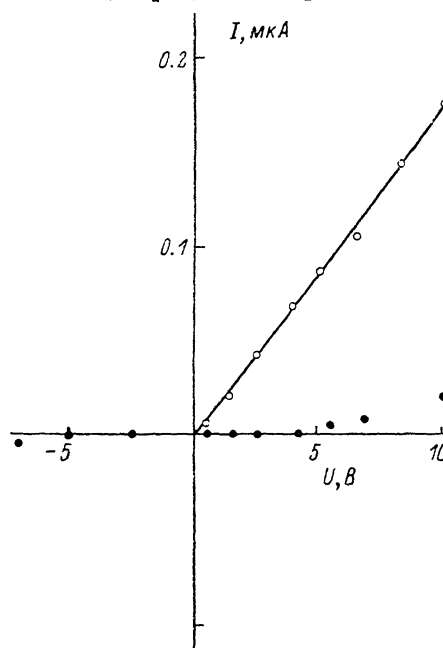


Рис. 2. ВАХ льда с CdSe электродом при освещении He—Ne лазером (светлые точки) и темноте (темные точки).

Знак потенциала соответствует знаку потенциала на CdSe.

мощность $N = 2 \cdot 10^{-3}$ Вт). Для уменьшения интенсивности падающего света использовались светофильтры. Эксперименты проводились при температурах ~ -30 °C для исключения влияния поверхностной проводимости льда [4].

2. Экспериментальные результаты

Исследование системы металл—лед—металл показало, что способность к зарядообмену (протеканию постоянного тока) появляется, только если кристаллизация воды осуществляется при напряжениях выше $U_0 \sim 1.5$ В.

При этом на электродах «замораживается» разность потенциалов $\sim U_0$ (без внешнего источника напряжения электрометром измеряется разность потенциалов на электродах) той же полярности.

Замораживание CdSe электрода при отрицательной полярности на полупроводнике не показало никаких отличий от системы с двумя метал-

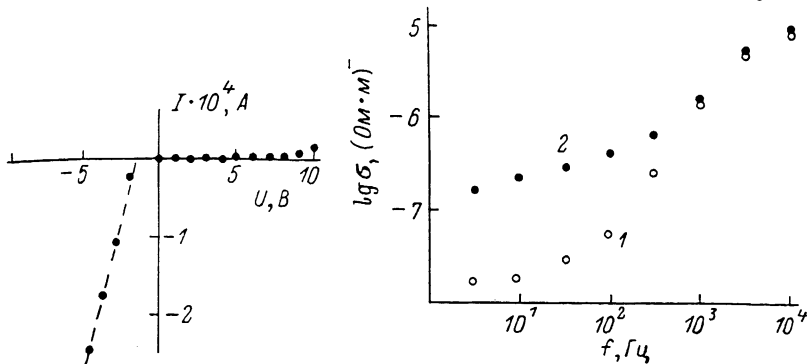


Рис. 3. Зависимость проводимости льда σ от частоты f генератора для образцов льда, приготовленных при различных напряжениях на электродах.

1 — $U = 0$, +5 В; 2 — $U = -5$ В. Знак потенциала соответствует знаку потенциала на CdSe электроде.

лическими электродами. Отличия (в том числе и влияние освещения) были обнаружены при кристаллизации под положительным потенциалом на CdSe. При этом на электродах «замораживается» всего около ~ 0.1 В. При освещении этот потенциал становился меньше 0.01 В. На рис. 2 показана вольт-амперная характеристика (ВАХ) для льда с CdSe электродом, замороженным при +5 В.

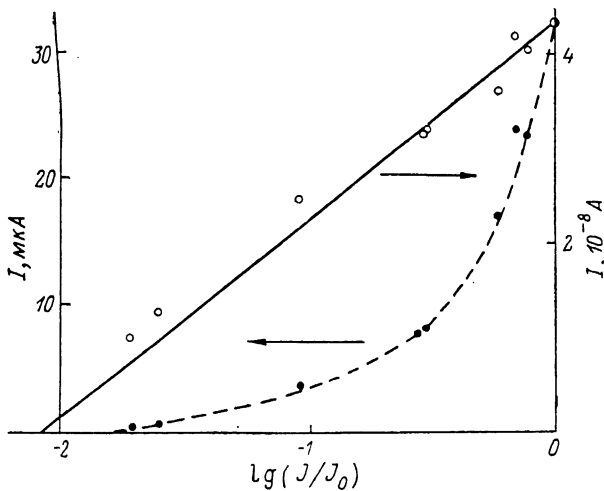


Рис. 4. Зависимость фототока через границу H_2O —CdSe от интенсивности ее освещения (темные точки — вода, светлые — лед).

На рис. 3 приведена дисперсионная зависимость проводимости льда, кристаллизованного при различных электрических напряжениях. На вставке показана ВАХ для воды с CdSe.

Рис. 4 дает зависимости фототока I через границу H_2O —CdSe от логарифма интенсивности освещения J для воды и льда (для воды I линейно зависит от J). Влияния освещения границы между льдом другими полупроводниками (Si, Ge) обнаружено не было (за исключением быстро затухающего сигнала, возникающего при резком изменении интенсивности света [2]) — постоянный анодный ток в такой системе не протекал.

В предыдущих исследованиях нами было показано, что протекание постоянного тока через лед сопровождается выделением H_2 и O_2 , как и в воде. Для воды процесс электронного обмена с электродами достаточно хорошо изучен (см., например, [5]) и описывается системой из двух энергетических уровней для электронов в воде. Один из этих уровней (водородный) принимает электроны от электрода, другой (кислородный) отдает. Первый расположен на $\Delta = 1.23$ эВ выше второго, так как известно, что разложение H_2O требует именно этой энергии в расчете на 1 электрон [5].

Естественно попытаться аналогичным образом описать протекание постоянного тока через лед. Так, на рис. 5 показано взаимное расположение энергетических электронных уровней в H_2O и в металлических электродах

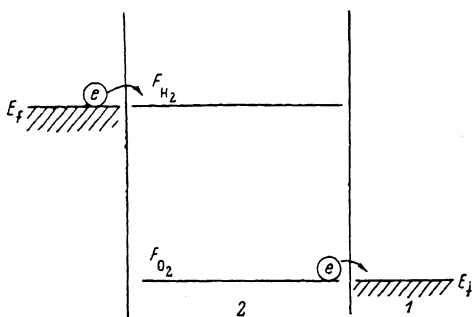


Рис. 5. Схема взаимного расположения электронных уровней в льде F_{H_2} , F_{O_2} и в металлических электродах E_f при протекании постоянного тока.

1 — металл, 2 — лед.

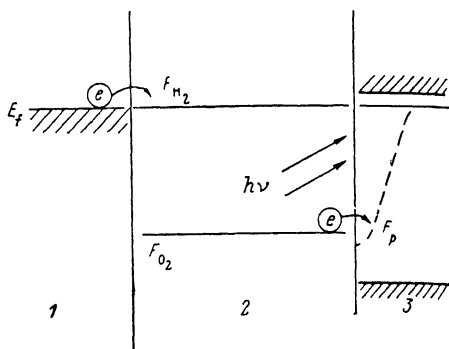


Рис. 6. Схема взаимного расположения электронных уровней в льде и в электродах (металлическом и полупроводниковом).

F_p — квазиуровень Ферми дырок в CdSe при освещении. 1 — металл, 2 — лед, 3 — CdSe.

электродах при протекании постоянного тока. Расстояние между уровнями в льде (принимающим электрон — водородным и отдающим — кислородным) как раз равно Δ . Ясно, что постоянный ток возможен лишь тогда, когда уровень Ферми катода находится не ниже водородного, а уровень анода — не выше кислородного уровня льда (рис. 5). Этим и объясняется тот факт, что способность к зарядообмену у металлических электродов появлялась при кристаллизации воды под напряжением не меньше $U_0 = 1.5 \text{ В} \sim \Delta$.

Процедуру приготовления этих электродов можно теперь описать так: в жидкой фазе при протекании тока уровень Ферми катода выстраивается напротив водородного уровня, уровень анода — напротив кислородного, для чего и требуется $\sim 1.5 \text{ В}$. Причем основное падение этого потенциала на электродах происходит в очень тонком (несколько атомных слоев [3]) двойном заряженном слое, через который электроны легко туннелируют. При охлаждении такое распределение удается «заморозить», что и создает условия для протекания постоянного тока в твердой фазе. Если же такую процедуру не производить, то не возникает необходимого взаимного расположения уровней и приложение разности потенциалов в твердой фазе приведет к образованию в льде у электродов протяженного слоя экранирования, толщина которого ($\sim 1 \text{ мкм}$) будет намного больше, чем в воде, и такой потенциальный барьер, по-видимому, практически непроницаем для электронов.

Аналогичную энергетическую схему можно построить и для полупроводникового электрода (рис. 6). Поскольку освещение CdSe главным образом влияет на концентрацию дырок (n -тип, темновая концентрация электронов 10^{22} м^{-3} , что много выше концентрации фотоэлектронов;

рис. 1, б), зарядообмен идет через валентную зону полупроводника. В таком случае пороговая интенсивность (рис. 4) соответствует такому положению дырочного квазиуровня Ферми в полупроводнике, когда он расположен напротив кислородного уровня в льде. При дальнейшем увеличении интенсивности квазиуровень опустится ниже и для электрона станет выгодно перейти в полупроводник.

Зная концентрацию фотоносителей заряда при пороговой интенсивности освещения $n \sim 10^{19} \text{ м}^{-3}$ (рис. 4; 1, б) и плотность состояний в валентной зоне CdSe ($N = 6.7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, 250 К), находим расстояние от квазиуровня дырок до потолка валентной зоны

$$\Delta_1 = -kT \ln(n/N) = 0.28 \text{ эВ.} \quad (1)$$

Расстояние от дна зоны проводимости до квазиуровня электронов (здесь уровень Ферми неосвещенного полупроводника) $\Delta_2 = 0.09 \text{ эВ}$. Можно также предположить, что на катоде уровень Ферми металла при этом совпадает с водородным уровнем льда, способным принимать электроны. Поскольку фототок не имеет порогового напряжения (рис. 2), уровни Ферми в металле и полупроводнике также совпадают. Таким образом, расстояние между уровнями в льде

$$\Delta_i = E_g - \Delta_1 - \Delta_2 = 1.37 \text{ эВ} \approx \Delta. \quad (2)$$

Таким образом, несмотря на сделанные допущения (равенство концентраций фотоэлектронов в зоне проводимости и фотодырок в валентной зоне и т. д.), получаем хорошее совпадение экспериментальной и расчетной величин, особенно если учесть, что для льда расчетная величина Δ должна быть больше, чем для воды на $\sim 0.03 \text{ эВ}$ (учет теплоты плавления).

Имея такую схему расположения уровней (рис. 6), мы можем понять и отсутствие фототока на Si и Ge, так как они имеют слишком узкие запрещенные зоны (1.11 и 0.67 эВ [5]) и дырочный квазиуровень не может опуститься ниже уровня выделения кислорода (при имеющихся интенсивностях освещения). Попытка же создать дополнительное смещение за счет внешней разности потенциалов приведет к тем же последствиям, что и на металлических электродах: возникновению в льде слоя экранирования, непроницаемого для электронов.

К настоящему моменту мы не имеем четкого объяснения различия в конкретных функциональных зависимостях фототока от интенсивности света для льда и воды (рис. 4). Возможно, это связано с существенно разными величинами проводимостей воды и льда, ведь полное сопротивление складывается из сопротивления образца R_0 и сопротивления интерфейсов, главным из которых в данном случае является граница с CdSe. Освещение этой границы приводит к уменьшению ее сопротивления R_i . Если предположить, что $R_i^{-1} = \alpha \cdot J$, где J — интенсивность света, то ток

$$I = U(R_0 + 1/\alpha J). \quad (3)$$

Для воды R_0 мало, следовательно, $I \sim J$; сопротивление же льда много больше, и возможна сублинейная зависимость I от J .

Важно отметить одну интересную деталь: при положительной полярности заморозки с CdSe (рис. 3) проводимость льда практически не отличается от его проводимости при замораживании без напряжения (в отличие от металлических электродов, где процедура их приготовления приводит к увеличению проводимости льда). Этот факт мы связываем с тем, что постоянный ток в такой системе во время охлаждения не протекает (см. вставку к рис. 3, а также [6]). Тем не менее такая система способна к весьма эффективному зарядообмену при освещении (рис. 2), причем проводимость по постоянному току близка к низкочастотной проводимости. В этом смысле (отсутствие влияния на образец льда) полупроводниковые электроды оказываются лучше металлических.

Список литературы

- [1] Decroly J. C., Granicher H., Jaccard C. // *Helv. Phys. Acta.* 1957. V. 30. N 6. P. 465—467.
- [2] Chesnakov V. A., Petrenko V. F., Ryzhkin I. A., Zaretskii A. V. // *J. de Physique.* 1987. V. 48. N 3. P. 99—103.
- [3] Евтушенко А. А., Мартиросян М. Б., Петренко В. Ф. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 7. С. 2133—2138.
- [4] Fletcher N. H. // *Phil. Mag.* 1968. V. 18. N 156. P. 1287—1300.
- [5] Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. *Фотоэлектродимия полупроводников.* М., 1983. 312 с.
- [6] Петренко В. Ф., Чеснаков В. А. // *Препринт ИФТТ АН СССР.* Черногловка, 1989. 22 с.

Институт физики твердого тела
АН СССР
Черногловка
Московская область

Поступило в Редакцию
28 февраля 1990 г.

