

〔美〕 S. R. 莫里森 著

半导体与金属氧化膜的 电化学



科学出版社



半导体与金属氧化膜 的电化学

〔美〕 S. R. 莫里森 著

吴辉煌 译

26657/02

科学出版社

1988

内 容 简 介

本书介绍了半导体电化学的一些基本理论和应用,主要有半导体和电解质溶液的性质,固液界面结构,电荷传递理论,测量技术,固体性质对电极行为的影响,典型的电极过程,电极反应中的化学转变,氧化膜的电化学,半导体电极的应用。本书强调基本概念,理论与实验相结合,富有启发性和指导性。综述问题的同时,引用了大量文献,较全面地反映了近期的研究动态,便于读者学习。

S. R. Morrison

ELECTROCHEMISTRY AT SEMICONDUCTOR AND OXIDIZED METAL ELECTRODES

Plenum, 1980

半导体与金属氧化膜的电化学

〔美〕 S. R. 莫里森 著

吴辉煌 译

责任编辑 白明珠 林长青

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1988年8月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1988年8月第一次印刷 印张: 13 1/2

印数: 0001—2,100 字数: 306,000

ISBN 7-03-000218-0/O·63

定价: 4.70元

序

本书旨在从基本原理出发，阐明非金属电化学的理论与实验，着重讨论能级模型，尤其是Marcus和Gerischer的波动能级模型。目前，还没有一本书专门讨论这些模型并据以解释实验结果。电化学技术领域需要这些模型，已显示了它们的重要性。这不仅因为人们对光电化学太阳能电池感兴趣，而且因为能级模型概念对腐蚀、传感器和有覆盖层的金属电极，也就是对电极反应的一般理论都极为重要。本书试图填补这个空白，对发生在非金属或覆盖氧化层的金属电极上的电极反应进行基本讨论。

导出描述非金属上电极反应（如第一至第三章所述）的波动能级模型，使我们对这些反应的认识前进了一大步。这种模型的作用，表现在可以找到一些简单的方法（见第五章）来确定人们关注的非金属中的能级——导带与价带，以及它们同溶液中氧化剂或还原剂的能级的关系。在第六章中说明了建立在上述参数基础上的简单模型的作用，这些模型能够成功地描述惰性电极上的反应。第七和第八章介绍模型在较复杂体系中的应用（当然是比较定性的）。最后，在第九章中讨论重要的技术应用。由于两个原因，没有安排一定的篇幅讨论太阳能转换方面的应用。首先，电化学中的这一小分支尚有许多很好的评述性文章，本书中已列出有关的参考书目；其次，目前太阳能电池的形式正在迅速变更，等待例如二、三年后再来撰写这样的一本书，可能更有用处，因为它可把重点放在任何新出现的实用装置的理论方面。因此，本书着重说明非金属电化学的基础理论与实验，只用一章提

及实际应用。

半导体电化学是边缘学科，其名称也体现了这一点。可以预见，具有半导体物理知识的科学家和具有金属电化学基础的科学家都会对这个领域感兴趣。表面物理工作者对能带模型的概念的理解不会有什么困难，但对溶液中电流流动和离子相互作用的概念却经常感到困惑。理论概念难在：第一，溶液中不是电子在移动，而是基质离子在移动（在固体中则是电子在移动）；第二，电子不是从某一能级跳到另一能级，而是电子所在的能级本身在波动。后者的概念类似于半导体物理中极化子的描述，但是十分熟悉极化子理论的物理工作者并不多。为了帮助表面物理工作者了解溶液中的离子相互作用，我们讨论了在电化学工作者看来是非常基本的某些内容。刚跨进这一科学门槛的电化学工作者在能带模型方面可能有点困难，但现今大多数科学工作者，不论哪一专长，对能带模型都有几分熟悉。尽管如此，第一章仍对能带的有关特征进行复习。在用能级概念理解电极反应方面，电化学工作者的困难较大。因此在第二和第三章中，我们力图清晰地阐明如何把能级模型同经典电化学模型联系起来，以及如何用波动能级模型描述电化学工作者较为熟悉的金属电极。

本书收入了大量文献，还分别列出了书籍和评论性文章的名称，希望有助于读者挑选感兴趣的补充读物。

（以下致谢从略）

S. R. 莫里森

目 录

第一章 固体与溶液	1
§ 1.1 固体	1
§ 1.1.1 施主、受主和陷阱	1
§ 1.1.2 表面能级	12
§ 1.1.3 固体的电导	17
§ 1.2 溶液	20
§ 1.2.1 引言	20
§ 1.2.2 电极Fermi能量与溶液中氧化还原电对的关系	25
§ 1.2.3 能量的氢标度与真空标度的关系	32
§ 1.2.4 溶液中的波动能级	34
§ 1.2.5 双电子反应物质的能级	47
§ 1.2.6 液体的电导	50
第二章 固/液界面	51
§ 2.1 表面上的离子及其能级	51
§ 2.1.1 吸附	51
§ 2.1.2 固/液界面上的表面态	56
§ 2.2 固/液界面上的双电层	58
§ 2.2.1 概述	58
§ 2.2.2 Gouy层	61
§ 2.2.3 Helmholtz双层	62
§ 2.2.4 半导体的空间电荷双层	68
§ 2.3 能带边缘能级的理论预示	76
§ 2.4 固体/溶液界面的能带模型	79

第三章 载流子传递理论	83
§ 3.1 引言	83
§ 3.1.1 一般概念	83
§ 3.1.2 电极反应的活化能	84
§ 3.2 经典模型	87
§ 3.3 电荷传递的能级模型	92
§ 3.3.1 概述	92
§ 3.3.2 金属电极	95
§ 3.3.3 半导体电极	98
§ 3.4 用能带模型定性描述电极过程	114
§ 3.4.1 金属电极的行为	114
§ 3.4.2 半导体电极的行为	117
§ 3.4.3 半导体行为与金属行为之间的过渡	121
第四章 测量方法	126
§ 4.1 电容的测定	126
§ 4.1.1 引言	126
§ 4.1.2 测量理论	127
§ 4.1.3 电容测定值的解释	133
§ 4.1.4 复杂的Mott-Schottky图	141
§ 4.1.5 能带边缘的确定	145
§ 4.2 电流-电压曲线的测定	146
§ 4.2.1 一般方法: 伏安法	146
§ 4.2.2 旋转电极	151
§ 4.2.3 光照	152
§ 4.3 其他方法	154
§ 4.3.1 测定 V_s 的方法	155
§ 4.3.2 确定表面品种或表面相的方法	157
§ 4.3.3 研究电极反应的方法	158
第五章 电极的性质及其对电化学测定的影响	162

§ 5.1	完整晶体的行为	163
§ 5.1.1	Helmholtz双层: 电极上的表面电荷	163
§ 5.1.2	完整晶体的空间电荷区	171
§ 5.2	电极中缺陷的行为	175
§ 5.2.1	引言	175
§ 5.2.2	体内缺陷引起的Mott-Schottky图的偏离	176
§ 5.2.3	同体内缺陷有关的电流	190
§ 5.3	各种半导体的平带电位观测值	197
第六章	情性半导体电极上电荷传递的实验结果	205
§ 6.1	引言	205
§ 6.2	多数载流子的俘获	208
§ 6.2.1	载流子向溶液中离子的直接传递	209
§ 6.2.2	电子向溶液中离子的间接传递	217
§ 6.3	少数载流子俘获	227
§ 6.3.1	少数载流子被双电子反应物质俘获: 自由基的形成与电流加倍效应	228
§ 6.3.2	少数载流子被单电子反应物质俘获	239
§ 6.3.3	光催化	243
§ 6.4	本征表面态与复合中心	248
§ 6.4.1	本征表面态作为载流子传递中心	250
§ 6.4.2	本征表面态和溶液中离子作为复合中心	255
§ 6.5	载流子的注入	261
§ 6.5.1	电子和空穴的直接注入	261
§ 6.5.2	按隧道作用机理进行的注入	267
§ 6.5.3	光激发离子的注入: 染料注入	270
§ 6.6	高电流、高电压过程	274
§ 6.6.1	引言	274
§ 6.6.2	富集层条件下的高电流	276

§ 6.6.3 非过渡金属化合物半导体上的隧道作用与击穿	278
§ 6.6.4 实际电极	279
§ 6.7 半导体电化学在分析复杂电极反应中的应用	282
§ 6.7.1 甲酸的光催化氧化	282
§ 6.7.2 双电子反应物质的能级分析	284
§ 6.7.3 碘在CdS上的还原	288
第七章 电极反应中的化学转变	290
§ 7.1 引言	290
§ 7.2 惰性电极上发生氧化还原反应时的内界变化	292
§ 7.3 电极上的吸附与电极内的吸收	297
§ 7.3.1 水、氢和氧的吸附	298
§ 7.3.2 电解质离子的吸附	300
§ 7.3.3 沉积物的作用	303
§ 7.3.4 杂质和缺陷向电极内的运动	306
§ 7.4 腐蚀	308
§ 7.4.1 引言	308
§ 7.4.2 半导体腐蚀的理论及实验结果	312
§ 7.4.3 防止光腐蚀的稳定剂	326
第八章 有覆盖层的电极	331
§ 8.1 引言	331
§ 8.1.1 氧化膜的能带模型	332
§ 8.1.2 薄膜	339
§ 8.1.3 厚膜的结构	341
§ 8.2 穿过氧化膜的电流传输	349
§ 8.2.1 薄氧化层	349
§ 8.2.2 通过厚粘附层的电子导电模型	352
§ 8.2.3 金属电极上的半导体氧化层	359

§ 8.2.4 金属上和半导体电极上的绝缘层·····	363
§ 8.3 反应产物在半导体电极上的沉积·····	367
第九章 半导体电极的应用 ·····	371
§ 9.1 太阳能转换·····	371
§ 9.1.1 引言·····	371
§ 9.1.2 光伏电池·····	374
§ 9.1.3 光-化学能转换·····	379
§ 9.1.4 PEC电池的腐蚀·····	383
§ 9.1.5 PEC太阳电池的前景·····	385
§ 9.2 半导体上的电催化·····	387
§ 9.2.1 概述·····	387
§ 9.2.2 电催化中的表面态添加剂和窄能带·····	390
§ 9.3 新装置·····	393
§ 9.4 半导体的电抛光·····	395
参考文献 ·····	397
评论性文章与书籍 ·····	412
符号表 ·····	416

第一章 固体与溶液

§ 1.1 固 体

§ 1.1.1 施主、受主和陷阱

§ 1.1.1.1 能带模型 为了描述非金属固体电极上的电子传递,不管这个电极是半导体还是金属表面上的绝缘层,都可应用能带模型的概念.对于半导体电极来说,显然有此必要,因为固体的能带是电化学过程的电子源或电子库.在氧化金属电极中,电子传递可由氧化物能带的载流子或氧化物中的缺陷进行,或者由穿过氧化物的隧道效应进行〔隧道效应与允许状态(能带)的能级有关〕.所有这些电荷传递的机理都可由描述固体及其邻近相中电子能级的能带模型获得最好的理解.因此,有关固体能带描述的定性的、尤其是定量的知识,是电化学中这个特殊领域所不可缺少的.

固体能带模型直接来自原子能级的图象.正如Pauli不相容原理所述,相同的、重叠的电子轨道的能级是不相等的.分析表明,组成晶体的所有原子的分立能级在轨道重叠时都加宽了,如果该晶体中有 10^{22} 个原子,则形成各拥有 2×10^{22} 个能级的许多能带.被价电子占据的能带称为固体的“价带”,其宽度通常达几个电子伏特(eV).属于第一激发态的能带,通常未被电子占据,称为固体的“导带”.“导带”通常比“价带”宽得多,原因是轨道波函数有较大的重叠.与较高激发态相关的能带常与导带重叠.因此从导带的底部直至无穷大能量都存在允许的电子能级.

在绝缘体和半导体中,填满的价带与空的导带之间出现

所谓禁带的能量禁区。完整晶体的禁带中不存在允许的电子能级。其图象与电子能级相似，即分立的能级之间存在禁阻的能量区。本书仅讨论固体的价带和导带，因为它们是固体与溶液进行电荷传递的主要电子源或电子库。

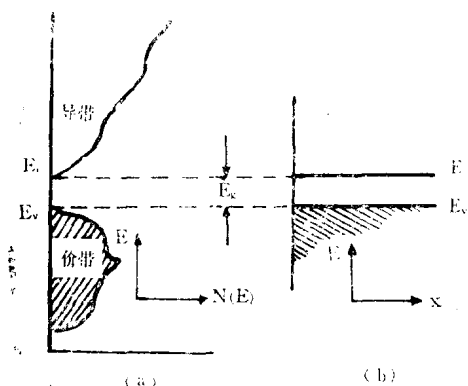


图1.1 半导体能带模型，纵坐标是电子能量 E 。图(a)横坐标是容许状态密度 $N(E)$ ，图(b)横坐标是横贯晶体的距离。 E_c 是导带底部边缘的能量， E_v 是价带顶部边缘的能量

能带的模型示于图1.1中。图1.1(a)示出允许状态密度 $N(E)$ （横坐标）与电子能量 E （纵坐标）的关系。图中只表示出使人感兴趣的两个能带，即通常未被电子占据的导带和通常被固体价电子填满的价带。就我们的目的而言，图1.1

(b)的能带模型，即电子能量对横贯晶体的距离作图较为有用。因为该图用横坐标表示距离，所以能示出表面的位置，即能带图上的左边缘。主要参数有导带底部的能量 E_c ，价带顶部的能量 E_v ，以及禁带宽度 $(E_c - E_v)$ 或 E_g 。

空穴是价带中的空能级，即失去电子的价键。可以把空穴的运动想象为它被邻近原子的价电子占据的连续步骤，其效果相当于空穴的运动。把空穴视为在价带中自由运动的、带正电的实体，既简便又确切。

空穴的最低能级位于价带的顶部。要说明这一点，请看价带中某处电子被溶液中离子俘获的情形。这个过程造成一个空能级——空穴，而能量接近价带顶部能量的电子将迅速

落到这个较低的空能级上。换言之，空穴因上升到价带顶部而失去能量。为了方便，有时用术语“向价带注入空穴”而不用“俘获价带电子”来描述这种价带电子俘获，这样做等于把空穴视为独立的实体。我们将交替采用这两种表述方式。

在固体中电流的运载通常靠导带中的可动电子和价带中的可动空穴。数学上，电子与空穴各自的波函数伸展至整个晶体，而不是定域在某一个别的原子上。若能带很窄，则电子波函数在原子附近呈最大值，电子和空穴实际上是定域的，因而迁移率很低。反之，若能带很宽，电子几乎是完全离域的，因而迁移率很高，导带一般属此情况。

§ 1.1.1.2 施主与受主 图1.1简化地示出完整晶体的能带模型，但对于不完整的真实晶体来说，这个模型很不完善。晶体中的杂质和缺陷常常引起定域能级，以致当电子或空穴占据这些能级时便成为定域的，波函数不再伸展至整个晶体，与此同时禁带中出现能级。杂质能级可方便地分为施主和受主。施主是电子给予体，通常是把电子交给导带。受主是电子接受体，它在价带中创造空穴，或向导带索取电子。

为了说明定域的施主杂质能级，假设以一个磷原子取代完整硅晶体中的一个硅原子，磷的五个价电子中有四个进入价带，第五个电子没有价轨道可占据，因此必须处在比价带电子能量高的能级上。可是这个额外的电子仍然受磷原子核上的“+5”电荷的吸引，所以它不是自由的导带电子。由于磷原子核周围有它的定域轨道（能级），因而它的能量位于禁带区。磷原子是典型的施主，当该定域能级被占据时，它呈电中性；而当电子被激发至导带的非定域轨道上时，它带正电。

为了说明定域的受主杂质能级，假设硼在硅中。硼比被取代的硅具有较少的价电子，不能提供足够的电子去占据

可用的轨道，因而出现一个未占据的价轨道。因为硼具有带“+3”电荷，与晶体中的硅原子核比较，硼对第四个价电子的吸引力较小，所以上述的未占据价轨道在能量上高于正常的价带。这样一种杂质便是受主。空轨道可俘获价带中的电子（或释放空穴进入价带）。受主能级的特征是：当空穴处于受主能级时（即多余的轨道是未占据的），晶体区呈电中性；当空穴被激发到价带时呈负电性。

上面选用的例子中，施主杂质能级出现在导带附近，而受主杂质能级出现在价带附近。后面将提到，与体内（或表面）杂质或不完整性有关的能级可能出现在禁带中的任何地方。不过在许多场合，受主能级的确是位于导带附近，而施主能级位于价带附近。必须记住，施主能级与受主能级的区别不在于它们与能带相对位置的不同，而在于施主能级被电子占据时呈电中性，受主能级被空穴占据时呈电中性。

固体物理学已提供描述半导体性质的标准术语。如果施主在固体中占主导地位，以致导带中的电子数目超过价带的空穴数目，则这个固体属于n型；如果受主占主导地位，以致空穴多于电子，则这个固体属p型。已发现某些固体总是n型，如 ZnO ， TiO_2 ， V_2O_5 和 MoO_3 ；而另一些固体总是p型，如 Cu_2O ， NiO 和 Cr_2O_3 。此外，还有一大类半导体，依引入的杂质而定，可制成n型或p型，它们包括IV族半导体，如锗和硅，III-V族半导体，如GaP，GaAs和InP等。如果半导体是n型，电子占优势，电子称为“多数载流子”，空穴称为“少数载流子”。类似地，p型半导体的多数载流子是空穴，而少数载流子是电子。

如果固体的多数载流子密度相当大（如大于 10^{19}m^{-3} ）且禁带相当宽（如 $E_g \geq 1.5\text{eV}$ ），则平衡时的少数载流子密度可忽略。然而，借助光照、表面注入或者p-n结上的注入，可产

生高密度的非平衡载流子。在宽禁带材料中感生的少数载流子通常具有很高的化学活性，因此，流到表面上的少数载流子的研究在半导体电化学中非常重要。

§ 1.1.1.3 Fermi 统计及载流子的状态密度 Fermi 能量和Fermi分布函数表述了固体中可用能级间的电子和空穴的分布。对于一级近似，低于Fermi能量的所有能级被电子占据，而高于Fermi能量的所有能级未被电子占据。更准确地说，能量 E 的能级被电子占据的几率，即Fermi函数 f ，可由下式表示

$$f = 1 / [1 + \exp(E - E_F) / kT] \quad (1.1)$$

式中 E_F 是Fermi能量， k 是Boltzmann常数， T 为绝对温度。

根据式 (1.1)，如果能量 E 等于 E_F ，则该能级被电子占据的几率恰为 $\frac{1}{2}$ 。而且， E_F 以上的能级被占据的几率迅速减小，而 E_F 以下的能级被占据的几率迅速增大。

从化学观点看，Fermi能量是固体中电子的电化学位。从统计观点看，电子从固体移向溶液中的离子起因于自由能 E_F 。从非常实际的物理观点看，电压测量是测定连接在伏特计两端的金属导线的Fermi能量差。当达到平衡时，所有相互接触的电子导体中的电子都具有相同的电化学位，因而具有相同的Fermi能量。往后我们将用电压测量给出浸在溶液中的两个电极的Fermi能量差，测定时各个电极与伏特计之间都有连续的导电通路。

Fermi能级与固体能带的相对位置是区别金属与半导体或绝缘体的主要特征。如果Fermi能量位于高 $N(E)$ 值的能带区中〔图1.1(a)〕，则该材料是金属。例如，钠原子的3s能级中只有一半被占据，因此固体钠中相应的能带只是半充满的。这样，钠的Fermi能级位于该能带的中部，因而它是金属。表示金属的典型能带模型时，图1.1(b)只需绘出价

带，价带中的能级被充填至 E_F ， E_F 以上是未充填的能级〔略去式(1.1)要求的小的过渡区〕。另一方面，如果材料的价带几乎完全填满电子，而导带几乎完全未被占据，则该材料是半导体或绝缘体（见 8 页）。为了用式(1.1)描述这样一种电子分布，Fermi 能量必须位于图 1.1(b) 所示的禁带区中。图 1.6 给出半导体和金属的典型能带模型，同时示出 Fermi 能量。

“简并半导体”是这样一种材料：它通常被认为是半导体，但实际上是准金属，因为已经有大密度的电子加入导带或者有大密度的空穴加入价带。简并半导体可以说是 Fermi 能量移进能带（价带或导带）的半导体。电子或空穴的加入可分别通过重掺杂施主或受主来实现。本书常把简并半导体作为金属和半导体之间的过渡形式加以讨论。高度简并化的半导体具有金属的两个重要电性质，即 Fermi 能量位于能带区中，且位于高状态密度区中，因此具有 $E \geq E_F$ 的高密度未占用能级和 $E \leq E_F$ 的高密度已占用能级。

非简并半导体可用 Fermi 能量方便地表示出导带电子密度和价带空穴密度。这种表示方法由如下论证半定量地导出。如前所述，导带电子处在该能带的底部。由于 Fermi 函数 f 按指数律随能量而变化，实际上只有离能带底部 $1-2kT$ 范围内的状态密度值得注目。于是可把导带视为能量为 E_0 的 N_0 个能级（见图 1.1）， N_0 即该局部导带区中的有效能级密度，其值通常为 10^{25}m^{-3} 左右。同理，可引入参量 N_V ，它是 E_F 附近价带能级的有效密度。

如果 Fermi 能量位于禁带区的深位置（即在 E_0 以下 $2kT$ 和 E_F 以上 $2kT$ 之间的范围内），因而 $(E - E_F)$ 或 $(E_F - E)$ 值超过 $2kT$ ，则式(1.1)可以简化为

$$n = N_0 \exp \left[-(E_0 - E_F) / kT \right] \quad (1.2)$$

$$\text{和} \quad p = N_v \exp [-(E_v - E_f)/kT] \quad (1.3)$$

式中 n 为导带的电子密度, p 为价带的空穴密度.

式(1.2)和式(1.3)合并, 可得

$$\begin{aligned} np &= N_c N_v \exp [-(E_c - E_v)/kT] \\ &= N_c N_v \exp (-E_g/kT) \end{aligned} \quad (1.4)$$

由式(1.4)可知, 如果 E_g 很大, 则 np 乘积很小, 这表明平衡时的 n 和 p 值不可能同时很大. 若 n 值很大(也许因为施主的密度很高), 且 E_g 值也很大, 则 p 值一定很小.

Fermi能量描述了热力学平衡时的能级充填情况, 可是未达到热力学平衡的情况在半导体电化学中却很重要. 我们将经常提到样品受能量大于禁带宽度的光子照射的情况, 那时电子从半导体的价带激发到导带, 以致有过剩的电子和空穴. 通过表面附近 p - n 结注入载流子或者通过溶液中的某些氧化剂或还原剂在表面注入载流子, 都会产生非平衡态. 所有这些场合, 少数载流子的数目都比平衡条件下允许的数目大得多. 过剩少数载流子的真正密度值取决于体系的动力学——体系去激化的速度, 亦即取决于过剩少数载流子在固体中的“寿命”.

“准Fermi能量”是用于描述非平衡态的概念. 例如, 当样品受到光照并形成过剩的光生空穴和电子时, 则分别用电子的“准Fermi能量”, E_{fn} 和空穴的“准Fermi能量”, E_{fp} 描述导带中的电子和价带中的空穴. 换言之, 为了描述导带中电子的非平衡密度, 用 E_{fn} 代替式(1.2)中的 E_f ; 为了描述价带中空穴的非平衡密度, 用 E_{fp} 代替式(1.3)中的 E_f . 多数载流子一般不会由于光照而显著增多, 因此多数载流子的“准Fermi能量”与平衡时的几乎相同. 然而, 少数载流子的密度却容易大幅度改变. 例如, 光照下的 n 型半导体的空穴密度可增大几个数量级(因为在暗态时空穴密度很小),