

ЭДС В ПЛЕНКЕ CsI ПРИ КОНТАКТЕ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В. В. Михо, Л. Н. Вилинская, Е. Ю. Тимофеева, П. А. Чебаненко

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Проведено исследование генерации ЭДС в пленках Сей при контакте с электролитом. Установлена зависимость степени охлаждения слоя, прилегающего к электроду, от величины сопротивления и влияние света на величину ЭДС. Предложена модель, которая хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

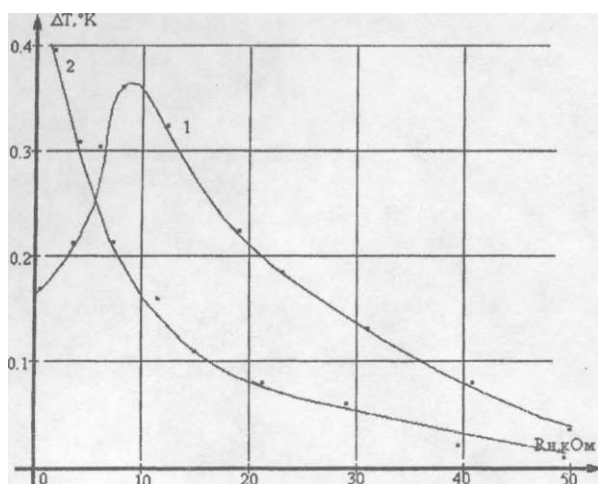


Рис. 1. Зависимость разности температур от сопротивления нагрузки: 1 — между основным электродом и объемом электролита, 2 — между противоэлектродом и объемом электролита

Ранее была установлена генерация ЭДС в системах органическая полупроводниковая пленка на металле—электролит—противоэлектрод. Генерация ЭДС в полупроводниковой пленке объясняется поступлением электронов от анионов электролита в пленку, диффузией этих электронов в её объем и образованием пространственного заряда в ней в результате захвата электронов на ловушки [1]. Если предложенное объяснение справедливо, то следует ожидать возникновения ЭДС также и в пленке из неорганического полупроводникового материала на проводящей основе. Кроме того, представляет интерес выяснить участие противоэлектрода и процессов, происходящих в электролите у электродов при генерации ЭДС.

Измерения проводились с пленками CsI толщиной 1—5 мкм, полученных методом электрогидродинамического распыления жидкости на стеклянные пластины размером 1 см х 6 см, предварительно покрытые прозрачным электропроводящим слоем 8pO_2 . В качестве противоэлектрода

использовали серебряную фольгу. Измерения проводили при погружении электродов (основного и противоэлектрода) в дистиллированную воду либо водные 0,1 N растворы солей.

Расстояние между электродами составляло 12 см. С помощью дифференциальной медь—константановой термопары измеряли разность температур, возникающую в электролите между его объемом и слоем, контактирующим с электродом.

При проведении испытаний (40 суток) с системой пленка Сей на стекле, покрытом слоем 8pO_2 ,—дистиллированная вода—серебряная фольга через подключенное к ней сопротивление прошёл заряд порядка 70 Кл, а масса прореагировавшего вещества составила 0,8 мг. По закону Фарадея в результате прохождения заряда 70 Кл масса прореагировавшего серебра должна быть около 70 мг. Это свидетельствует о том, что электролиз в данном случае не является основным процессом, ответственным за протекание тока в системе. Измерения показали, что при генерации тока происходит охлаждение прилегающих к электродам слоёв электролита, величина которого АГ существенно зависит от сопротивления цепи. Для электрода с пленкой СББ зависимость ДГот полного сопротивления проходит через максимум (рис. 1, кривая 1). Зависимость АГ от сопротивления цепи у противоэлектрода имеет совершенно иной характер. Как видно из рис. 1 (кривая 2) разность температур ΔT с увеличением нагрузочного сопротивления монотонно убывает. Анализ этой зависимости показал, что АГобратно пропорционально полному сопротивлению цепи. В ходе измерений распределения потенциала в электролите было обнаружено накопление избыточных зарядов: положительного у основного электрода и отрицательного у противоэлектрода. Воздействие света приводит к увеличению ЭДС, причем это изменение существенно зависит от природы электролита (таблица 1). Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Возникновение ЭДС в полупроводниковой пленке СББ происходит, как уже отмечалось,

Таблица 1

Электролит	Де, тВ
АЦ [^] О ₂),	560
Ыа ₂ 80 ₄	330
М ₂ 80 ₄	211
к ₂ бО ₄	190
	460
Ш.СО ₂	164
Ш ₃ ро ₄	5

в результате диссоциации молекул электролита, проходящей с затратой на этот процесс энергии и поступлением электронов в пленку от образующихся при этом анионов. В объеме электролита процессы рекомбинации и диссоциации уравнивают друг друга. Вблизи пленки в результате взаимодействия анионов с поверхностью этой пленки в прилегающем к ней слое электролита преобладают процессы диссоциации над процессами рекомбинации, что приводит к образованию избыточного положительного заряда в этом слое электролита.

Пусть e_0 — энергия, затрачиваемая на диссоциацию молекулы и заброс электрона от адсорбирующегося на поверхности полупроводниковой пленки аниона в зону проводимости,

N — разность между количеством актов диссоциации и актов рекомбинации, происходящих на единице поверхности в единицу времени,

e — заряд электрона,

κ — коэффициент теплопроводности,

l — расстояние от середины электролита до пленки,

E — генерируемая ЭДС,

I — сила тока, равная $I = M \cdot \frac{1}{Y + z}$,

Y — сопротивление нагрузки,

g — внутреннее сопротивление пленки,

a — коэффициент теплотермической пленки.

Тогда

$$\dot{E}_{\text{БП}}$$

где $\#E$, — энергия, поглощаемая в единицу времени на единице поверхности за счёт диссоциации в приэлектродном слое электролита.

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

где $\backslash$ — коэффициент пропорциональности, $(2$ — энергия, подводимая в приэлектродный слой из объема электролита,

P_2 — Джоулево тепло, выделяемое в пленке единицей поверхности за единицу времени.

Тогда

$$\frac{E \dot{E}_2}{e(l+z)} = y P \frac{A T}{I} + \frac{E^1}{(Y+z)^{-2}}$$

$$AT = e \cdot \frac{1}{(K+zY)} - a e z (K + zY) \quad Я$$

Анализ этой формулы показывает, что зависимость $A T_{\text{от}} (l + g)$ проходит через максимум. Экстремальное значение ДТ достигается при условии

$$D = \dots, a e e$$

Возникновение ЭДС у противоиэлектрода также происходит в результате диссоциации молекул электролита и взаимодействия образующихся при этом катионов с электродом, в результате чего последние нейтрализуются, а электрод приобретает положительный потенциал. Также как и у основного электрода, у противоиэлектрода преобладают процессы диссоциации над рекомбинацией, однако здесь возникает избыточный отрицательный заряд. При этом также происходит охлаждение прилегающего слоя, причем охлаждение тем больше, чем больше актов взаимодействия катионов с противоиэлектродом, то есть чем больше плотность тока протекающего в цепи. Поэтому степень охлаждения обратно пропорциональна полному сопротивлению цепи. Согласно [2], величина ЭДС пропорциональна концентрации электронов на ловушках. Изменение концентрации электронов на ловушках в единицу времени описывается уравнением непрерывности:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -0 \cdot Y \frac{\phi}{ax} (l_0 - l) + u \frac{\partial n}{\partial x} (l_0 - l) - r l + \dots \frac{1}{e} \dots$$

где первый член определяет число электронов, приходящих в результате диффузии из прилегающего к электролиту слоя пленки.

0 — коэффициент, зависящий от природы полупроводника, природы электролита и его концентрации,

I — коэффициент диффузии,

n_0 — концентрация ловушек.

Второй член учитывает изменение числа электронов на ловушках в результате взаимодействия их со свободными носителями,

l , — концентрация свободных электронов,

u — коэффициент пропорциональности.

Третий член определяет количество электронов, покидающих ловушки, в основном, в результате термического выброса,

P — вероятность термического выброса.

Четвёртый член учитывает неоднородность тока в пленке, которая обусловлена неоднородностью электрического поля, образованного объёмным зарядом, локализованным на ловушках.

Величина потока электронов прямо пропорциональна концентрации электронов на ловушках и концентрации свободных электронов. Поэтому $\langle I_u \rangle = -B n n_0$, где B — коэффициент пропорциональности.

Тогда уравнение непрерывности примет вид:

откуда стационарное значение концентрации электронов на ловушках

$$n_{CI} \sim \frac{G}{\tau_n + Bn + p}.$$

Анализ этого выражения показывает, что из-

менение ЭДС под действием света должно увеличиваться и существенно зависит от природы электролита, что и наблюдается в действительности.

Литература

1. **Михо В. В., Семенюк Л. М., Горшкова О. В.** Генерация ЕРС у системі метал—напівпровідник—електроліт // УФЖ. — 1997. — Т. 42, вип. 3. — С. 332—333.
2. **Михо В. В., Семенюк Л. М., Колебошин В. Я.** Генерация ЕРС плівками оксиду алюмінію в атмосфері парів води // УФЖ. — 1995. — Т. 40, №11—12, С. 1209—1210.