

ЭДС, ВОЗНИКАЮЩАЯ В ОКИСНЫХ ПЛЕНКАХ АЛЮМИНИЯ В АТМОСФЕРЕ ПАРОВ ВОДЫ

В. В. Михо, В. Я. Колебошин, Л. Н. Семенюк

Одесский госуниверситет им. И. И. Мечникова

Приведены результаты изучения механизма возникновения ЭДС в электрохимически полученных пленках оксида алюминия. Обнаружено влияние концентрации паров воды в окружающей атмосфере на величину и знак ЭДС. Методом тока Холла определены концентрация и подвижность электронов в пленках оксида алюминия. Показано, что распределение концентрации электронов по толщине оксидной пленки, в основном, определяется распределением концентрации электронов, связанных на ловушках. Предполагается, что образование пространственного заряда происходит в результате диссоциации молекул воды на каталитически активных центрах микропор окисла, диффузии образующихся при этом зарядов вглубь окисла и захвата их ловушками. Предложена модель образования заряда в окисных пленках алюминия.

В работах [1-3] было установлено, что если структуру $Al-Al_2O_3-SnO_2$ поместить в атмосферу, содержащую пары воды, то между электродами из Al и SnO_2 возникает разность потенциалов. Величина этой разности потенциалов зависит от технологии приготовления окисной пленки, получаемой электрохимическим окислением алюминиевой фольги, а также от концентрации паров воды и температуры. Возникновение разности потенциалов объяснялось следующим образом. В результате адсорбции молекул воды и их последующей диссоциации на каталитически активных центрах поверхности микропор окисла в исследуемой структуре вблизи электрода из SnO_2 возникают ионы H^+ и OH^- . Благодаря различию их коэффициентов диффузии алюминиевый электрод должен заряжаться положительно, а SnO_2 — отрицательно. Однако наши дальнейшие исследования показали, что наряду с такой полярностью электродов наблюдается и противоположная, при которой алюминиевый электрод приобретает отрицательный потенциал относительно электрода из SnO_2 , что не может быть объяснено на основании ранее приведенных представлений. Кроме того, нами было установлено, что величина разности потенциалов может достигать значений 0,4-0,7 В. Ранее предполагалось, что величина разности потенциалов определяется диффузией свободных носителей тока и не учитывалась возможность захвата их ловушками. Она рассматривалась [4] из условия равенства нулю в стационарном случае суммы диффузионного cD — и дрей-

фового $e\mu \nabla \chi$. Етоков в окисной пленке. Отсюда имеем:

$$U = I Ed \nabla \chi = kT/eMnJn, \quad (1)$$

где n и p — концентрации свободных носителей тока вблизи электродов из SnO_2 и алюминия, D и μ —

их коэффициент диффузии и подвижность в окисной пленке, соответственно. Однако выражение (1) не объясняет получаемую на опыте величину разности потенциалов. Действительно, для достижения разности потенциалов 0,4-0,7 В необходимо, чтобы концентрация носителей тока n и p отличались на 7-12 порядков, что, очевидно, невозможно в исследуемых тонких пленках ($\sim 10^{-6}$ м). Представляло интерес выяснить механизм возникновения ЭДС, объясняющий наблюдаемые значения разности потенциалов, а также установить, чем обусловлено появление различной полярности алюминиевого электрода.

Измерения проводились с электрохимически полученными в водном растворе щавелевой кислоты окисными пленками алюминия. Напряжение формовки составляло 30-70 В, время формовки — 20-40 минут, что позволяло получать пленки различной толщины. Толщина пленки определялась из вольтамперных измерений, проведенных на частоте 5-10⁴ Гц. Величина толщины пленки d варьировала в зависимости от длительности формовки окисной пленки и напряжения, при котором она проводилась, в интервале 0,3н-5мкм. Одним из электродов к пленке служила алюминиевая фольга. В качестве второго электрода использовались слои SnO_2 , нанесенные на окисную пленку методом пиролиза $SnCl_4$, площадью 1 см². Пленки SnO_2 достаточно пористые и не препятствуют парам воды из окружающей атмосферы проникать к поверхности микропор пленки окисла алюминия. Значение ЭДС определялось с помощью вольт-электрометра В7-30.

Как показали измерения, знак и величина возникающей разности потенциалов зависят от концентрации паров воды в окружающей атмосфере. При

относительно малых концентрациях паров воды (относительная влажность меньше 40%) алюминиевый электрод приобретает положительный потенциал относительно электрода из SnO_2 , а при повышении концентрации паров воды (относительная влажность больше 40%) алюминиевый электрод приобретает отрицательный потенциал (рис. 1). Такое поведение обусловлено, очевидно, тем, что при относительно малых концентрациях паров воды молекулы ее образуют на поверхности микропор окисла алюминия вблизи электрода из SnO_2 протондонорные центры, легко отдающие протоны [5]. При больших концентрациях паров воды ее молекулы на поверхности микропор окисной пленки алюминия образуют донорные центры [6]. Поэтому при малых концентрациях паров воды степень заполнения микропор окисла молекулами воды мала, и знак ЭДС обусловлен диффузией к алюминиевому электроду протонов, в результате чего этот электрод приобретает положительный потенциал. В дальнейшем с увеличением степени заполнения поверхности водой знак ЭДС определяется диффузией электронов к алюминиевому электроду, в результате чего происходит изменение знака ЭДС и он приобретает отрицательный потенциал, (рис. 1, кривая 1). Обработка окисных пленок 4% раствором плавиковой кислоты, способствующая, как известно из литературы [5], увеличению концентрации протондонорных центров на поверхности окисла, приводит к тому, что смена полярности электродов происходит при более высоких концентрациях паров воды (рис.1, кривая 3). Обработка же поверхности пленок в 4% растворе ацетата натрия, в результате которой происходит отравление каталитически активных центров и прекращение диссоциации молекул воды по протондонорному механизму, приводит к тому, что смена

знака полярности электродов происходит при более низких концентрациях паров воды (рис. 1, кривая 2).

Как уже отмечалось, в работах [1-3] не учитывалась возможность образования пространственного заряда в окисной пленке в результате захвата ловушками носителей тока. Рассмотрим распределение потенциала по толщине окисной пленки с учетом этого фактора. С этой целью по току разряда исследуемой окисной пленки определялась величина заряда в ней. При известных значениях размеров образца и величине заряда концентрация электронов, локализованных на ловушках, оказалась порядка $i_0 \sim 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

В результате процессов адсорбции и диссоциации молекул воды на поверхности окисной пленки вблизи электрода из SnO_2 образуются неравновесные носители заряда одного знака, например, электроны. Диффундируя от контакта из SnO_2 , электроны попадают на расположенные в объеме окисной пленки ловушки и, накапливаясь на них, образуют отрицательный пространственный заряд. В дрейфовом токе принимают участие только свободные электроны. Концентрация этих электронов определялась из измерений тока Холла, выполненных по методике [7,8], позволяющей проводить измерения на высокоомных материалах.

Ток Холла может быть измерен, если расщепить один из токовых электродов и между его половинами включить токоизмерительный прибор. Очевидно, что измеряемый при этом ток равен половине холловского тока. Основное требование, предъявляемое для измерения тока Холла, заключается в том, что один из токовых контактов выполняется в виде двух равных половин, разделенных узким зазором.

Для измерений тока Холла формовка образцов проводилась при плотности тока 100 мА и напряжении 80 В в течение 5-7 часов. С помощью нанесения специальной маски создавались пленки определенной конфигурации с расщепленным алюминиевым токовым контактом. Сплошным токовым электродом служил слой SnO_2 . Омичность контактов проверялась по вольтамперным характеристикам. Длина образца a и его ширина b , соответственно, составляли 0,1 мм и 25 мм. Сопротивление пленок было 10^7-10^8 Ом. Для измерений применялась мостовая схема, в которой плечами моста являются сопротивления двух частей образца, созданные расщеплением токовых электродов, и два переменных высокоомных резистора. Измерения тока Холла проводились при напряженности магнитного поля 1 Тл. При приложении напряжения 300 В ток через образец при комнатной температуре составил 510^{-6} А, а ток Холла — $6 \cdot 10^{-6}$ А. По определенным таким образом величинам и размерам образца по соотношению, приведенному в [7]

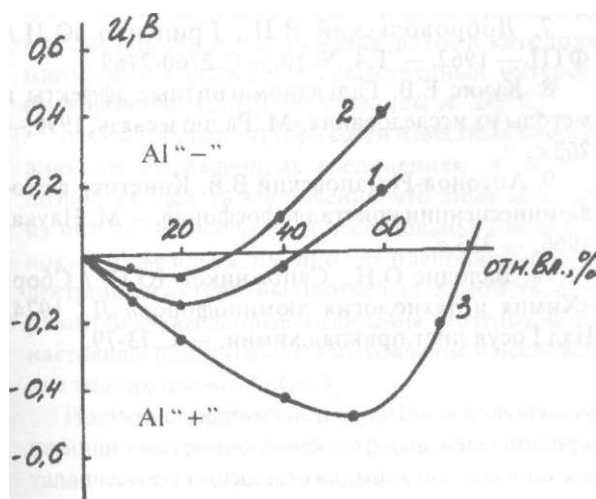


Рис. 1. Зависимость ЭДС окисных чисток алюминия от концентрации паров воды: 1 — необработанные образцы. 2 — после обработки в ацетате натрия, 3 — после обработки в плавиковой кислоте.

$$L = u \text{ м л Я} \quad (2)$$

где u — холловская подвижность носителей тока, l — составляющая тока, связанная с приложением к образцу напряжения. l — ток Холла,

оценена величина подвижности, которая составила $310^{-3} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. С учетом величины подвижности, напряженности электрического поля в пленке и плотности тока в ней определена концентрация электронов, которая при комнатной температуре составила 10^{13} м^{-3} .

Таким образом видно, что концентрация свободных электронов в окисной пленке алюминия очень мала по сравнению с концентрацией электронов, связанных на ловушках, поэтому стационарное распределение концентрации электронов по толщине окисной пленки, в основном, определяется распределением концентрации электронов, связанных на ловушках. В первом приближении это распределение может быть описано выражением:

$$n(x) = n_0 \exp(-x/L) \quad (3)$$

где L — величина, имеющая смысл диффузионной длины и определяемая распределением концентрации ловушек по толщине образца, коэффициентом диффузии электронов в окисной пленке и параметрами ловушек, n_0 — концентрация электронов вблизи электрода из SnO_2 , если начало отсчета поместить у этого электрода в месте локализации положительного пространственного заряда. Тогда с учетом (3) уравнение Пуассона примет вид:

$$\frac{d^2U}{dx^2} = (e n_0 / \epsilon_0) \exp(-x/L) \quad (4)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость окисной пленки, ϵ_0 — электрическая постоянная, U — потенциал в точке x . Очевидно, что напряженность электрического поля вблизи алюминиевого электрода намного меньше, чем у электрода из SnO_2 , и поэтому будем считать $E = 0$ при $x = d$, где d — толщина пленки. Аналогично, потенциал в точке $x = 0$ также равен нулю: $U = 0$. Решение уравнения (4) с учетом этих граничных условий приводит к следующему выражению для потенциала в точке $x = 0$:

$$U_0 = [e B^2 n_0 / e_0] [1 - \exp(-rf/L)] - (e L d n_0 / \epsilon_0) \exp(-rf/L) \quad (5)$$

Значение диффузионной длины L определялось по формуле справедливой при учете неравенства $\tau \gg \tau_0$, где τ_0 и τ — среднее время пребывания электрона в свободном и связанном состоянии, соответственно [9]. Коэффициент диффузии D электронов определялся по значению величины

подвижности, оцененной из измерений эффекта Холла.

Величина τ оценивалась по значениям частотного фактора и глубине залегания ловушек, полученных из кривых термовысвечивания [10], и составила 10^{-4} с. Значение L оказалось $\sim 10^{-6}$ м.

Оцененная по выражению (5) с учетом полученных значений n_0 , d , L величина ЭДС может достигать экспериментально наблюдаемых значений, близких к 5 В. Это свидетельствует в пользу приведенного механизма возникновения ЭДС в окисных пленках алюминия.

Отметим, что возбуждение рассматриваемых структур ультрафиолетовым светом, ускоряющим, как известно [6], процесс диссоциации молекул воды на поверхности микропор окисла, приводит к увеличению концентрации электронов и, соответственно, возрастанию ЭДС.

Литература

1. Михо В.В., Колебошин В.Я. // Электрохимия. — 1980, — Т.16, № 12, — С. 1841-1843.
2. Михо В.В., Колебошин В.Я. // Журн. физ. химии. — 1982. — Т.56, № 2. — С. 472-474.
3. Михо В.В., Колебошин В.Я. Источник постоянного тока и способ его получения / А.с. 1241952 СССР, 1986.
4. Колебошин В.Я. «Электронные и ионные процессы в окисных пленках алюминия и тантала при их взаимодействии с парами воды» Автореф. канд. дис. ... физ.-мат. наук. — Одесса, 1987.
5. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. — М.: Наука, 1979, — 234 с.
6. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. — М.: Наука, 1987, — 431 с.
7. Добровольский В.Н., Гриценко Ю.И. // ФТП — 1962. — Т.4, № 10, — С.2760-2769.
8. Кучис Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. — М.: Радио и связь, 1990, — 263 с.
9. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. — М.: Наука, 1966, - 323 с.
10. Балодис О.Н., Сапожников Ю.П. / Сбор. «Химия и технология люминофоров» Л., 1974. Изд. Госуд. инст. приклад. химии. — С.73-79.