

УДК 541.13

**ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА
ЭЛЕКТРОННО-НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

А. В. Городыский, В. Г. Двали, Р. Р. Догондзе, Т. А. Марсагишвили

Теория электронно-неадиабатических реакций на металлических электродах [1] может быть обобщена на случай полупроводниковых электродов. При этом выражение (4) работы [1] следует модифицировать следующим образом:

$$i_{ce} = \frac{eN}{S} \int d\theta \frac{\beta}{i\hbar} e^{\beta F_F^{(i)}} Sp \{ e^{-\beta(1-\theta)H_F^{(i)}} L(\epsilon^*) e^{-\beta\theta H^{(f)}} L(\epsilon^*) \} \times \int_{\epsilon_c}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \exp[\beta\theta(\epsilon - \epsilon_F)] n_F(\epsilon), \tag{1}$$

где интегрирование по энергиям электрона проводится от дна зоны проводимости ϵ_c до бесконечности, что соответствует электронной компоненте катодной составляющей тока. Для дырочной компоненты катодного тока в формуле (1) интегрирование следует проводить от $-\infty$ до ϵ_v — потолка валентной зоны. В дальнейшем будем считать, что дебаевская длина экранирования в полупроводнике достаточно велика. Это позволит пренебречь эффектами туннелирования электронов в запрещенной зоне. Под ϵ_c и ϵ_v следует понимать соответствующие значения энергии в области контакта полупроводника с раствором [2].

Для выполнения точного интегрирования по энергиям в формуле (1) необходимо задать вид функции $\rho(\epsilon)$. Однако в дальнейшем примем, что $\rho(\epsilon)$ является достаточно медленной функцией ϵ и проведем интегрирование приближенно, вынеся $\rho(\epsilon)$ в точке ϵ^* , которая определяется из уравнения

$$1 - n_F = \theta + kT \frac{d \ln \rho}{d\epsilon}. \tag{2}$$

Если $\rho(\epsilon)$ стремится к нулю при $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$ по степенному закону, то есть $\rho \sim (\epsilon - \epsilon_0)^\nu$, то уравнение (2) можно решить приближенно, используя соотношение $\epsilon_c - \epsilon_F \gg kT$:

$$\epsilon^* = \epsilon_c + \frac{\nu kT}{1 - \theta}. \tag{3}$$

В частности, если $\nu = 1/2$, как это имеет место в модели квазисвободных электронов, получим

$$\epsilon^* = \epsilon_c + \frac{kT}{2(1 - \theta)}. \tag{4}$$

Вынеся $\rho(\epsilon)$ в точке ϵ^* за знак интеграла, выражение для i_{ce} запишем в таком виде:

$$i_{ce} = \frac{eN}{S} \int d\theta \rho(\epsilon^*) \frac{\beta}{i\hbar} e^{\beta F_F^{(i)}} Sp \{ e^{-\beta(1-\theta)H_F^{(i)}} L(\epsilon^*) e^{-\beta\theta H^{(f)}} L(\epsilon^*) \} \times \int_{\epsilon_c}^{\infty} d\epsilon \exp[\beta\theta(\epsilon - \epsilon_F)] n_F(\epsilon). \tag{5}$$

Оценим интеграл по ϵ , предположив, что $\epsilon_c - \epsilon_F \gg kT$. В этом случае фермиевскую функцию распределения можно аппроксимировать экспонентой $n_F(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon - \epsilon_F)}$. В результате интегрирования по ϵ получим выражение для тока:

$$i_{ce} = \frac{eN}{S\beta} \int d\theta \rho(\epsilon^*) e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)(1-\theta)} \frac{\beta e^{\beta F_c^{(i)}}}{i\hbar} \times \\ \times Sp \{ e^{-\beta(1-\theta)H_c^{(i)}} L(\epsilon^*) e^{-\beta\theta H^{(l)}} L(\epsilon^*) \} \frac{1}{1-\theta}. \quad (6)$$

Сравнивая эту формулу с аналогичной для металлического электрода [1], видим, что между ними имеются некоторые различия. Поскольку для полупроводникового электрода основной вклад в ток дают электроны вблизи дна зоны проводимости с энергией ϵ_c , то в формуле (6) по сравнению с формулой (6) работы [1] фигурирует гамильтониан $H_c^{(i)}$ и свободная энергия $F_c^{(i)}$ вместо $H_F^{(i)}$ и $F_F^{(i)}$. Кроме того, возник множитель $e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)} \approx n(\epsilon_c)$, связанный с уменьшением концентрации электронов проводимости вблизи контакта. И наконец вместо $\sin(\pi\theta)$ в формуле (6) фигурирует $\pi(1-\theta)$. Это связано с тем, что для полупроводникового электрода перевальная точка θ^* близка к 1.

На основании приведенной аналогии нетрудно написать окончательное выражение для электронной компоненты катодного тока:

$$i_c = \int dx d\psi C_0(x, \psi) \sqrt{\frac{2\pi}{|\varphi''(\theta)|}} \frac{e\rho^* |L^*(x, \psi)|^2}{\hbar [1 - \theta^*(e\eta)]} n(\epsilon_c) \exp\{-\beta\theta^*(e\eta) \times \\ \times [e\eta + \Delta F^{(m)}(x, \psi + \Delta J_{c0}) - \psi^{(m)}(x, \psi, \theta^*(e\eta)) - \psi^{(v)}(\theta^*(e\eta))]\}, \quad (7)$$

где

$$\varphi(\theta) = \ln(1 - \theta) + \psi^{(m)}(\theta) + \psi^{(v)}(\theta), \quad (8)$$

а перевальная точка θ^* определяется из уравнения

$$-\frac{1}{1-\theta} + \beta[\Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{c0} + e\eta] + \frac{d\psi^{(m)}(\theta)}{d\theta} + \frac{d\psi^{(v)}(\theta)}{d\theta} = 0. \quad (9)$$

Дальнейший анализ выражения для катодной ветви поляризационной кривой связан с конкретизацией микроструктуры плотного слоя.

1. Теория элементарного акта электронно-адиабатических электрохимических процессов на металлических электродах / А. В. Городынский, В. Г. Двали, Р. Р. Догондзе, Г. А. Марсагишвили. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 8, с. 836—838.
2. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Электрохимия. — М.: ВИНТИ, 1969. — 150 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 06.08.82

УДК 531.138

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ ОБРАТИМЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС В УСЛОВИЯХ ПОЛЯРОГРАФИИ

О. И. Бойко, Р. В. Чернов

Одним из важных факторов, влияющих на электроосаждение поливалентных металлов является образование соединений промежуточной валентности. В зависимости от термодинамической устойчивости или скорости распада промежуточных форм их образование может приво-