

Elektrochemische Prozesse an Halbleitern*

Von H. GERISCHER

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München (BRD)

Summary

Electrochemical reactions at semiconductors are a great deal different from those at metals. In the case of a metal, the rate of an electrochemical process is controlled by the high electric field (in the order of 10^7 volt cm^{-1}) on the surface. On semiconductors, however, the rate is mainly controlled by the concentration of electronic charge carriers in the surface. Therefore, the type of majority carriers in the semiconductor (electrons or holes) can influence the reaction rate to a very large extent.

In many systems investigated so far the presence of holes has been found necessary for anodic dissolution (oxidation) processes. Some details of the anodic oxidation mechanism are discussed for Germanium and a review on other semiconductors with increasing band gaps is given for the same process. In all cases where holes cannot be generated thermally anodic oxidation of the semiconductor requires either illumination where holes are generated by absorption of light, or very high electric fields in the semiconductor surface where holes can be generated by internal field emission.

The role of holes for the anodic oxidation of a semiconductor crystal can be explained in general terms as an effect of bond weakening in the presence of holes. If one of the two electrons in a bonding orbital between two neighboring atoms has been excited to an antibonding orbital, the resulting electronic defect in a crystal surface represents a place where an oxidizing reaction can start much easier than at an intact bond. Thus, in the presence of a hole, the reaction can start from a higher energy state which reduces the activation energy.

A specific classification of the electrons involved is possible for redox reactions, where the semiconductor only exchanges electrons with a redox couple in solution. Electrons can come from or be incorporated into the conduction or the valence band. The latter case can better be described as an exchange of holes, since the electron leaving an energy state in the valence band leaves a hole behind and vice versa, an electron can only enter the valence band if a hole is available.

It is described in what way this distinction can be realized experimentally by various techniques and some results are reported. It has been found that normally only either exchange of conduction electrons or of holes occurs, depending on the redox system and the type of semiconductor.

Under the assumption that the electron exchange in such redox processes, since it is a radiationless transition, has its greatest probability for electronic energy states of equal energies, a model can be derived which gives a good understanding for kinetic correlations.

This model further allows to predict whether a redox couple should interact preferentially with the conduction or the valence band.

Einführung

Die Halbleiter haben sich in den letzten zehn bis zwanzig Jahren als besonders aufschlußreich für das Verständnis des Ablaufs von Reaktionen an Festkörpern erwiesen. Das gilt vor allem für das Studium des Einflusses, den die Bindung der Elektronen im Festkörper auf den Reaktionsablauf ausübt. Am bekanntesten und am häufigsten untersucht ist die Frage bei der heterogenen Katalyse, wo man die Korrelationen zwischen Bindungszustand der Elektronen und Reaktionsgeschwindigkeit oder auch Reaktionsmechanismus sehr eingehend diskutiert hat. Dort wurde der Ausdruck «elektronischer Faktor» für den Einfluß der Elektronenbindung auf die Reaktionsgeschwindigkeit geprägt. Bei den elektrochemischen Reaktionen ist diese Fragestellung erst später aufgegriffen worden, obwohl halbleitende Materialien, wie z. B. Oxide, schon sehr lange als Elektroden in galvanischen Zellen verwendet worden sind. Diese Halbleiterelektroden lagen jedoch nicht in einkristalliner Form vor, und ihre Halbleitereigenschaften waren sehr schlecht definiert. Deshalb hat erst die Verwendung der höchstgereinigten und wohldefinierten Halbleiterkristalle, wie sie in neuerer Zeit für physikalische Zwecke gezüchtet wurden, es ermöglicht, diese Halbleitereigenschaften zu dem charakteristischen Gegenstand auch elektrochemischer Untersuchungen zu machen.

Die erste Veröffentlichung, in der dieser Weg aufgewiesen wurde, behandelte das elektrochemische Verhalten des Germaniums in wäßriger Elektrolytlösung. Von BRATTAIN und GARRETT¹ wurden Germanium-Elektroden verschiedener Dotierung als Elektroden verwendet. Dabei zeigte sich, daß die Dotierung den Verlauf der Stromspannungskurven entscheidend verändern kann. BRATTAIN und GARRETT erkannten bereits aufgrund von Analogien zu dem Verhalten von Transistoren oder Dioden, daß diese Unterschiede in den Stromspannungskurven die Mitwirkung der elektronischen Ladungsträger des Halbleiters an den Phasengrenzreaktionen anzeigten, und sie konnten aufgrund dieser Annahme ihre Ergebnisse theoretisch verständlich machen.

* Nach einem Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft in Bern am 17. Juni 1966.

¹ W. H. BRATTAIN und C. G. B. GARRETT, *Bell System Techn. J.* 34 (1955) 129.

In der Folgezeit sind sehr viele weitere Halbleiter nach den gleichen Aspekten untersucht worden²⁻⁶. Dabei zeigte sich immer wieder, daß die Elektronen des Halbleiters je nach ihren energetischen Eigenschaften sehr unterschiedliche Reaktionen auslösen können und daß die genaue Analyse solcher Prozesse zu einem wesentlich vertieften Verständnis des Ablaufs von Oberflächenreaktionen zu führen vermag.

Die Erfolge solcher elektrochemischer Untersuchungen sind weit über das hinausgegangen, was man heute über die katalytischen Einflüsse des elektronischen Faktors weiß. Das ist nicht überraschend, wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei einer elektrochemischen Oberflächenreaktion der Bindungszustand der Elektronen im Festkörper eine weit bedeutsamere Rolle spielen muß als bei der heterogenen Katalyse. Denn bei der elektrochemischen Reaktion ist das Elektron direkt an der Reaktion als Reaktionspartner beteiligt, während bei der heterogenen Katalyse die Elektronen des Festkörpers nur auf die Bindung oder Bildung der intermediär entstehenden Reaktionsprodukte einwirken können und bei deren Zerfall oder weiterem Abreagieren wieder an den Festkörper abgegeben werden.

Im folgenden sollen zwei Arten von elektrochemischen Prozessen diskutiert werden, die sich darin unterscheiden, daß einmal der Halbleiterkristall selbst in die Reaktion einbezogen wird und sein Kristallgitter einen Abbau erfährt, während bei der zweiten Gruppe der Halbleiter nur als Donator oder Akzeptor für Elektronen fungiert. Bei der ersten Gruppe wollen wir ausschließlich die anodische Zersetzung der Halbleiter diskutieren, bei der zweiten Gruppe handelt es sich um den Ablauf von Redoxreaktionen an Halbleiterelektroden. Über diese beiden Gruppen liegt heute ein so reichhaltiges Erfahrungsmaterial vor, daß man ihre Kinetik recht gut verstehen kann. Bevor jedoch diese Reaktionen einzeln diskutiert werden sollen, mögen ganz kurz die elementaren Grundbegriffe in der Beschreibung von Halbleitern und ihren elektronischen Eigenschaften in Erinnerung gerufen werden.

Halbleitereigenschaften

Die typischen Halbleiter, die wir im folgenden betrachten, sind die Elemente der IV. Gruppe oder die Verbindung zwischen Elementen der III. und V. bzw. II. und VI. Gruppe des periodischen Systems. Diese Halbleiter haben in ihren stabilsten Kristallgittern eine tetraedrische Konfiguration. Die Bindung zwischen den

nächsten Nachbarn ist dabei ganz oder überwiegend kovalenter Natur. Während bei einer Bindung zwischen zwei Nachbaratomen aus zwei Elektronenfunktionen der Atome, die zu neuen Molekülorbitalen führen, jeweils ein bindender und ein nichtbindender Zustand entsteht, denen charakteristische Energiewerte zugehören, spalten in einem Kristall diese Energiezustände infolge der über das ganze Gitter hinweglaufenden Wechselwirkung zu einem sogenannten Energieband auf. Infolge der Interferenz der Elektronenmateriewellen mit den Kristallgitteratomen bleiben jedoch bestimmte Energiebereiche ausgespart. In einem Halbleiter entsteht auf diese Weise die charakteristische Energielücke, in der keine erlaubten Quantenzustände für Kristallelektronen vorkommen. Die Energiezustände der bindenden Elektronen bilden das tieferliegende sogenannte Valenzband, die Energiezustände der nichtbindenden Orbitale das höherliegende sogenannte Leitungsband^{7,8,9}.

Alle Quantenzustände des Valenzbandes sind bei sehr tiefen Temperaturen völlig mit Elektronen besetzt, das Leitungsband dagegen ist völlig entleert. Da vollbesetzte Bänder ebensowenig zur elektrischen Leitung wie leere beitragen können, sind diese Stoffe bei tiefen Temperaturen Isolatoren. Bei höheren Temperaturen werden Elektronen durch Übernahme thermischer Energie aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Auf diese Weise entsteht die sogenannte Eigenleitung, die dadurch charakterisiert ist, daß ebensoviele Energiezustände im Leitungsband mit Elektronen besetzt sind, wie Quantenzustände im Valenzband freigeworden sind. Auch die unbesetzten Energiezustände im Valenzband tragen zur Leitfähigkeit bei, da eine solche Elektronendefektstelle an einem Gitteratom unter der Wirkung eines äußeren Feldes an andere Gitterplätze wandern kann. Dieser Prozeß entspricht damit dem Transport einer positiven Ladung durch das Gitter. Es hat sich gezeigt, daß man alle diese Transportprozesse so be-

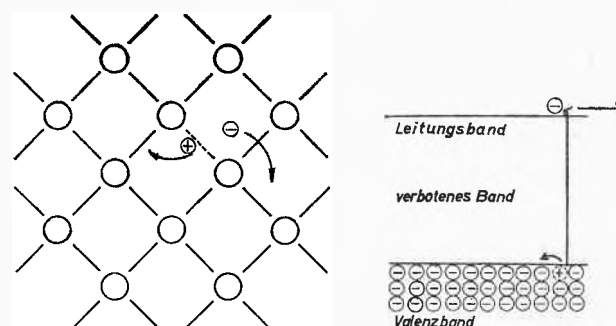


Abb. 1. Elektronen- und Defektelektronenleitung im Modell der Gitterbindungen und der Elektronenbänder

² M. GREEN, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 2, Butterworth, London 1959, S. 343.

³ J. F. DEWALD, in N. B. HANNAY (ed.), *Semiconductors*, ACS-Monograph No. 140, Reinhold, New York 1959, S. 727.

⁴ H. GERISCHER, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 1, Interscience, New York/London 1961, S. 139.

⁵ P. J. HOLMES (ed.), *The Electrochemistry of Semiconductors*, Academic Press, London/New York 1962.

⁶ V. A. MYAMLIN und YU. V. PLESKOV, *Russ. Chem. Rev.* 32 (1963) 207.

⁷ W. SHOCKLEY, *Electrons and Holes in Semiconductors*, Van Nostrand, New York 1950.

⁸ E. SPENKE, *Elektronische Halbleiter*, 2. Auflage, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1965.

⁹ A. F. JOFFÉ, *Physik der Halbleiter*, Akademie-Verlag, Berlin 1958.

schreiben kann, als ob sich ein positiv geladenes Teilchen mit einer Masse in der Größenordnung der Elektronenmasse durch das Gitter bewegt. Dafür wurde der Begriff «Defektelektronen» eingeführt. In Abb. 1 ist diese Art des Leitungsprozesses im Modell der Gitterbindungen und im Modell der Elektronenbänder veranschaulicht.

Zwischen der Konzentration der Elektronen n und der Defektelektronen p besteht eine thermodynamische Beziehung von der Art des Massenwirkungsgesetzes. Diese Beziehung lautet:

$$(1) \quad n \cdot p = N_c \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = n_0^2.$$

Darin bedeuten N_c und N_v die sogenannte effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband, ΔE die Breite der Energielücke zwischen den Bändern und n_0 ist die Trägerkonzentration für den Eigenleiter (ohne jede Dotierung) bei der betreffenden Temperatur. n_0 wächst mit der Temperatur exponentiell, wie man an Gl. (1) sieht. Gl. (1) charakterisiert eine Kristalleigenschaft und bleibt gültig, solange der Kristall seine Gittereigenschaften nicht ändert.

Die große Bedeutung der Halbleiter resultiert aus der Möglichkeit, den Leitungscharakter durch Dotierung in weitem Ausmaß verändern zu können. Substitution von Kristallatomen durch Fremdatome mit einer größeren Zahl von Elektronen, als zur Besetzung der bindenden Zustände benötigt werden, bewirkt eine n -Leitung. Substitution von Gitteratomen durch Fremdatome mit einer geringeren Elektronenzahl führt zu einer p -Leitung. Da die obengenannte Massenwirkungsbeziehung auch für dotierte Kristalle gültig bleibt, solange keine Änderung in der Gitterstruktur durch die Dotierung bewirkt wird, kann man auf diese Weise einen sehr großen Überschuss einer der beiden Ladungsträger erzielen und dadurch eine praktisch reine n - oder p -Leitung erzeugen.

Halbleiter als Elektroden

Was geschieht nun, wenn man Halbleiter als Elektroden einer galvanischen Zelle benutzt? In einer solchen Zelle werden elektrochemische Reaktionen dadurch ausgelöst, daß man eine Spannung anlegt und damit den Elektroden der galvanischen Zelle einen Ladungsüberschuß zuführt, der sie gegenüber dem Elektrolyten entsprechend auflädt. Bei einer Metallelektrode, in der die Konzentration von beweglichen Ladungsträgern sehr groß ist, sammeln sich diese Überschussladungen innerhalb eines sehr kleinen Bereiches an der Phasengrenze an, der nur wenige Å umfaßt. Das gleiche gilt für konzentrierte Elektrolytlösungen, so daß sich an einer Metallelektrode die Gegenladungen wie in einem Plattenkondensator mit sehr geringem Ladungsabstand gegenüberstehen. Auf diese Weise entstehen in der Oberfläche Feldstärken von extremer Größe (10^7 V/cm und höher). Diese Feldstärken ändern sich mit der Aufladung

sehr stark, und diese extrem hohen Felder in der Phasengrenze sind es, welche die Geschwindigkeit des Ladungsdurchgangs an einer Metallelektrode steuern.

Bei einer Halbleiterelektrode ist die Situation normalerweise anders. Infolge der sehr viel kleineren Konzentration an beweglichen Ladungsträgern im Innern des Halbleiters bleibt jede Überschussladung diffus in einem Raum unterhalb der Oberfläche verteilt. Das ist eine unmittelbare Konsequenz des Poissonschen Gesetzes für den Zusammenhang zwischen elektrostatischem Potential und Ladungsdichte in einem Halbleiter²⁻⁶. Die Raumladungsrandschichten in solchen Halbleitern erstrecken sich je nach Trägerkonzentration über eine Tiefe von 10^{-6} bis 10^{-3} cm oder noch tiefer bei entsprechend geringen Trägerkonzentrationen. Die Folge für den Verlauf des elektrischen Potentials an einer Elektrode ist die, daß die Potentialdifferenz in der Größenordnung bis zu 1 oder 2 V, die an einer Metallelektrode über wenige Å hinweg fällt, sich nunmehr über eine Distanz erstreckt, die hundert- bis tausendmal größer ist. Dementsprechend betragen die von den Überschussladungen bewirkten Feldstärken in der Oberfläche nur noch einen Bruchteil der Werte, die wir vorhin für die Metallelektrode als normal bezeichnet hatten. Feldstärken in der Größenordnung von 10^4 bis 10^5 V/cm vermögen jedoch die Aktivierungsenergien der Entladungsprozesse unmittelbar an der Phasengrenze kaum mehr zu beeinflussen.

Wenn man an Halbleiterelektroden trotzdem noch einen großen Einfluß des Aufladungszustandes auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, so muß dies einen anderen Grund haben. Es ist die Konzentration der

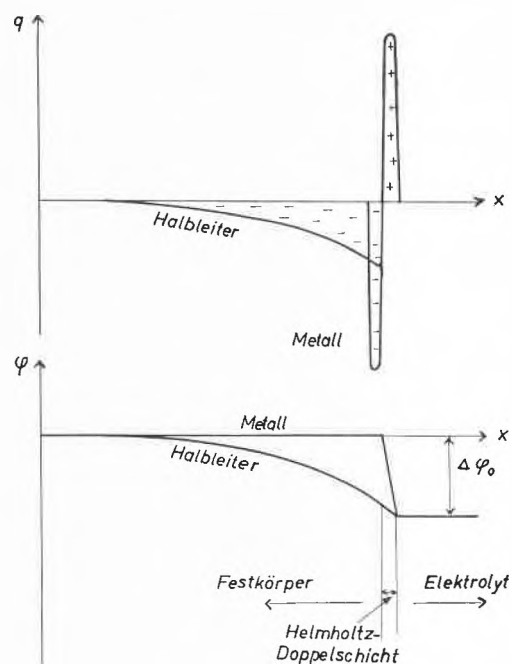


Abb. 2. Ladungsverteilung q und Potentialverlauf φ an der Phasengrenze: Metall-Elektrolyt und Halbleiter-Elektrolyt

Ladungsträger in der Oberfläche, welche die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen mitbestimmt, sofern diese Ladungsträger direkt an der Reaktion teilnehmen. Bei der Aufladung einer Halbleiterelektrode können sich die Konzentrationen dieser Ladungsträger in der Oberfläche um viele Größenordnungen ändern, weil die Ausgangskonzentration im Innern so klein ist. Das ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber einer Metallelektrode, wo die relative Konzentrationsänderung vernachlässigbar bleibt, weil bereits ohne Aufladung sehr viele bewegliche Elektronen vorhanden sind.

In Abb. 2 ist die Ladungsverteilung an der Phasengrenze eines Halbleiters und der dazugehörige Potentialverlauf gegenübergestellt der Ladungsverteilung und dem Potentialverlauf an einem Metall.

Zusammenfassend sei festgehalten, daß sich an einer Halbleiteroberfläche mit der angelegten Spannung die Ladungsträgerkonzentrationen in großem Ausmaß ändern. Der quantitative Zusammenhang dafür lautet:

$$(2) \quad c_s = c_i \cdot \exp \left[- \frac{z e_0}{kT} (\varphi_s - \varphi_i) \right].$$

Darin bedeuten: c_s = Konzentration an der Oberfläche,
 c_i = Konzentration im raumladungsfreien Innern,
 z = Ladung des betreffenden Trägers mit entsprechenden Vorzeichen,
 φ_s und φ_i = das elektrische Potential an der Oberfläche bzw. im Innern.

Anodische Auflösung

Germanium

Die typischen und umfassendsten Erfahrungen in bezug auf das Verhalten der Halbleiter bei anodischer Oxydation wurden bei Germanium^{1, 10, 11, 12} gewonnen. Deshalb soll dieses System genauer betrachtet werden.

Wenn man eine Germanium-Elektrode in wäßriger Elektrolytlösung anodisch polarisiert, so löst sich das Germanium unter Bildung von Metagermanat auf. Die Stromspannungskurven von p - und n -leitendem Material unterscheiden sich jedoch in charakteristischer Weise, wie es in Abb. 3 zu sehen ist^{1, 12}. Die Ge-Elektrode zeigt keine reversible Potentialeinstellung. Das Normalpotential läge nach theoretischer Berechnung bei etwa 0 Volt gegen die H_2 -Elektrode beim gleichen pH-Wert¹³. Die Auflösung erfordert also eine gewisse Überspannung. Während jedoch bei den p -leitenden Proben ein sehr steiler, exponentieller Anstieg des Stromes eintritt, findet man in der Stromspannungskurve des n -leitenden Germaniums eine markante Strombegrenzung, obwohl auch beim n -leitenden Germanium ein Stromanstieg beim gleichen Potential wie bei der p -leitenden Probe einsetzt. Die Stromspannungskurve biegt dann aber sehr rasch zu einem Grenzstrom um.

¹⁰ A. UHLIR, *Bell System Techn. J.* 35 (1956) 333.

¹¹ D. R. TURNER, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956) 252.

¹² F. BECK und H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 500.

¹³ J. I. CARASSO und M. N. FAKTOR, in HOLMES (ed.), *Zitat* 5, S. 240.

Dieser Grenzstrom erhöht sich bei Belichtung, wie in Abb. 3 gezeigt ist. Die Stromerhöhung durch Belichtung ist im Grenzstrombereich proportional der Belichtungsintensität. Dieses unterschiedliche Verhalten von p - und n -Germanium sowie der Photoeffekt deuten darauf hin, daß dafür die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters verantwortlich sein müssen. Bereits BRATTAIN und GARRETT erkannten¹, daß für die Auflösung des Germaniums Defektelektronen benötigt werden, die in einer n -leitenden Probe nur in unzureichendem Maße zur Oberfläche gelangen können. Die Nachlieferung der Defektelektronen zur Oberfläche bestimmt demnach die Höhe dieses Grenzstromes. Durch Belichtung kann man zusätzliche Defektelektronen in der n -leitenden Probe erzeugen, weshalb die Auflösungsgeschwindigkeit dann entsprechend ansteigt.

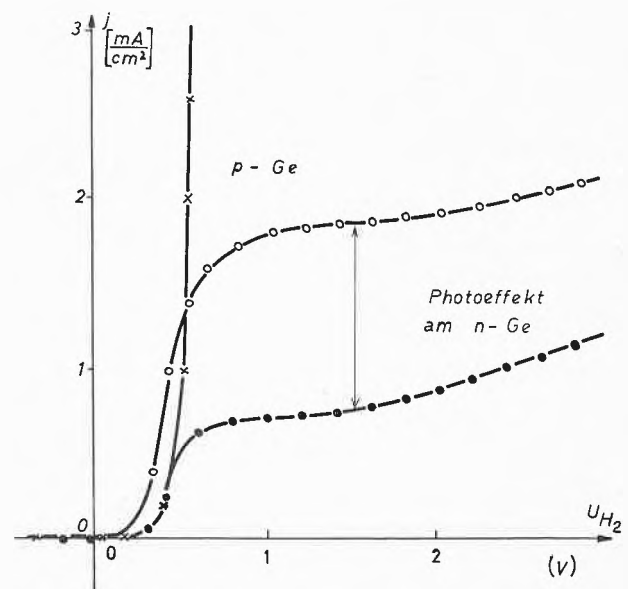


Abb. 3. Anodische Stromspannungskurven an p - und n -Ge in 1-n NaOH. Photoeffekt am n -leitenden Material. Potentialskala gegen H_2 -Elektrode in gleicher Lösung

Die unterschiedlichen Stromspannungskurven für p - und n -leitende Germaniumproben erinnern sehr an die Stromspannungscharakteristiken von p - n -Übergängen, je nachdem ob man diese in Flußrichtung oder in Sperrrichtung polarisiert. In der Tat läßt sich zeigen, daß am n -Germanium unter den Bedingungen der anodischen Polarisation eine Inversionsschicht entsteht^{1, 12, 14}. Man kann nämlich mit Hilfe von Kapazitätsmessungen feststellen, welche Überschußladung die Germanium-Oberfläche unter den Bedingungen der anodischen Polarisation trägt¹⁴. Daraus läßt sich herleiten, welche Ladungsträger an der Oberfläche überwiegen und wie groß deren Konzentration im Gleichgewicht bei einem bestimmten Elektrodenpotential sein müßte.

¹⁴ K. BOHNENKAMP und J. J. ENGELL, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 1184.

Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse für eigenleitende Proben. Für eine solche eigenleitende Ge-Probe ist der Verlauf der Doppelschichtkapazität Halbleiter/Elektrolyt als Funktion der elektrolytischen Polarisierung, d.h. des Aufladungszustandes gegenüber einer willkürlich gewählten Bezugsselektrode, in Abb. 4 aufgezeichnet. Die Theorie ergibt, daß die Kapazität einen parabolischen Verlauf nehmen sollte und das Minimum dieser Kapazitätsparabel gerade dem ladungsfreien Zustand an der Oberfläche entspricht^{14, 2, 4}. Ladungsfreiheit bedeutet aber, daß vom Innern bis zur Oberfläche kein Potentialabfall eintritt, daher ist die Ladungsträgerkonzentration in der Oberfläche dann genau gleich der im Innern.

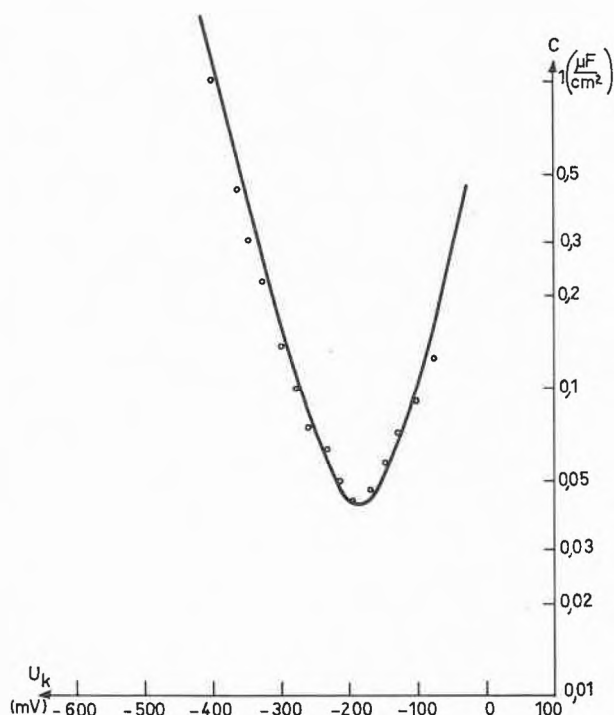


Abb. 4. Vergleich der experimentellen (O) und theoretischen (—) Kapazitäts-Potentialkurven für i-Germanium in Phosphatpufferlösung pH = 5,7

Die genauere Analyse der Verhältnisse lehrt, daß die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche, unabhängig von der Dotierung, durch das angelegte Potential bestimmt ist, solange die Trägerkonzentration an der Oberfläche nicht entartet, d.h. solange in der Oberfläche keine hohen Feldstärken auftreten. Aus dem Vergleich mit der Lage der Stromspannungskurven kann man folgern, daß für eine *n*-leitende Probe unter den Bedingungen der anodischen Auflösung die Oberfläche *p*-leitend sein muß. Das bedeutet demnach, daß unterhalb der Oberfläche eine Inversion der Trägerdichte stattfindet, d.h. ein *n-p*-Übergang existiert. Die Energiebänder werden durch die positive Aufladung des Inneren bzw. der Randschicht derart aufgebogen, daß an der

Oberfläche eine *p*-Leitung eintritt. Das ist in Abb. 5a für eine *n*-leitende Probe skizziert und dem Verlauf der Energiebänder für eine *p*-leitende Elektrode bei gleichem Elektrodenpotential gegenübergestellt. Abb. 5b zeigt den Verlauf der Ladungsträgerkonzentration in dieser Inversionsschicht.

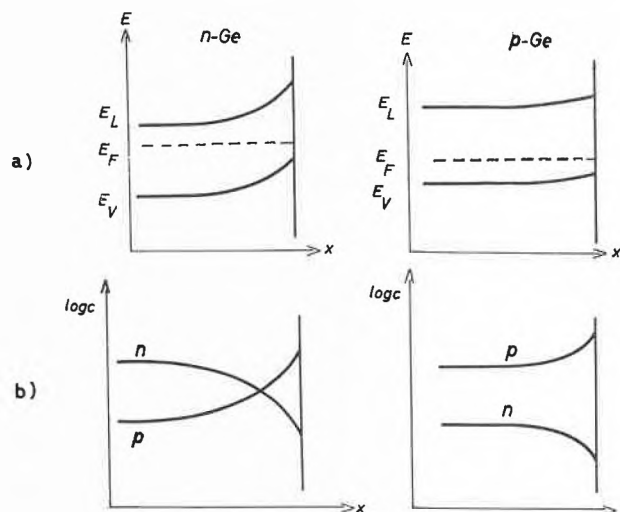


Abb. 5. a) Schematischer Bandverlauf an *n*- und *p*-leitendem Germanium bei anodischer Polarisierung. b) Konzentrationsverteilung der Ladungsträger in der Inversionsschicht beim *n*-Ge und der Anreicherungsschicht beim *p*-Ge (schematisch; logarithmische Skala)

Es ist also unter der Oberfläche des *n*-Leiters ein *p-n*-Übergang entstanden, und man kann jetzt leicht verstehen, warum eine Strombegrenzung auftritt. Diese ist charakteristisch für einen in Sperrichtung gepolten *p-n*-Übergang. In Sperrichtung polen heißt, daß die jeweiligen Majoritäten von der Inversionsebene weggezogen werden; das bedeutet in unserem Falle, daß die Defektelektronen in der Oberflächenreaktion verbraucht werden müssen und die Leitungselektronen infolge der angelegten positiven Spannung in das Innere des Halbleiters abgeleitet werden. Somit ist das Auftreten dieses Grenzstromes ein Beweis für den Verbrauch von Defektelektronen in der Oberflächenreaktion.

Die genauere Analyse der anodischen Auflösung des Germaniums hat ergeben¹², daß man für diesen Prozeß in alkalischer Lösung folgende Bruttoreaktion angeben kann:



In dieser Reaktionsformulierung sind die elektronischen Träger des Halbleiters als Reaktionspartner aufgeführt. Da in der Gesamtreaktion vier Ladungsäquivalente umgesetzt werden, ist der Anteil der Elektronen e^- und Defektelektronen h^+ zunächst noch offen gelassen. Für die quantitative Analyse dieses Anteils der Defektelektronen und Elektronen am Reaktionsumsatz war die Entwicklung spezieller Methoden notwendig, die

ebenfalls schon von BRATTAIN und GARRETT eingeleitet wurde, auf die jedoch in diesem Bericht erst im zweiten Abschnitt eingegangen wird. Hier sei nur das Ergebnis festgehalten, das folgendermaßen lautet:

$$x \approx 2,1 - 2,8.$$

Dagegen ist am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur ein Defektelektron beteiligt, so daß man die Stromspannungskurve des Germaniums deuten kann mit der Annahme, daß die Anlagerung eines Defektelektrons an ein Ge-Atom in einer Halbkristallage an der Oberfläche die Einleitung des Oxydationsprozesses ermöglicht. Wie der Bruttoumsatz zeigt, wird für die nachfolgenden Schritte aber zumindest noch ein weiteres Defektelektron verbraucht. Wieweit die restlichen zwei Ladungsäquivalente durch Elektronen abgeführt werden können, hängt ab von dem Angebot an Defektelektronen¹⁵. Sind sehr viele Defektelektronen verfügbar, so wird ein entsprechend großer Anteil auch dieser Äquivalente noch durch Defektelektronen zugeführt. Falls Defektelektronen an der Oberfläche rar sind, kommt man einem Anteil von nahezu zwei Elektronen am Gesamtprozeß nahe. Eine Erklärung für diese Befunde läßt sich aufgrund statistischer Annahmen geben¹⁵, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann. Zieht man die kristallographischen Bedingungen für die Auflösung des Ge in die Betrachtung ein, so kommt man zu einem Mechanismus der anodischen Auflösung, wie er in Abb. 6 aufgezeichnet ist.

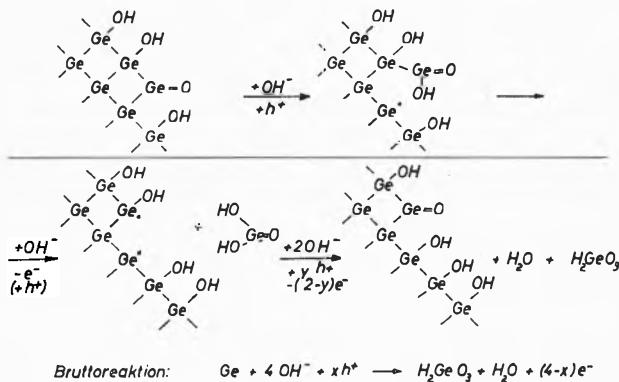


Abb. 6. Mechanismus der anodischen Auflösung von Germanium in alkalischer Lösung

Andere Halbleiter mit mittlerer Bandlücke

Beim Silicium liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Auch hier findet man den charakteristischen Unterschied in den Stromspannungskurven von *n*- und *p*-leitenden Si-Proben¹⁶. Die schlechte Löslichkeit der Reaktionsprodukte verursacht jedoch große Komplika-

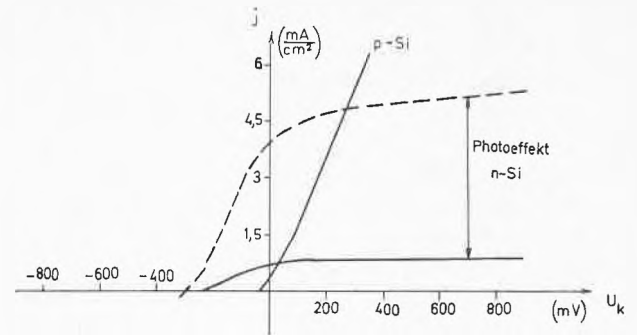


Abb. 7. Anodische Stromspannungskurven an *p*- und *n*-Si in 10-n HF. Photoeffekt am *n*-leitenden Material

tionen in den Stromspannungskurven. Nur in Flußsäure, wo die Reaktionsprodukte gut löslich sind, findet man übersichtliche Verhältnisse, die sehr weitgehend den Befunden beim Ge analog sind. So zeigt Abb. 7 Stromspannungskurven in HF-Lösung. Als charakteristischen Unterschied zum Ge stellt man jedoch fest, daß die Stromausbeute für die anodische Oxydation des Si nur einem Umsatz von zwei Stromäquivalenten pro Mol Si ergibt. Das Si geht also primär zweiwertig in Lösung. Erst anschließend erfolgt eine Disproportionierungsreaktion, wie von TURNER¹⁷ festgestellt wurde, die zum 4-wertigen Si unter gleichzeitiger Rückbildung von elementarem Si führen soll. Man wird vermuten dürfen, daß zunächst $(\text{SiF}_2)_n$ als Polymeres entsteht, das anschließend hydrolysiert wird und dabei Wassermoleküle reduziert oder sich disproportioniert.

Wie MEMMING und SCHWANDT¹⁸ feststellten, tritt bei sehr hohen Spannungen ein Umschlag im Reaktionsverhalten ein, und es entsteht direkt das 4-wertige Si. Einzelheiten über die Folgereaktion sind vorerst noch nicht bekannt. Interessant ist jedoch, daß im Fall des Si beide Ladungsäquivalente in Form von Defektelek-

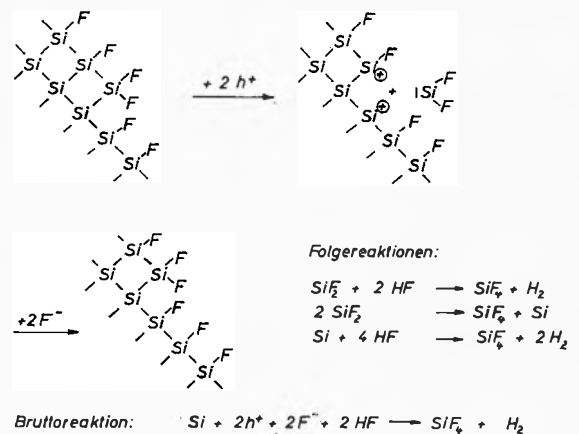


Abb. 8. Mechanismus der anodischen Auflösung von Silicium in HF-Lösung

¹⁵ H. GERISCHER und F. BECK, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) 24 (1960) 129.

¹⁶ J. B. FLYNN, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 715.

¹⁷ D. R. TURNER, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 402.

¹⁸ R. MEMMING und G. SCHWANDT, *Surface Sci.* 4 (1966) 109.

tronen zugeführt werden müssen und daß auch unter den Bedingungen, in denen direkt das 4-wertige Si entsteht, diese vier Ladungsäquivalente als Defekt-elektronen verbraucht werden. Ein Mechanismus für die Auflösung des Si, der sich aufgrund dieser Befunde ergibt, ist in Abb. 8 zusammengestellt.

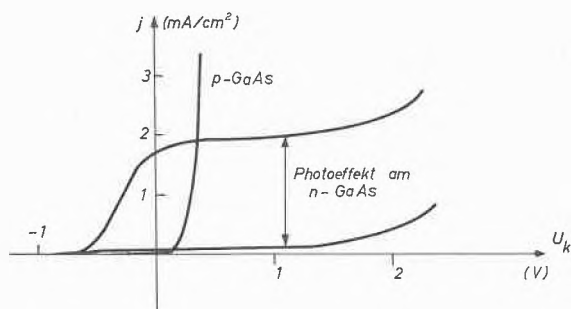


Abb. 9. Anodische Stromspannungskurven an *p*- und *n*-GaAs in 2-*n* H₂SO₄. Photoeffekt am *n*-leitenden Material

Gut untersucht ist ferner das anodische Verhalten des Galliumarsenid^{19, 20, 21}. Auch hier beobachtet man den ausgeprägten Unterschied zwischen *n*- und *p*-leitenden Proben, wie er in Abb. 9 wiedergegeben ist. Die Analyse des Stoffumsatzes ergab, daß in saurer Lösung sowohl Arsen wie Gallium primär 3-wertig in Lösung gehen und daß die für die Auflösung eines Moleküls GaAs benötigten sechs Ladungsäquivalente in diesem Fall fast ausschließlich durch Defekt-elektronen aufgebracht werden müssen. Nur ein verschwindend

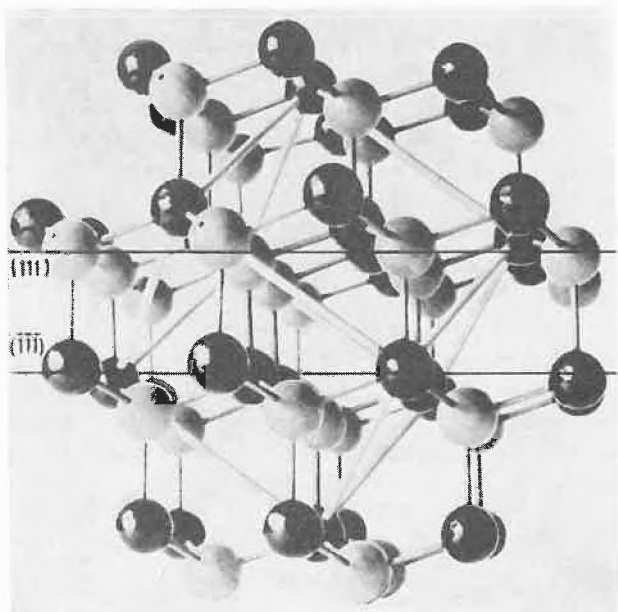


Abb. 10. Gittermodell von GaAs: polare Flächen (111) und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$

¹⁹ H. C. GATOS und M. C. LAVINE, *J. Physic. Chem. Solids* 14 (1960) 169; *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 427.

²⁰ J. W. PLESKOV, *Doklady Akad. Nauk USSR* 143 (1962) 1399.

²¹ H. GERISCHER, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 578.

kleiner Anteil an Elektronen in der Größenordnung von etwa $1/1000$ wird bei dieser Reaktion frei.

Beim GaAs tritt noch ein interessantes strukturelles Problem in der anodischen Auflösung auf, das hier kurz erörtert werden soll. Die Bindung zwischen Ga und As in dem GaAs-Gitter hat einen nicht unerheblichen ionalen Anteil. Dadurch bekommt der Kristall eine polare Achse in der $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Schneidet man einen Kristall senkrecht zu dieser Richtung, so entstehen zwei Flächen mit verschiedener Besetzung, wie das in Abb. 10 gezeigt ist. Die eine Oberfläche sollte nur mit As-Atomen, die andere nur mit Ga-Atomen besetzt sein. In scheinbarem Einklang mit dieser Vorstellung hatte GATOS auch beobachtet^{19, 22}, daß diese beiden Flächen ein sehr unterschiedliches Ätzverhalten zeigen. In bestimmten Ätzlösungen treten ganz verschiedene Ätzfiguren an den beiden inversen Flächen auf, wofür Abb. 11 ein Beispiel gibt.

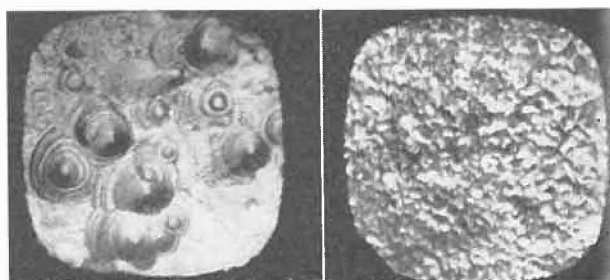


Abb. 11. Mikroskopische Ätzbilder in 160facher Vergrößerung, nach derselben Vorbehandlung der Probe (mit 1-*n* Fe⁺⁺⁺ in konz. HCl bei Zimmertemperatur 5 min geätzt)

a) 111 (Ga)-Flächen

b) $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (As)-Flächen

Trotz dieser unterschiedlichen Ätzstrukturen konnte jedoch in den Stromspannungskurven kein reproduzierbarer Unterschied zwischen diesen beiden Flächen beobachtet werden²¹. Zieht man die kristallographischen Gegebenheiten in die Betrachtung ein und analysiert man den Ablauf der Auflösung solcher $\langle 111 \rangle$ -Schichten über die in der Oberfläche vorhandenen Halbkristallagen genauer, so erkennt man, daß ein so unterschiedliches Verhalten nicht zu erwarten ist. Die Halbkristallage besteht nämlich stets aus einem GaAs-Molekül, und die Auflösung eines Kristalls in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung muß in jedem Falle schichtweise unter abwechselnder Ablösung eines Ga- und As-Atoms erfolgen. Unabhängig von der Orientierung wird daher zunächst eine GaAs-Bindung zur Einleitung dieses Auflösungsprozesses aufgebrochen, wie das in Abb. 12 aufgezeichnet ist. Diese Abbildung soll in einer zweidimensionalen Darstellung verdeutlichen, warum der Einfluß der Polarität der Oberfläche klein bleibt.

Für die Entstehung von Ätzfiguren kommt es jedoch nicht auf die mittlere Abtrennungsarbeit vom Kristall

²² G. C. GATOS, *Science* 137 (1962) 311; *J. Appl. Physics* 32 (1962) 1232.

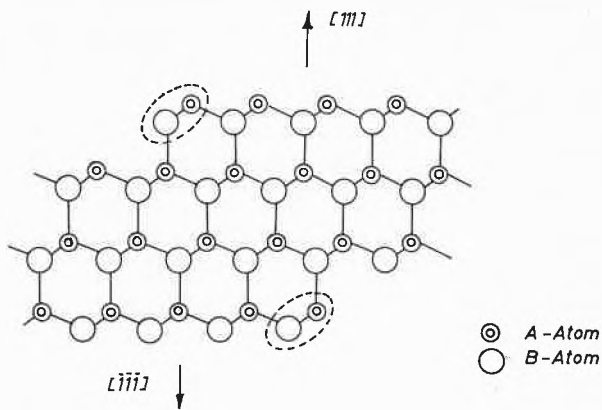


Abb. 12. Seitliche Projektion eines Gittermodells mit Stufen und Halbkristallagen an der polaren (111)-Fläche

an, sondern auf die Verteilung der spezifischen Angriffspunkte für die Einleitung einer Auflösung in der Oberfläche. Letzteres ist eine Art von Keimbildungsphänomen. Deshalb ist es verständlich, daß der Ätzzvorgang sehr viel empfindlicher auf die Kristallstruktur bzw. die Polarität einer Kristallachse und auf die Leichtigkeit der Entstehung von Versetzungen anspricht als die durch die angelegte Spannung erzwungene allgemeine, schichtweise Auflösung.

Halbleiter mit großer Bandlücke

Als letztes Beispiel wollen wir noch die anodische Auflösung von ZnO-Kristallen betrachten. ZnO-Kristalle sind infolge eines natürlichen Zn-Überschusses normalerweise *n*-leitend. Die Bandlücke ist sehr groß (3,2 eV), so daß Defektelektronen thermisch überhaupt nicht entstehen können. Das ZnO löst sich deshalb in Säuren auch nur rein chemisch auf, ohne daß dabei der Oxydationszustand wechselt. Es wird bei der Auflösung der bereits im Gitter vorhandene polare Charakter bis zum Vorliegen des völligen Ionenzustandes verstärkt. Das ZnO geht unter Bildung von Zn^{2+} - und OH^- -Ionen in Lösung. Dabei tritt ein geringfügiger anodischer Strom auf, der ausschließlich dazu dient, den im Gitter vorhandenen Zinküberschuß aufzuoxydieren. Abb. 13 zeigt eine Stromspannungskurve für eine ZnO-Elektrode. Bei Belichtung mit ultraviolettem Licht steigt auch an der

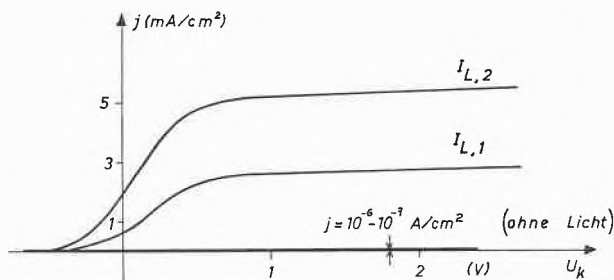
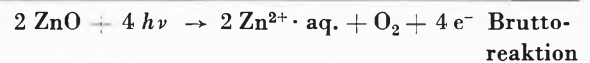
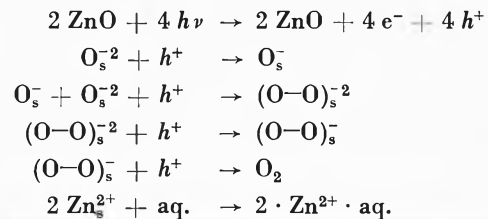


Abb. 13. Anodische Strom-Spannungskurve an einer ZnO-Elektrode in H_2SO_4 ($pH = 3$) mit zwei Belichtungsintensitäten L_1 und L_2

ZnO-Elektrode der Strom stark an^{23, 24, 25}. Wenn die Spannung hoch genug gewählt ist, ist der Anstieg proportional der Belichtungsintensität. Unter Belichtung ändert sich der Mechanismus des Prozesses, und es entsteht neben Zn^{2+} nunmehr elementarer Sauerstoff O_2 . Wie die Analyse dieses Prozesses ergab, sind es auch hier wieder die Defektelektronen, die zur anodischen Oxydation des Halbleiters Anlaß geben. Die Defektelektronen können in diesem Halbleiter mit der großen Bandlücke überhaupt erst unter der Wirkung des Lichtes entstehen. Werden diese Defektelektronen durch das angelegte elektrische Feld an die Oberfläche befördert und reichern sich dort genügend an, so zerstören sie das Gitter unter Freisetzung des Sauerstoffs, nach einem Mechanismus, wie er in den folgenden Gleichungen beschrieben ist:



Ein ähnliches Verhalten zeigt das CdS, wo bei anodischer Polarisation unter Belichtung Cd-Ionen und elementarer Schwefel entsteht^{23, 26}. Auch CdS ist ein *n*-Leiter, in dem Defektelektronen normalerweise nicht entstehen können.

Eine anodische Zersetzung ohne Belichtung kann jedoch auch bei Halbleitern mit großer Bandlücke eintreten, wenn man genügend hohe Spannungen an diese Elektroden anlegt. So steigt z. B. bei den von uns untersuchten ZnO- und CdS-Elektroden der Strom nach Überschreiten einer Spannung von 3 bis 5 Volt langsam an. Unter diesen Bedingungen werden in der Halbleiteroberfläche durch die Aufladung der Randschicht so hohe Feldstärken erreicht, daß eine Erzeugung von Defektelektronen durch innere Feldemission von Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband möglich wird. Dieser Prozeß wird erleichtert durch die Existenz von Störtermen innerhalb des verbotenen Energiebereiches, die in solchen Fällen als Generationszentren wirken können. Über den Ablauf solcher Prozesse an der Oberfläche ist jedoch noch sehr wenig bekannt.

Rolle der Defektelektronen und Einfluß der Bandlücke auf die Kinetik

Alle in diesem Abschnitt aufgeführten Befunde demonstrieren die überragende Bedeutung der Defekt-

²³ R. WILLIAMS, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 1505.

²⁴ F. LOHMANN, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70 (1966) 87.

²⁵ H. GERISCHER, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1174.

²⁶ CH. ROTH, Diss. TH München 1967.

elektronen für die anodischen Prozesse an Halbleitern. Die Anreicherung von Defektelektronen, die mit der anodischen Polarisation verbunden ist, bewirkt in all diesen Beispielen eine Lockerung der Bindungen im Kristallgitter und ermöglicht dadurch einen oxydativen Abbau des Kristalls. Daß die Ansammlung von Defektelektronen in der Oberfläche den Abbau des Kristallgitters wesentlich erleichtert, kann man sich klarmachen anhand einer Betrachtung der energetischen Korrelationen für solche Prozesse, wie das in Abb. 14 aufgezeichnet ist.

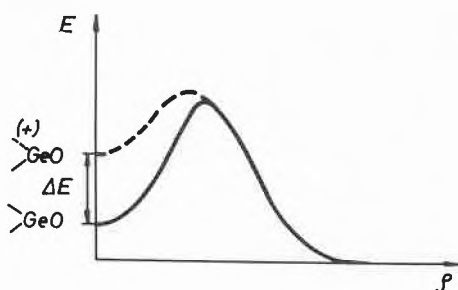


Abb. 14. Energiediagramm für den Abbau des Kristallgitters ohne und in Gegenwart eines Defektelektrons am Beispiel des Germaniums

In dieser Abbildung sind gegenübergestellt der Energieverlauf und die Ablösung eines Atoms vom Kristallgitter ohne und in Gegenwart eines Defektelektrons. Bei der Ablösung vom Gitter unter Zurücklassung eines Elektrons muß dieses Elektron energetisch in das Leitungsband angehoben werden, damit es vom Kristallverband aufgenommen werden kann. Diese Energie wird gespart, wenn das Defektelektron bereits in der Oberfläche vorhanden ist. In der Abbildung ist angenommen, daß der aktivierte Zustand für beide Prozesse ähnlich liegt, und mit dieser Annahme ergibt sich sofort, daß die Aktivierungsenergie für die Ablösung unter Zuhilfenahme von Defektelektronen um etwa einen Betrag in der Größenordnung der Bandlücke kleiner sein muß als die direkte Ablösung vom Gitter.

Danach leuchtet es unmittelbar ein, daß Halbleiter mit großer Bandlücke diesen oxydativen Abbau des Gitters überhaupt nicht erleiden können ohne die Zufuhr von Defektelektronen. Es wird auch der Befund verständlich, daß die Überführung von Elektronen in das Leitungsband um so unwahrscheinlicher wird, je größer die Bandlücke ist, so daß man verstehen kann, warum beim Ge mit einer Bandlücke von 0,6 bis 0,8 eV noch nahezu 50% des elektronischen Umsatzes über Elektronen erfolgt, während schon beim Si mit 1,2 eV und GaAs mit 1,4 eV Bandlücke der Anteil der Elektronen auf nahezu 0 zurückgeht. Bei den Halbleitern mit so großen Bandlücken wie ZnO oder CdS ist ein oxydativer Abbau ohne Defektelektronen überhaupt nicht mehr möglich. In diesem System spielen dann die gleichgewichtsfernen Zustände unter Belichtung die entscheidende Rolle für die Einleitung einer solchen oxydativen Zersetzung.

Redoxreaktionen

Allgemeines

Bei einer Redoxreaktion werden zwischen der Elektrode und einem Redoxsystem im Elektrolyten Elektronen ausgetauscht. Der maßgebliche Gesichtspunkt für das Verständnis der Natur eines solchen Elektronenaustausches betrifft die energetische Lage der Quantenzustände des Elektrons, zwischen denen ein solcher Elektronenübergang erfolgen kann. Ein Elektronenübergang zwischen zwei elektronischen Energiezuständen wird dann besonders wahrscheinlich, wenn sich diese beiden Quantenzustände auf gleicher Höhe befinden. Im andern Falle muß die resultierende Energiedifferenz abgeführt werden, was bei kleiner Energiedifferenz in Form von Schallquanten geschehen kann. Dies wird jedoch um so unwahrscheinlicher, je größer die Energiedifferenz zwischen den beiden Termen ist. Als Konsequenz muß man deshalb zunächst einen Überblick über die Lage der elektronischen Energieteile in der Elektrode und in dem Redoxsystem zu gewinnen suchen, um die Wahrscheinlichkeit einer Elektronenübertragung diskutieren zu können.

Da die für den Elektronenaustausch in Betracht kommenden Energiezustände in einem Halbleiter sich auf zwei Energiebereiche verteilen, die scharf voneinander getrennt sind, ist es eine primäre Fragestellung für den Ablauf einer Redoxreaktion an einer Halbleiterelektrode, zu erfahren, in welchem Energiebereich der Elektronenübergang bevorzugt stattfindet. Es zeigte sich bereits bei den ersten Untersuchungen über den Ablauf von Redoxprozessen an Ge-Elektroden, daß beide Möglichkeiten vorkommen^{27, 28, 29}. Die Untersuchungsmethoden, die zur Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten zur Verfügung stehen, sollen zunächst geschildert werden.

Experimentelle Methoden zum Nachweis der beteiligten Ladungsträger

1. Begrenzung der Nachlieferung von Minoritäten

Bei der anodischen Auflösung hatten wir bereits gesehen, daß sich die Beteiligung der Minoritäten am Elektrodenvorgang in einer Strombegrenzung entsprechend der maximalen Nachlieferung von Minoritätsträgern zur Oberfläche bemerkbar macht. Dieses Kriterium gilt auch für den Ablauf von Redoxprozessen. Danach muß sich die Beteiligung von Elektronen am Redoxprozeß in einer Begrenzung des Reduktionsstromes, also des kathodischen Stromes, am *p*-leitenden Material zu erkennen geben. Analog führt die Beteiligung von Defektelektronen zu einer Begrenzung des

²⁷ H. GERISCHER und F. BECK, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) 13 (1957) 389.

²⁸ F. BECK und H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 943.

²⁹ JU. W. PLESKOV und B. N. KABANOV, *Doklady Akad. Nauk USSR* 123 (1958) 884.

Oxydationsprozesses, d.h. des anodischen Stromes, am n -leitenden Material, wie wir das schon für den anodischen Prozeß kennengelernt haben. Auch das Nicht-eintreten einer solchen Strombegrenzung kann als Kriterium für die Nichtbeteiligung der Minoritäten angesehen werden, wenn auch die Aussage in diesem Fall nicht so unmittelbar gesichert ist, weil es Komplikationen geben kann.

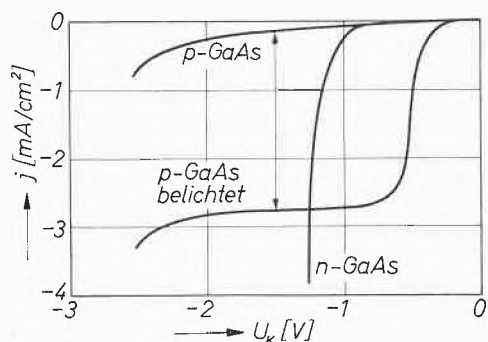


Abb. 15. Kathodische Strom-Spannungskurven an n - und p -leitendem GaAs in $2\text{-}n$ H_2SO_4 . Photoeffekt am p -leitenden Material

Als Beispiel für eine solche Strombegrenzung am p -leitenden Material, die den Verbrauch von Leitungselektronen anzeigt, sind in Abb. 15 die Stromspannungskurven bei der Wasserstoffabscheidung für n - und p -leitendes GaAs gegenübergestellt. Die Strombegrenzung am p -leitenden Material ist deutlich erkennbar. Wie immer, wenn der Strom durch die Nachlieferung von Minoritätsträgern zur Oberfläche begrenzt wird, zeigt sich ein starker Anstieg des Grenzstromes unter Belichtung³⁰.

Daß die Reduktion von Fe^{3+} -Ionen nicht über das Leitungsband, sondern über das Valenzband verläuft, zeigt Abb. 16. Die dort aufgenommene Stromspannungskurve für das p -leitende GaAs zeigt zwar einen kathodischen Grenzstrom, der jedoch durch den Transport der Fe^{3+} -Ionen aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche bestimmt wird und dessen Größe daher nur von der Rührung, aber nicht von der Belichtung abhängt. Das direkte Kriterium zum Nachweis der Mitwirkung von Defektelektronen bei der Oxydation von Fe^{2+} -Ionen ist in diesem Fall nicht anwendbar, weil die Oxydation erst in einem Potentialbereich einsetzen kann, bei dem bereits die Auflösung des GaAs unter der Wirkung der Ansammlung von Defektelektronen in der Oberfläche mit so großer Geschwindigkeit abläuft, daß dieser Zusatzprozeß nicht mehr erkennbar wird.

Aber auch dann, wenn der Redoxprozeß nicht getrennt von der gleichzeitig ablaufenden anodischen Auflösung untersucht werden kann, läßt sich aus seiner Kopplung mit diesem anodischen Prozeß eine Aussage über den Mechanismus herleiten. Das gilt insbesondere für die Reduktion von Oxydationsmitteln an einer

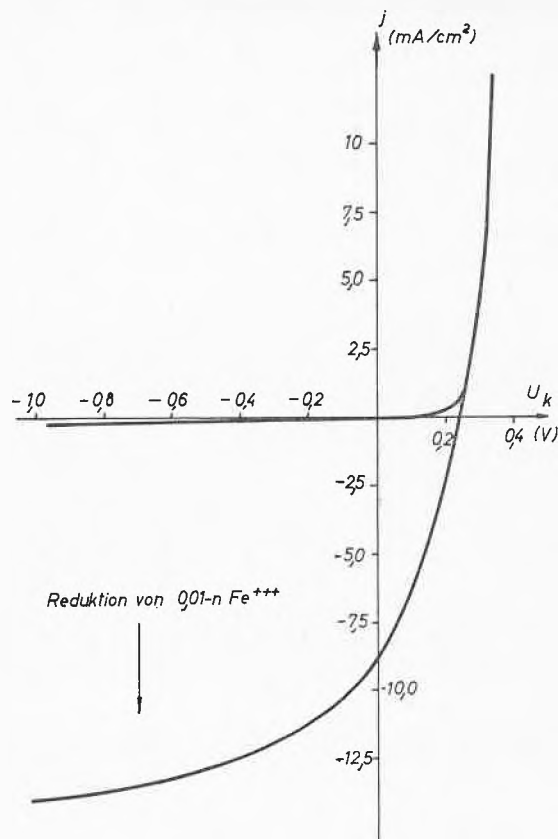


Abb. 16. Stromspannungskurve für die Reduktion von $0,01\text{-}n$ Fe^{3+} in $1\text{-}n$ H_2SO_4 an p -GaAs

Halbleiteroberfläche. Wenn dieser Reduktionsprozeß nämlich die Minoritäten erzeugt, die für die Oxydation des Halbleiters benötigt werden – das sind, wie wir gesehen haben, die Defektelektronen –, so erhöht sich dadurch die Auflösungsgeschwindigkeit bei den n -leitenden Materialien, bei denen sonst die Nachlieferung von Defektelektronen zur Oberfläche den Strom begrenzt^{27, 28}.

Ein solches Beispiel ist in Abb. 17 gegeben. Dort sind die Stromspannungskurven für die Oxydation von n -Ge gegenübergestellt den Stromspannungskurven, die man nach Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Fe^{3+} oder Ce^{4+} , mißt. In dem Bereich, in dem die Auflösung normalerweise noch nicht stattfindet, beobachtet man in Gegenwart der Oxydationsmittel einen kathodischen Reduktionsgrenzstrom, dessen Höhe vom Transport des Oxydationsmittels zur Oberfläche bestimmt wird und daher von der Rührung abhängt. Erreicht man den Potentialbereich, in dem die anodische Auflösung einsetzt, so steigt der Strom an einer Ge-Elektrode bis über den Sättigungswert an, der ohne Gegenwart des Oxydationsmittels auftritt. Die chemische Analyse des Reaktionsumsatzes ergibt in diesem Bereich, daß trotz dieses anodischen Stromes die Reduktion des Oxydationsmittels mit unverminderter Geschwindigkeit weiterläuft. Der gemessene Strom ist also die Resultierende aus zwei sich überlagernden Prozessen und setzt sich

³⁰ H. GERISCHER und I. MATTES, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) 49 (1966) 112.

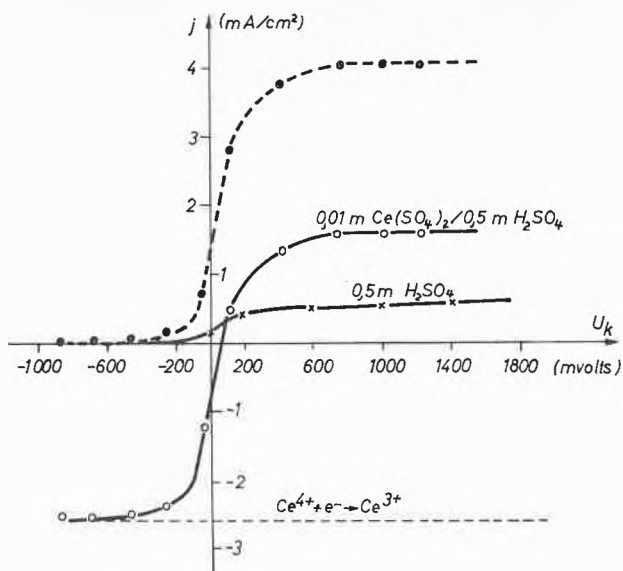


Abb. 17. Verlauf der Strom-Spannungskurven an *n*-leitendem Ge im Grundelektrolyten (0,5-m H₂SO₄) und in Anwesenheit von 0,01-m Ce⁴⁺, das mit Grenzstromstärke nach dem Valenzbandmechanismus reduziert wird. Aufteilung der Kurve in anodischen und kathodischen Teilstrom (----)

zusammen aus einem größeren anodischen Auflösungsstrom und diesem Reduktionsgrenzstrom. Diese beiden Teilströme sind in Abb. 17 aufgetragen.

Die Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit beweist daher eindeutig, daß die Reduktion solcher Oxydationsmittel über das Valenzband verläuft. Durch die gleichzeitige Reduktion werden Defektelektronen in die Oberfläche injiziert, die nunmehr für die anodische Auflösung des Ge zur Verfügung stehen. Daß der resultierende anodische Strom sich noch über den ursprünglichen Grenzstrom hinaus erhöht, liegt im Falle des Ge daran, daß bei der anodischen Auflösung noch ein Teil der Ladungsträger in Form von Elektronen abgeführt wird, so daß der Injektionsstrom der Defektelektronen noch um diesen Stromfluß über das Leitungsband verstärkt wird. Bei Halbleitern mit größerer Bandlücke, wie z. B. GaAs, ist eine solche Verstärkung des Injektionsstromes und dadurch bedingte Erhöhung des anodischen Auflösungsstromes nicht möglich, so daß hier der anodische Grenzstrom am *n*-leitenden Material auch in Gegenwart des Oxydationsmittels praktisch unverändert bleibt. Dann gibt erst die chemische Analyse des Stoffumsatzes Auskunft über die Teilstromspannungskurven.

2. Transistor-Methode

Eine sehr direkte Aussage über den Ablauf von Redoxreaktionen an Halbleitern erhält man mit einer Methode, auf die bereits im vorigen Abschnitt hingewiesen worden ist. Diese Methode wurde von BRATTAIN und GARRETT entwickelt¹ und entspricht in ihrem Schaltprinzip einem Transistor, in dem die Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt die Rolle des Emitters spielt.

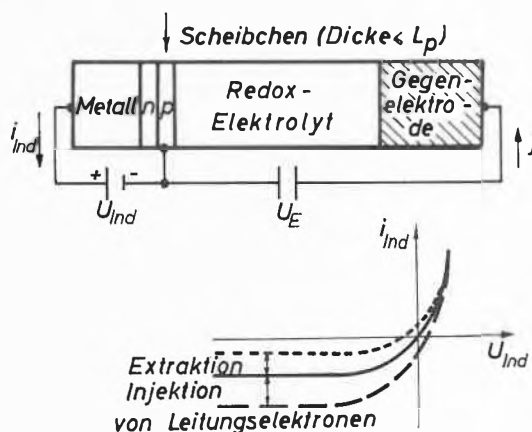


Abb. 18. Anordnung zum Nachweis von Elektronenübergängen im Leitungsband (*p*-Scheibchen)

In Abb. 18 ist das Prinzipschaltbild wiedergegeben. Man verwendet dazu ein sehr dünnes Scheibchen eines *n*- oder *p*-leitenden Materials, dessen Dicke in der Größenordnung der mittleren Diffusionslänge der Minoritäten in diesem Material liegen muß. An der einen Seite dieses Scheibchens wird ein *p-n*-Kontakt einlegiert. Die andere Seite wird mit dem Elektrolyten in Berührung gebracht. Rings um das Scheibchen wird ein Ohmscher Kontakt gelegt, durch den dieses Scheibchen zur Basis dieser Schaltung wird. Dieses Scheibchen wird somit zum Bindeglied zwischen zwei Stromkreisen, die wie in einem Transistor durch den Transport der Minoritäten miteinander gekoppelt sind. Zwischen dem Basiskontakt und dem Elektrolyten kann man den normalen Ablauf von Stromspannungskurven studieren. Der Basiskontakt in Verbindung mit dem rückseitigen *p-n*-Übergang stellt eine Diode dar, die man unabhängig polarisieren kann, z. B. in Sperrichtung. Unter dieser Bedingung wird der Sperrstrom durch die Generation und den Transport der Minoritäten aus dem Innern der Scheibe zum *p-n*-Kontakt bestimmt. Schaltet man nun gleichzeitig den anderen Stromkreis zwischen Basiskontakt und Elektrolyt ein, so wird der durch den rückseitigen *p-n*-Übergang fließende Strom durch die Erzeugung oder den Verbrauch von Minoritäten in der elektrochemischen Reaktion verändert. Werden Minoritätsträger erzeugt, so diffundieren sie durch die dünne Scheibe zu dem *p-n*-Übergang und erhöhen dort den Sättigungsstrom; werden die Minoritäten verbraucht, so saugt die elektrochemische Reaktion einen Teil der Minoritätsträger ab und vermindert den rückseitigen Grenzstrom. In Abb. 18 ist diese Anordnung schematisch aufgezeichnet für ein *p*-leitendes Scheibchen, in der die Elektronen die Minorität darstellen, und die somit zum Nachweis von Elektronen benutzt werden kann. Die Abbildung zeigt zugleich die Stromspannungscharakteristik am rückseitigen *p-n*-Übergang mit seiner Beeinflussung durch die Injektion oder Extraktion von Elektronen an der Elektrodenseite. Die entsprechende An-

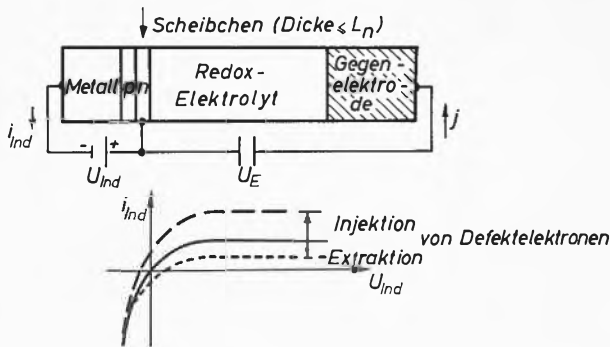


Abb. 19. Anordnung zum Nachweis von Elektronenübergängen im Valenzband (n -Scheibchen)

ordnung zum Nachweis der Teilnahme von Defektelektronen mit Hilfe eines n -leitenden Scheibchens zeigt Abb. 19.

Abb. 20 gibt ein Anwendungsbeispiel zum Beweis der Erzeugung von Defektelektronen bei der Reduktion von Fe^{3+} -Ionen an einer Ge-Elektrode. Bei Kenntnis der mittleren Diffusionslänge der Minoritätsträger in

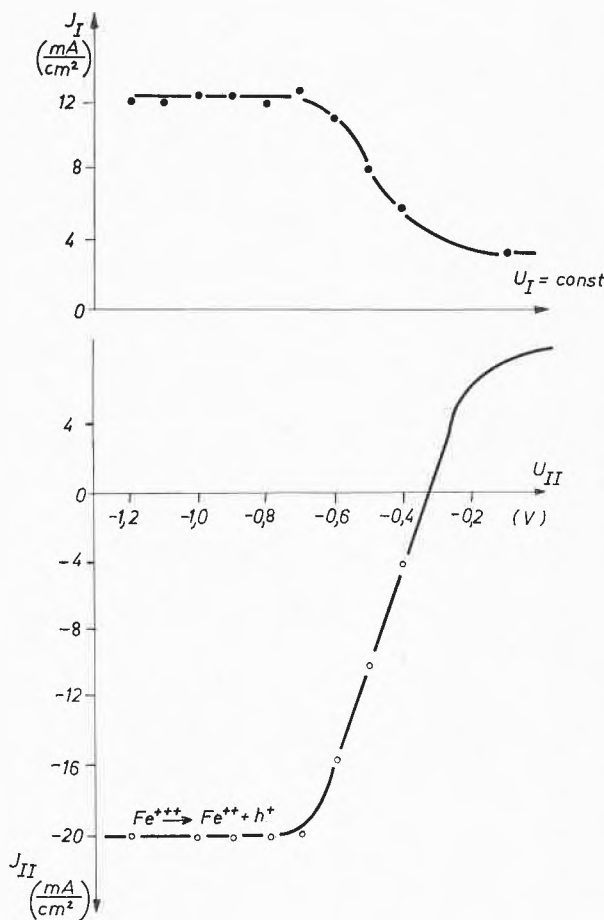


Abb. 20. Änderung des Auflösungsgrenzstromes J_I an einem n -Ge-Scheibchen in Abhängigkeit von der Polarisation der Rückseite. Oben: Induktionsstrom J_I (0,1-m H_2SO_4) bei konstanter Polarisation U_I im anodischen Grenzbereich. Unten: Reduktionsstrom J_{II} von 0,05-m $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 0,1-m NaOH bei der Polarisationsspannung U_{II}

diesem Scheibchen erlaubt diese Methode eine quantitative Erfassung des Anteils der Minoritäteninjektion. Da die Eigenschaften des Scheibchens allerdings durch das Einlegieren des p - n -Übergangs nicht unwesentlich verändert werden, muß man für die quantitative Auswertung eine Eichung vornehmen, die mit Hilfe der Erzeugung von Minoritätsträgern durch Belichtung erfolgen kann. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt zugleich voraus, daß man Scheibchen des betreffenden Halbleiters in einer Dicke herstellen kann, die in der Größenordnung der mittleren Diffusionslänge der Minoritäten liegt. Leider ist das bei vielen Halbleitern, insbesondere bei solchen mit größerer Bandlücke, nicht erreichbar, so daß man in den meisten Fällen doch auf die Anwendung der oben aufgeführten indirekten Verfahren angewiesen ist. Eine Variante dieses Verfahrens, bei der zwei Elektrolytkontakte an den Halbleiterscheibchen verwendet werden, wurde von PLESKOW angegeben³¹.

3. Sonstige Verfahren

Ein sehr wichtiges Hilfsmittel zum Studium der Beteiligung von Minoritäten ist schließlich noch die Ausnutzung des Photoeffektes^{1, 3, 32}. Eine Erhöhung des betreffenden Reaktionsumsatzes unter Belichtung deutet auf die Beteiligung der Minoritäten an diesem Prozeß hin. Man muß allerdings in solchen Fällen überprüfen, ob sich wirklich die Geschwindigkeit des zu untersuchenden Prozesses erhöht hat und nicht etwa der gemessene Zusatzstrom durch eine parallele, andersartige elektrochemische Reaktion hervorgerufen wird.

Theorie der Elektronenübertragung

Aufgrund der oben geschilderten Experimente hat sich gezeigt, daß sowohl Elektronenübergänge im Valenzband wie auch im Leitungsband vorkommen. Eine theoretische Behandlung dieser Redoxprozesse sollte daher zumindest eine Vorhersage über die Art des bevorzugten Elektronenübergangs gestatten, auch wenn man eine quantitative Beschreibung noch nicht erhoffen kann. Eine solche Vorhersage gewinnt man in der Tat bereits mit einem sehr einfachen Modell, das im folgenden beschrieben werden soll^{33, 34, 35}.

Wir nehmen an, daß der Elektronenübergang mittels des Tunneleffektes zwischen zwei energetisch gleichwertigen Quantenzuständen erfolgt. Die Verteilung der Quantenzustände im Halbleiter liefert uns das Bändermodell. Im Elektrolyten stellen die Teilchen der redu-

³¹ JU. W. PLESKOV, *Doklady Akad. Nauk USSR* 126 (1959) 111.

³² JU. W. PLESKOV und V. TYAGAI, *Doklady Akad. Nauk USSR* 141 (1961) 1135.

³³ H. GERISCHER, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 26 (1960) 223 und 325, 27 (1961) 48.

³⁴ R. R. DOGONADZE und YU. A. CHIZMADZHEV, *Doklady Akad. Nauk USSR* 144 (1962) 1077, 145 (1962) 849.

³⁵ V. G. LEVICH, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 4, S. 249, Interscience, New York 1966.

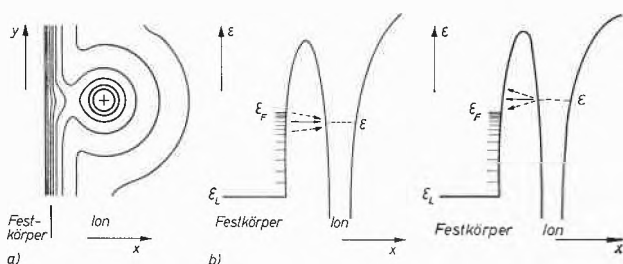


Abb. 21. Energiediagramm für den Elektronenübergang an der Phasengrenze nach dem Potentialtopfmodell

zierten Komponente die besetzten Elektronenterme dar, die der oxydierten Komponente die unbesetzten Terme. Ein Elektronenübergang kann jeweils zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Term im Elektrolyten und in der Elektrode auf gleicher energetischer Höhe erfolgen. Ein solcher Übergang ist in Abb. 21 durch eine Art von Potentialtopfmodell dargestellt.

Energieterm der Elektronen

Entscheidend für die Frage, ob der Übergang bevorzugt mit Termen des Valenzbandes oder des Leitungsbandes möglich ist, ist offenbar die Lage der elektronischen Energietermine im Redoxsystem des Elektrolyten relativ zu den Termen der Energiebänder im Halbleiter. Die Lage der Energietermine im Halbleiter wird in erster Näherung durch die Ablösearbeit eines Elektrons von den Bandkanten bestimmt. Wir wählen deshalb als Bezugspunkt für die elektronische Energie die Energie eines freien Elektrons in unendlicher Entfernung vom Festkörper. Diese Energie variiert zwar in gewissem Ausmaß durch veränderliche Dipolschichten an der Oberfläche des Festkörpers; das ist jedoch ein Effekt zweiter Ordnung, der sich in der Verschiebbarkeit des Voltapentials widerspiegelt und von dem wir hier absehen wollen, indem wir diesen Potentialsprung in der Oberfläche als konstant ansehen.

Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, müssen wir die Energietermine im Elektrolyten auf den gleichen Bezugspunkt beziehen, d.h. die Lage eines besetzten Energietermes wird durch die Elektronenaustrittsarbeit von einem Teilchen der reduzierten Komponente des Redoxsystems aus dem Elektrolyten heraus bestimmt. Ganz entsprechend ergibt sich die Lage der unbesetzten Energietermine im Redoxsystem durch die Elektronenaffinität eines Teilchens der oxydierten Komponente. Diese beiden Energien sind nicht gleichsetzbar, weil der normale Solvatationszustand in diesen beiden Zuständen des Redoxsystems unterschiedlich ist. Die genaue Überlegung ergibt³³, daß der Energieterm des besetzten Zustandes im Redoxsystem tiefer liegt als der Energieterm des unbesetzten Zustandes.

Diese Differenz läßt sich aufgrund des Franck-Condon-Prinzips erklären, da der Elektronenübergang selbst die Struktur der Umgebung des Ions zunächst

unverändert hinterläßt, so daß nach der Umladung ein relativ ungünstiger Solvatationszustand resultieren muß. Aus diesem ungünstigen Solvatationszustand wird das entstandene oxydierte Teilchen durch thermische Fluktuationen in den günstigeren Solvatationszustand übergeführt, der auf die nunmehr veränderte Ladung angepaßt ist. Umgekehrt wird die Elektronenaffinität des oxydierten Zustandes dadurch verringert, daß sich das Elektron beim Übergang primär in eine Solvatumgebung begeben muß, die noch auf den Ladungszustand der oxydierten Komponente abgestimmt ist. Erst nach der Aufnahme des Elektrons erfolgt wieder aufgrund der thermischen Reorganisation der Umgebung die Anpassung an den Solvatzustand der reduzierten Komponente.

Man kann auf diese Weise leicht einsehen, daß ein Unterschied im vorher genannten Sinne zwischen den wahrscheinlichsten Energietermen der oxydierten und reduzierten Komponente besteht. In Wirklichkeit gibt es infolge der thermischen Fluktuation der Solvatstrukturen keinen scharfen Energiezustand der Elektronen im Elektrolyten, sondern die Zustände bewegen sich gemäß einer bestimmten Verteilungsfunktion um diesen wahrscheinlichsten Zustand herum. Bei einer bestimmten Energie, die für das Redoxsystem charakteristisch ist, erreichen die Verteilungsfunktionen für die oxydierte und die reduzierte Komponente den gleichen Wert. Diese Energie entspricht dem Fermi-Niveau der Elektronen in dem betreffenden Redoxsystem und bedeutet zugleich die mittlere freie Energie der Elektronen in dem Redoxsystem bei gleicher Konzentration der oxydierten und reduzierten Komponenten.

Dieser Betrag an freier Energie wird gewonnen, wenn sich ein Elektron aus dem Unendlichen an ein Teilchen der oxydierten Komponente in seinem normalen, wahrscheinlichsten Solvatzustand anlagert und anschließend das reduzierte Teilchen sich in den wahrscheinlichsten Solvatzustand der reduzierten Form umlagert. Diese folgenderweise formulierbare Reaktion



steht in direktem Zusammenhang mit dem Redoxnormalpotential dieses Redoxsystems. Die auf das freie Elektron bezogene Energieskala für das Fermi-Potential entspricht allerdings nicht der üblichen Skala für Redoxreaktionen, weil das Elektron nicht aus einer Bezugselektrode, sondern aus dem wechselwirkungsfreien Zustand in unendlicher Entfernung dem Redoxsystem zugeführt wird. Das bedeutet jedoch gegenüber der normalen Skala der Redoxpotentiale, die auf eine bestimmte Bezugsreaktion bezogen ist, nicht mehr als eine relative Verschiebung der Energieskala um den Betrag der Elektronenaffinität des Bezugssystems gegenüber dem Elektron im Vakuum.

Die Reihenfolge der Redoxpotentiale wird dadurch nicht verändert; je größer die Elektronenaffinität un-

seres Redoxsystems ist, um so tiefer liegt das Fermi-Niveau dieses Redoxsystems. Entsprechend verschieben sich auch die um das Fermi-Niveau gruppierten wahrscheinlichsten Terme für den besetzten und unbesetzten Elektronenzustand. In Abb. 22 ist die Lage der Verteilungsfunktion für die Energieterme eines Redoxsystems gemäß solcher Überlegungen schematisch wiedergegeben.

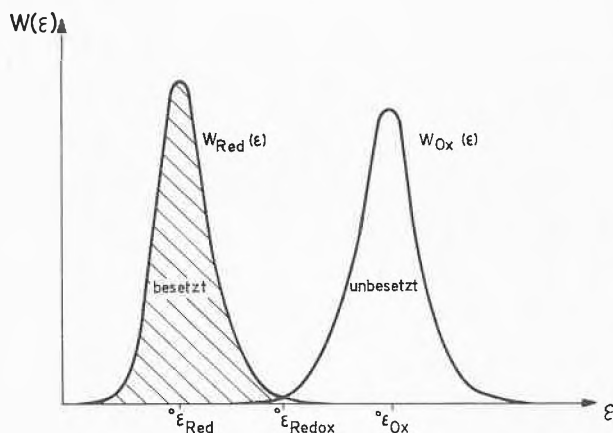


Abb. 22. Elektronische Energieverteilung im Redox-Elektrolyten

Bedingungen für Elektronenübertragung

Vergleichen wir die auf gleicher Höhe liegenden Energieterme des Redoxsystems und die Elektronenniveaus in den beiden Energiebändern des Halbleiters, so werden wir zwei verschiedene Situationen erwarten können, die in Abb. 23 skizziert sind^{4,33}. Wenn das Fermi-Niveau im Redoxsystem sich in der Höhe oder in der Nähe der unteren Kante des Leitungsbandes befindet, so muß eine wesentlich stärkere Überlappung der Verteilungsfunktionen zwischen den Energietermen im Redoxsystem mit den Termen des Leitungsbandes erfolgen. Ist die Situation dagegen so, daß das Fermi-Niveau des Redoxsystems näher beim Valenzband liegt, so erfolgt eine stärkere Überlappung der Verteilungsfunktionen zwischen Redoxsystem und Valenzband. Im ersteren Falle ist daher eine Bevorzugung des Übergangs zwi-

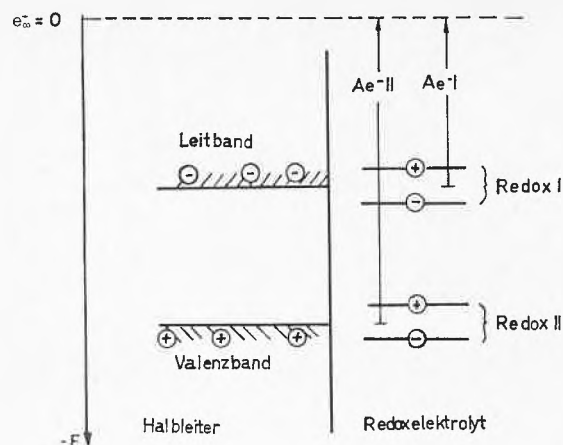


Abb. 23. Energieschema für Elektronenübergang. Die Terme im Elektrolyten zeigen den Schwerpunkt der Verteilungsfunktion, die in Abb. 22 gezeigt ist. Ae^- entspricht der mittleren Elektronenaustrittsarbeit

sehen den Leitungselektronen und dem Redoxsystem zu erwarten, im zweiten Fall eine Bevorzugung des Übergangs zwischen Elektronen des Valenzbandes und dem Redoxsystem.

Da die relative Lage der Elektronenenergieterme im Redoxsystem durch die Skala der Redoxpotentiale bestimmt wird und, wie wir vorher ausgeführt hatten, die Energieterme in einem stark oxydierenden Redoxsystem, d.h. einem System mit hohem Redoxpotential, relativ tief liegen, die Energieterme eines mehr reduzierenden Systems mit einem negativeren Redoxpotential höher liegen, wird man erwarten dürfen, daß Redoxsysteme mit hohem Redoxpotential bevorzugt einen Elektronenaustausch mit dem Valenzband zeigen, Redoxsysteme mit niedrigem Redoxpotential dagegen den Elektronenübergang mit dem Leitungsband bevorzugen.

Das entspricht nun genau den experimentellen Befunden, wofür als Beispiel die Resultate von Redoxreaktionen an Ge-Elektroden aufgeführt seien²⁸. Die Tabelle in Abb. 24 faßt eine größere Zahl von Untersuchungen über den Ablauf von Redoxreaktionen zusammen. Die darin aufgeführten Redoxsysteme sind nach

Redox-System	Elektrolyt	Formalpotential U_k (Volt)	Reaktionsablauf	Elektronenübergang im
MnO_2/MnO_4^-	1-n H_2SO_4	+ 1,38	Reduktion	Valenzband
Ce^{+++}/Ce^{++++}	1-n H_2SO_4	+ 1,15	Reduktion	Valenzband
$C_6H_4(OH)_2/C_6H_4O_2$	1-n H_2SO_4	+ 0,70	Reduktion	Valenzband
HNO_2/HNO_3	-	+ 0,65	Reduktion	Valenzband
Fe^{++}/Fe^{+++}	1-n $HClO_4$; 1-n H_2SO_4	+ 0,40	Reduktion	Valenzband
$[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,1-n H_2SO_4	+ 0,28	Reduktion und Oxydation	Valenzband
V^{+++}/VO^{++}	1-n H_2SO_4 ; 1-n HCl	+ 0,02	keine Reaktion	?
H^+/H_2	1-n H_2SO_4	- 0,28	Reduktion	Leitband
Ti^{+++}/TiO^{++}	1-n HCl	- 0,19	keine Reaktion	?
V^{++}/V^{+++}	0,1-n H_2SO_4	- 0,59	Oxydation	Leitband
Cr^{++}/Cr^{+++}	0,1-n HCl	- 0,70	(?) keine Reaktion	?
$C_2O_4^{2-}/CO_2$	0,1-n HCl	- 0,77	Oxydation	Leitband

Abb. 24. Redoxreaktionen an Germanium

ihren Normalpotentialen geordnet. Man erkennt, daß in der Tat Redoxsysteme mit hohem Redoxpotential den Elektronenübergang im Valenzband bevorzugen, Redoxsysteme mit negativem Redoxpotential dagegen durch einen Elektronenübergang im Leitungsband gekennzeichnet sind. In einer Reihe von Systemen erfolgt überhaupt kein nachweisbarer Elektronenübergang; das dürften solche Systeme sein, bei denen die bevorzugten Elektronenterme gerade innerhalb der Bandlücke, d.h. im verbotenen Energiebereich des Halbleiters, liegen oder die Übergangswahrscheinlichkeit zu klein ist.

Ausblick

Die hier in groben Umrissen ausgeführte Theorie konnte selbstverständlich nur die allgemeinsten Züge aufzeigen. Im einzelnen gibt es eine große Zahl von Komplikationen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Es soll nur noch bemerkt werden, daß das hier aufgezeichnete Bild insofern unvollständig ist, als auch noch Elektronenübergänge zu sogenannten Oberflächenzuständen am Halbleiter vorkommen. Diese

Oberflächenzustände liegen energetisch innerhalb des verbotenen Bereiches und spielen anscheinend bei Halbleitern mit großer Bandlücke eine erhebliche Rolle für den Ablauf von Redoxreaktionen³⁶. Diese energetische Korrelation zwischen möglichen Elektronenübergängen zu einem Halbleiter und der Lage der Energieterme hat sich neuerdings auch für das Verständnis elektrochemischer Prozesse an organischen Halbleitern bzw. an Isolatoren bewährt, wo man genau die gleichen Unterschiede in der Wirkung von Redoxsystemen für die Injektion von Ladungsträgern je nach der Lage ihrer Energieniveaus beobachten konnte³⁷. Dieses Prinzip hat damit sehr weitreichende Konsequenzen für das Verständnis elektrochemischer Phasengrenzreaktionen, und die hier geschilderten Erfahrungen unterstreichen eindrucksvoll die besondere Schlüsselstellung, welche den Halbleitern für das Verständnis von Oberflächenprozessen an Festkörpern zukommt.

³⁶ H. GERISCHER und I. MATTES, *Z. physik. Chem.* (Frankfurt) 52 (1967) 60.

³⁷ W. MEHL, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 583.