

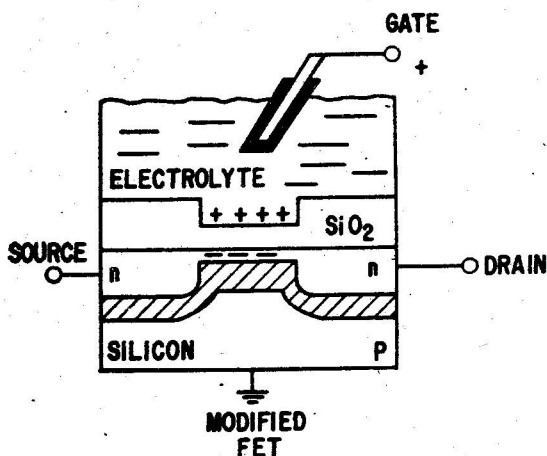
Christoph CICHOS
Thomas GEIDEL

Akademie der Wissenschaften der DDR
Forschungsinstitut für Aufbereitung, NRD

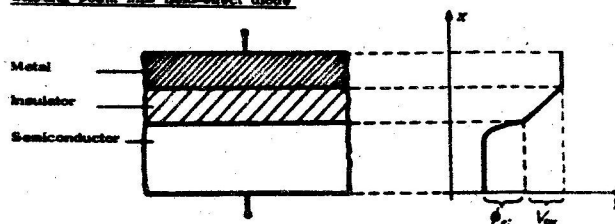
POMIARY POTENCJAŁU ELEKTRYCZNEJ WARSTWY PODWÓJNEJ DLA TLENKÓW PRZY UŻYCIU TRANZYSTORA POŁOWEGO

W artykule tym, podobnie jak w pracy prezentowanej na V Międzynarodowym Kongresie Związków Powierzchniowo-Czynnych w maju 1979 roku w Berlinie, zaprezentowana będzie metoda bezpośredniego pomiaru potencjału powierzchniowego w układzie SiO_2 /wodny roztwór elektrolitu. Następnie przeprowadzona będzie dyskusja danych pomiarowych z uwzględnieniem teoretycznych podstaw formowania się elektrycznej warstwy podwójnej (e.w.p.) i powstawania potencjału powierzchniowego (Ψ_0).

Schenck [1] zaprezentował bardzo interesującą metodę pomiaru zmian potencjału powierzchniowego elektrycznej warstwy podwójnej w układzie SiO_2 /roztwór elektrolitu (rys. 1). Metoda ta, wykorzystująca zjawiska

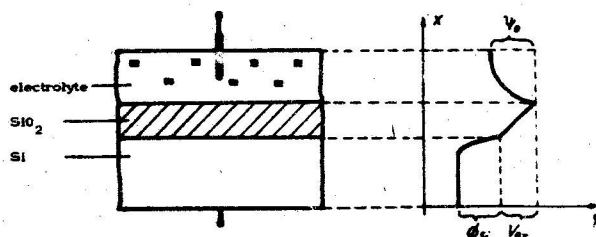


Rys. 1. Schemat układu do pomiaru zmian potencjału elektrycznej warstwy podwójnej przy użyciu MOS (metal-tlenek-półprzewodnik) tranzystora

Starting point: MOS field-effect diode

Space charge capacity: $C_{sc} = \epsilon \left(\text{doping concentration } N_D \right)$
 temperature T
 potential of semiconductor ϕ_{si}

Potential balance: $V_g = V_{ox} + \phi_{si}$ (1)
 (V_g - gate voltage
 V_{ox} - voltage drop across oxide)

Replacing the gate metal by electrolyte

Rys. 2. Schemat spadku potencjałów w MOS tranzystorze oraz w układzie krzem-SiO₂-elektrolit

W naszej metodzie jako wskaźnik natężenia pola używa się pojemności podczas gdy w metodzie tranzystorowej wykorzystuje się przewodnictwo warstwy w pobliżu powierzchni półprzewodnika. Dla pomiarów przewodności wymagany jest kontakt źródła i drenu, co bardzo znacznie komplikuje produkcję zestawu pomiarowego.

Użyty do badań zestaw różni się od opisanego na rys. 2 tym, że warstwa metalu jest zastąpiona przez roztwór wodny elektrolitu. Pole elektryczne formowane przez przyłożenie potencjału do elektrolitu nakłada się na pole elektryczne jonów które mogą się adsorbować na granicy faz SiO₂-elektrolit. Jeżeli skład elektrolitu ulega zmianie to i adsorpcja na granicy faz zmienia się i stąd zmienia się pole elektryczne. Prowadzi to do zmiany ładunku powierzchniowego i zatem do zmiany pojemności. Kompensowanie efektu polowego jonów poprzez stosowanie zewnętrznego potencjału przyłożonego do bramki powoduje, że pojemność osiąga ponownie pierwotną wartość. Zmiana potencjału jest niezbędna dla kompensacji pojemności zmieniającej się ze zmianą składu elektrolitu, co odpowiada zmianie potencjału elektrycznej warstwy podwójnej, jeżeli spełnione są następujące warunki;

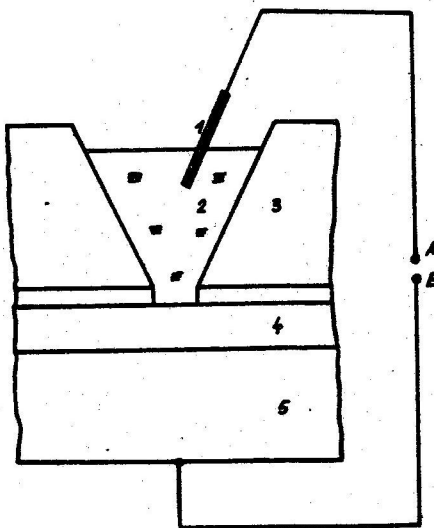
1. brak przepływu prądu przez elektrolit i warstwę tlenku,
2. brak zmian gęstości ładunku tlenku,
3. brak "puchnięcia" lub tworzenia się żelu na powierzchni tlenku.

Rys. 2 pokazuje również rozkład potencjałów w stosowanym układzie pomiarowym.

Potencjał występujący pomiędzy końcówką wyprowadzającą oraz bramką składa się z trzech części;

1. potencjału elektrycznej warstwy podwójnej,
2. spadku potencjału w warstwie tlenku,
3. spadku potencjału w półprzewodniku.

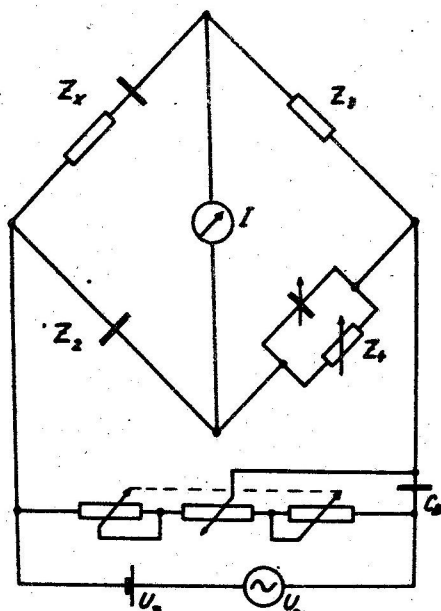
Ponieważ musi zachodzić równość natężeń pola w półprzewodniku w warunkach zrównoważonych pojemności, zatem i spadki potencjału w półprzewodniku i w warstwie tlenku są po kompensacji równe. Konieczność zmiany potencjału bramki powodowana jest jedynie zmianą potencjału elektrycznej warstwy podwójnej.



Rys. 3. Zestaw do pomiaru potencjału powierzchniowego.

- 1 - nasycona elektroda kalomelowa,
 2 - elektrolit, 3 - naczynie z elektrolitem, 4 - SiO_2 , 5 - Si,
 A i B - zaciski.

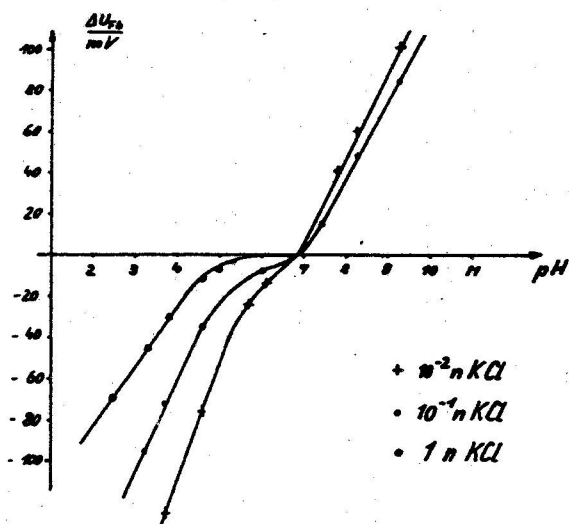
Zestaw pomiarowy stosowany w tej pracy przedstawiony jest na rys.3. Warstwa tlenku grubości 80-100 nm jest produkowana na płycie krzemowej o przewodności typu n przez termiczne utlenianie krzemu w temperaturze 1500 K (warstwa tlenku jest zaznaczona na rys. 3 cyfrą 4). Uszczelniony pojemnik z tworzywa sztucznego, w którym znajduje się elektrolit (3), jest położony na warstwie tlenkowej. W roztworze elektrolitu zanurzona jest elektroda kalomelowa. Rys. 4 pokazuje schemat mostka pomiarowego. Czułość układu jest bardzo wysoka a oporność elektrolitu może być równoważna. Metoda ta jest metodą równoważenia bezpośredniego ponieważ "flat band" pojemność może być regulowana przez użycie poszczególnych elementów mostka. Przeciwnie skierowany potencjał jest zmieniany tak długo,



Rys. 4. Schemat mostka pomiarowego.
 Z_x - próbka, Z_x - urządzenie do wstępnego ustawienia pojemności oraz do równoważenia strat oporności omowej próbki.

aż osiągnie się "flat band" pojemność warstwy inwersyjnej. Pomiary można prowadzić do stężenia elektrolitu 10^{-3} mol/dm³ KCl a nawet do 10^{-5} mol/dm³ KCl używając mostków solnych.

Rys. 5 przedstawia wyniki pomiarów z trzema różnymi stężeniami elektrolitu w funkcji pH roztworu. ΔU_{fb} na rys. 5 jest przesunięciem "gate" potencjału (V_g) dla przypadku "flat band", odniesione do wartości potencjału przy pH = 6,9.



Rys. 5. Pomiarowe przesunięcia "flat band" potencjału jako funkcji pH. (Wartości ΔU_{fb} odpowiadają potencjałowi elektrycznej warstwy podwójnej Ψ_0 ze znakiem przeciwnym.

$$\Delta U_{Fb} = V_g 6,9 - V_g pH_x \quad (1)$$

Zgodnie z bilansem potencjałów (rys. 2):

$$V_g = V_{ox} + \Phi_{Si} - \Psi_o \quad (2)$$

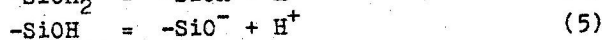
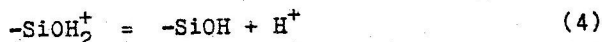
dla $V_{ox} = \text{const}$ i $\Phi_{Si} = \text{const}$

$$\Delta U_{Fb} = \Delta V_g + \Psi_{6,9} - \Psi_{pH_x} \quad (3)$$

ΔU_{Fb} jest różnicą potencjałów elektrycznej warstwy podwójnej przy $pH = 6,9$ i ΔpH_x ($\Delta U_{Fb} = -\Delta \Psi_o$). $\Delta U_{Fb} < 0$, tj. przesunięcie V_g w kierunku wyższych ujemnych wartości, wartość Ψ_{pH_x} jest bardziej dodatnie niż $\Psi_{6,9}$.

W kwaśnym i alkalicznym zakresie pH otrzymuje się prawie liniową zależność pomiędzy ΔU_{Fb} i pH. Można zaobserwować, że nachylenie prostych wynosi odpowiednio 40 i 50 mV/pH. Wartości te są mniejsze niż wynika to z równania Nernsta. W zakresie obojętnych wartości pH (przy pH około 7) krzywa staje się bardziej płaska i nachylenie krzywej staje się mniejsze ze wzrastającym stężeniem elektrolitu. Zatem, staje się oczywiste, że potencjał elektrycznej warstwy podwójnej Ψ_o zależy nie tylko od stężenia jonów H^+ ale również od stężenia jonów elektrolitu. Pomiar w obecności $MgCl_2$ dały zasadniczo te same krzywe. Z wyników tych można wnioskować, że oprócz jonów H^+ jony Cl^- decydują o potencjale Ψ_o .

Jak to zostanie pokazane dalej, jest trudno skorelować pomiarowe wartości potencjału z teoretycznymi wartościami potencjału wynikającymi z modeli granicy faz tlenek - roztwór wodny elektrolitu. Tworzenie się ładunku na granicy faz tlenek - elektrolit wynika zwykle z następujących reakcji dysocjacji znajdujących się w stanie równowagi:



Stałe równowagi tych reakcji są wyrażone przez:

$$K_1 = \frac{[-SiOH][H_s^+]}{[-SiOH_2^+]} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{[-SiO^-][H_s^+]}{[-SiOH]} \quad (7)$$

Ładunek powierzchniowy jest definiowany jako:

$$q_o = z F [-SiOH_2^+] - [-SiO^-] \quad (8)$$

co z równaniami (6) i (7) daje (przy $z = 1$):

$$q_0 = z F \frac{[-\text{SiOH}_2^+][\text{H}_2^+]}{K_1} - \frac{K_2 [-\text{SiOH}]}{\text{H}_\text{S}^+} \quad (9)$$

lub

$$q_0 = \frac{zF [-\text{SiOH}]}{\text{H}_\text{S}^+} \left(\frac{[\text{H}_\text{S}^+]^2}{K_1} - K_2 \right) \quad (10)$$

$-\text{SiOH}$ jest równowagowym stężeniem niezdisocjowanych powierzchniowych grup hydroksylowych, których stężenie zależy od pH roztworu a H_S^+ jest stężeniem jonów wodorowych przy powierzchni tlenku.

Aby wyrazić ładunek powierzchniowy za pomocą potencjału powierzchniowego niezbędnym jest wprowadzić model dyfuzyjnej elektrycznej warstwy podwójnej. Dla uproszczenia wybrano model Gouy-Chapmana.

Zgodnie z teorią Gouy-Chapmana zmiana ładunku dyfuzyjnej warstwy elektrycznej opisana jest równaniem:

$$q_d = A c^{1/2} \sinh \frac{e \Psi_0}{2KT} \quad (11)$$

gdzie: $A = 2\epsilon \cdot 10^{-3} N_0 kT / \pi)^{1/2} = \text{const}$, c - stężenie elektrolitu mol/dm³, N_0 - liczba Avogadro, Ψ_0 - potencjał powierzchniowy, ϵ - stała dielektryczna.

Ponieważ;

$$\text{H}_\text{S}^+ = \text{H}^+ \exp \left(- \frac{e \Psi_0}{kT} \right) \quad (12)$$

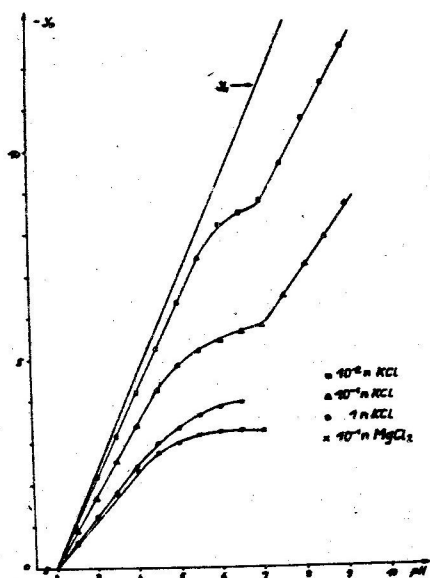
z równań (10) i (11) i warunku elektroneutralności $q_d + q_0 = 0$ otrzymuje się:

$$\sinh \frac{e \Psi_0}{2KT} = \frac{[-\text{SiOH}] F}{K_1 A c^{1/2} [\text{H}^+] \exp \left(- \frac{e \Psi_0}{kT} \right)} \left(\frac{[\text{H}^+]^2 \exp \left(- \frac{2e \Psi_0}{kT} \right)}{K_1} - K_2 \right) \quad (13)$$

Równanie (13) jest prawdziwe dla absolutnych wartości potencjałów elektrycznej warstwy podwójnej dla poszczególnych wartości pH. Jednakże w opisanym metodzie mierzy się względną różnicę potencjałów elektrycznej warstwy podwójnej $\Delta \Psi = \Psi_{6,9} - \Psi_{\text{pH}_x}$, gdzie $\Psi_{6,9}$ jest punktem odniesienia o nieznaną wartość. Punkt odniesienia przy pH = 6,9 został wybrany

dowolnie. Bez uproszczeń nie jest możliwe otrzymanie z równania 13 analitycznego wyrażenia na $\Delta\psi$ które byłoby wolne od potencjałów $\psi_{6,9}$ i ψ_{pH_X} . Dlatego też nie jest możliwe sprawdzenie mierzonych potencjałów za pomocą teorii.

Przyjmując, że w opisanej metodzie nie mierzy się zmian potencjału dipolowego $\Delta\chi$ lub, że potencjał ten jest stały w pomiarowym zakresie pH, określony eksperymentalnie ψ_0 odniesiony jest do wartości ψ_0 w punkcie izoelektrycznym, określonym pomiarami elektrokinetycznymi. Rys. 6 przedstawia zależności potencjału elektrycznej warstwy podwójnej w formie $y = e\psi_0/kT$ przyjmując $\psi_0 = 0$ przy $pH = pH_{i.e.p.} = 2,0$ [4].



Rys. 6. Zależność pomiędzy Y_0 odniesiony do i.e.p. = 2 a wartościami pH (Y_N - potencjał Nernsta).

Zgodnie z pracą Healy'ego i Yatesa [3] gęstość ładunku powierzchniowego q_0 , odniesiony do liczby maksymalnie możliwego ładunku eN_s , jest:

$$\frac{q_0}{eN_s} = \frac{\delta \sinh(Y_N - Y_0)}{1 + \delta \cosh(Y_N - Y_0)} \quad (14)$$

gdzie:

$$Y_N = \frac{e\psi_N}{kT}, \quad \psi_N = \frac{2,303 kT}{e} (pH_{i.e.p.} - pH_X) \quad (\text{potencjał Nernsta})$$

$$pH_{i.e.p.} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2), \quad \Delta pK = pK_2 - pK_1, \quad \delta = 2 \cdot 10^{-pK/2}.$$

Poprzez model Gouy-Chapmana ostatecznie otrzymujemy dla dyfuzyjnej warstwy:

$$\sinh Y_{o/2} = \frac{\gamma \delta \sinh (Y_N - Y_o)}{1 + \cosh (Y_N - Y_o)} \quad (15)$$

c - stężenie elektrolitu, $\gamma = 10^3 \kappa N_s / 4 N_o \cdot c$
 $1/$ - grubość elektrycznej warstwy podwójnej, $1/ = 3,04 \cdot 10^{-8} \frac{1}{I} (\text{cm})$,
 I - siła jonowa.

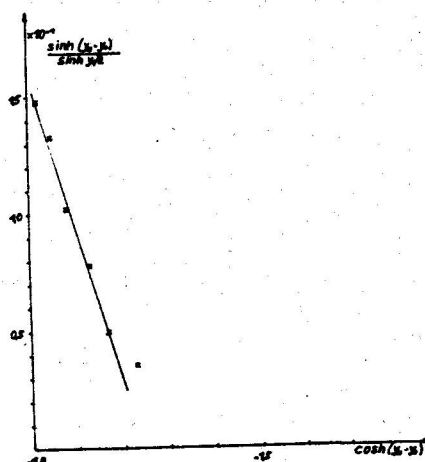
Poprzez przekształcenie równania 13 otrzymuje się:

$$\frac{\sinh (Y_N - Y_o)}{\sinh Y_{o/2}} = \frac{\cosh (Y_N - Y_o)}{\gamma} + \frac{1}{\gamma \delta} \quad (16)$$

Kreśląc zależność $\frac{\sinh (Y_N - Y_o)}{\sinh Y_{o/2}}$ w funkcji $(Y_N - Y_o)$ powinno otrzymać

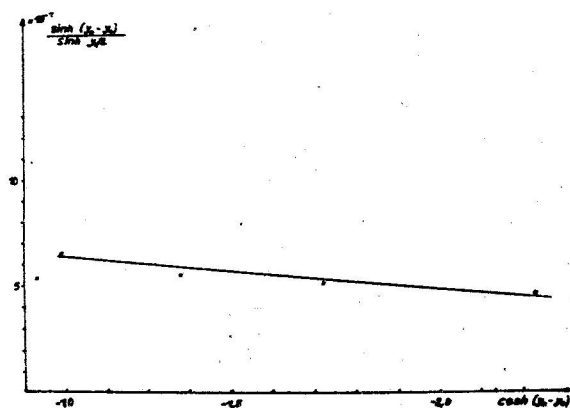
się linię prostą o nachyleniu $\alpha = 1/\gamma$. Jak to widać na rys. 7-9 funkcja ta jest liniowa w pewnych zakresach. Odchylenia od liniowości występuje zarówno w pobliżu i.e.p. (przyjęte jako $\text{pH} = 2$) jak i w pobliżu $\text{pH} = 7$. Z zależności: $\gamma = 10^3 \kappa \frac{N_s}{4 N_o \cdot c}$ można obliczyć N_s , które wyraża się równaniem:

$$N_s = \frac{73,24 \cdot 10^{12} \cdot c}{\text{tg} \alpha \cdot I} \quad (17)$$

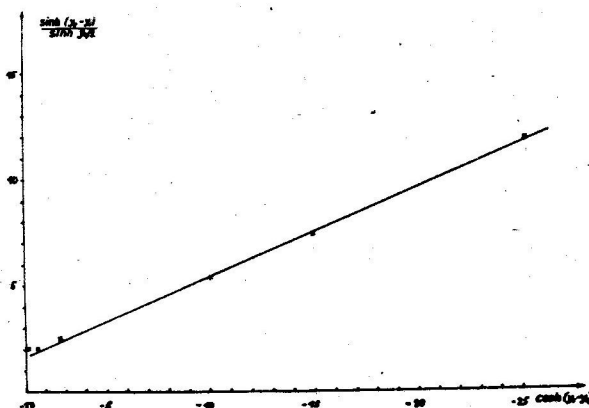


Rys.7. Zależność między $\frac{\sinh(Y_N - Y_o)}{\sinh Y_{o/2}}$

a $\cosh (Y_N - Y_o)$ dla 10^{-2} M KCl.



Rys. 8. Zależność między $\frac{\sinh(Y_N - Y_O)}{\sinh Y_{O/2}}$ a $\cosh(Y_N - Y_O)$ dla 10^{-1} M KCl.



Rys. 9. Zależność między $\frac{\sinh(Y_N - Y_O)}{\sinh Y_{O/2}}$ a $\cosh(Y_N - Y_O)$ dla 1 M KCl.

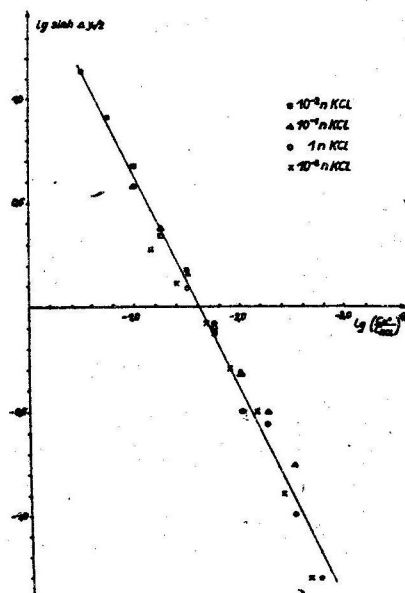
Otrzymano następujące wartości dla N_S :

$$\begin{aligned} 10^{-2} \text{ M KCl } N_S &= 1,12 \cdot 10^{13} \text{ miejsc/cm}^2 \\ 10^{-1} \text{ M KCl } N_S &= 12,9 \cdot 10^{13} \text{ miejsc/cm}^2 \\ 10^0 \text{ M KCl } N_S &< 0 \end{aligned}$$

Chociaż wartość dla 10^{-2} M KCl jest całkiem realna, wartości dla wyższych stężeń elektrolitu, a w szczególności $N_S < 0$ wykazuje, że założenia poczynione nie są poprawne. Trudno osądzić, które z założeń $\Delta\chi = \text{const}$, $\text{pH}_{\text{l.e.p.}} = 2,0$ czy model Gouy-Chapmana nie są spełnione.

Znaleziono jednak następującą empiryczną zależność pomiędzy mierzonymi względnymi potencjałami a stężeniem jonów H^+ oraz Cl^-

$$\sinh \left(\frac{\Delta Y_o}{2} \right) = -a \sqrt{\frac{C_{H^+}}{C_{KCl}}}, \quad \Delta V_o = \frac{e\Delta\psi}{kT} \quad (18)$$



Rys. 10. Zależność pomiędzy mierzoną różnicą potencjałów

$$Y_o = \frac{e\Delta\psi}{kT} a \left(\frac{C_{H^+}}{C_{KCl}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{dla pH } 7.$$

Na rys. 10 funkcja ta jest prezentowana w formie logarytmicznej. Równanie 18 jest spełnione dla wszystkich mierzonych stężeń elektrolitu (również dla 10^{-1} N $MgCl_2$ poniżej pH 7). W tym zakresie $a = 43$. Również powyżej pH = 7 istnieje proporcjonalność pomiędzy $\sinh \frac{\Delta Y_o}{2}$

i $\left(\frac{C_{OH^-}}{C_{KCl}} \right)^{\frac{1}{2}}$, choć zmienia się ona ze zmianą stężenia elektrolitu.

Empiryczne zależności w całym zakresie pH posiadają następujące wyrażenia;

$$\sinh \frac{\Delta Y_o}{2} = - \frac{1}{(C_{KCl})^{1/2}} \left[43 (C_{H^+})^{1/2} - 241 \frac{K_w^{1/2}}{(C_{H^+})^{1/2}} \right] \quad \text{dla } 10^{-1} \text{ N KCl} \quad (19)$$

$$\sinh \frac{\Delta Y_o}{2} = - \frac{1}{(C_{KCl})^{1/2}} \left[43 (C_{H^+})^{1/2} - \frac{112 K_w^{1/2}}{(C_{H^+})^{1/2}} \right] \quad \text{dla } 10^{-2} \text{ N KCl} \quad (20)$$

Wartości dla 1N KCl i 10^{-1} N $MgCl_2$ mierzone tylko powyżej pH 7 również spełniają równanie (18).

Podsumowując można stwierdzić, że zależność pomiędzy mierzonymi potencjałami powierzchniowymi a składem elektrolitu może być opisane empirycznie. Zależność ta nie jest jednak wyprowadzona z teoretycznych zależności wynikających z mechanizmu formowania się granicy fazowej tlenek-elektrolit. Możliwe powody tego są następujące;

1. Nie jest wiadome czy potencjał dipolowy $\Delta\chi$ wchodzi w skład mierzonego potencjału i czy $\Delta\chi$ zmienia się ze zmianą składu roztworu elektrolitu.
2. Prawdopodobnie wpływ inertnego elektrolitu na potencjał powierzchniowy elektrycznej warstwy podwójnej nie może być opisany prostym modelem Gouy-Chapmana.

Wyjaśnienie tych faktów będzie przedmiotem naszych następnych publikacji.

LITERATURA

1. Schenck J.F., J. Colloid Interface Sci. 61 (1977) nr 3, s. 569-576.
2. Bergveld P., De Rooij N.F., Zemel S.N., Nature 273 (1978), s. 438-443.
3. Healy T.W., Yates D.E., J. Electroanal. Chem. 80 (1977), s. 57-66.
4. Perks G.A., Chem. Rev., 65 (1965), s. 177-198.

MEASUREMENT OF ELECTRICAL DOUBLE LAYER POTENTIAL FOR OXIDES BY MEANS OF SEMICONDUCTOR FIELD-EFFECT

A new method for measurement of the electrical double layer potential by means of the semiconductor field-effect has been presented.

Empirical relations between the measured potentials and the concentrations of H^+ and Cl^- ions in the solution have been calculated in the form:

$$\sinh \frac{e\Delta\psi_0}{kT} = -a \left(\frac{c_{H^+}}{c_{Cl^-}} \right)^{1/2}$$

where a is a constant.