

УДК 544.651.13

В.В. Соловійов, С.С. Коваленко

ВРАХУВАННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДОГО ТІЛА НА КІНЕТИКУ ЕЛЕМЕНТАРНОГО АКТУ ГЕТЕРОГЕННИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка

У рамках квантово-механічної теорії елементарного акту неадіабатичних електрохімічних реакцій з використанням моделі сферично-симетричної ізотропної зони проведено розрахунок струмів розряду електрохімічно-активних частинок на межі фаз «тверде тіло – електроліт». Показано, що існуючі у літературі аналогі є окремими випадками отриманих нами результатів. Знайдено значення середньої густини квантових станів у валентній зоні та зоні провідності речовини твердотільного електрода при гетерогенному перенесенні заряду.

Вступ

Однією із сучасних теорій елементарного акту перенесення заряду на межі фаз «тверде тіло – поліарна рідина» є квантово-механічна теорія, основні положення якої були закладені Р.Р. Догонадзе, Ю.А. Чізмаджем та А.М. Кузнєцовим в першій половині 60-х років минулого століття [1-4]. В рамках існуючої квантово-механічної теорії елементарного акту неадіабатичного перенесення заряду на межі фаз «напівпровідник – електроліт» розрахунок струмів розряду електрохімічно-активних частинок (ЕАЧ) проводився за деяких додаткових умов та спрощень, однією із яких є припущення, що густина $\rho = \rho(E)$ квантових станів у напівпровіднику слабо залежить від енергії E , тобто «дефакто» використовується модель $\rho(E) = \rho = \text{const}$, а сама стала ρ виступає параметром теорії.

Ми провели розрахунок струмів розряду ЕАЧ на твердотільному електроді відмовившись від цього припущення. Натомість для густини квантових станів у зоні провідності (валентній зоні) ми використали стандартний закон для густини квантових станів поблизу дна ізотропної сферично-симетричної зони.

Кінетика елементарного акту перенесення електрона на твердотільному електроді

Розглянемо елементарний акт розряду ЕАЧ, що знаходиться в електроліті, на поверхні твердотільного електрода:



У відповідності із загальною теорією (див., наприклад, [3]) густина струму в системі може бути подана у вигляді

$$j = j_{ns} - j_{sn} = (j_{ns}^{(e)} + j_{ns}^{(p)}) - (j_{sn}^{(e)} + j_{sn}^{(p)}),$$

де j_{ns} та j_{sn} – відповідно густини анодного та катодного струмів, верхні індекси e та p вказують на тип зони (e для зони провідності, p – валентній зоні).

Зв'язок між катодним j_{sn} та анодним j_{ns}

струмами є таким:

$$j_{ns} = j_{sn} \cdot e^{\eta/kT},$$

де η – перенапряга в об'ємі електрода, k – стала Больцмана, e – заряд електрона.

Зауважимо, що остання формула справедлива як для діркової $j^{(p)}$ так і для електронної $j^{(e)}$ складових густини струму розряду.

Використовуючи стандартну модель структури краю ізотропної сферично-симетричної зони, в рамках існуючої квантово-механічної теорії елементарного акту гетерогенних електрохімічних реакцій ми провели розрахунок струмів розряду $j_{sn}^{(p)}$ та $j_{ns}^{(e)}$. Не зупиняючись на складних технічних обрахунках, наводимо лише остаточний результат:

$$j_{sn}^{(p)} = j_0^{(p)} \exp\left\{-\beta_p \cdot \frac{e\eta_k}{kT}\right\},$$

$$j_{sn}^{(e)} = j_0^{(e)} \exp\left\{(1-\beta_e) \cdot \frac{e\eta_k}{kT} - \frac{e\eta}{kT}\right\},$$

де $j_0^{(p)}$ та $j_0^{(e)}$ – це дірковий та електронний струми обміну, які мають відповідно такий вигляд:

$$j_0^{(p)} = A_p N_p \exp\left\{-\frac{\Omega_p^2}{8\lambda kT}\right\} D^{-3/2} \left[\frac{\Omega_p}{\sqrt{2\lambda kT}}\right],$$

$$j_0^{(e)} = A_e N_e \exp\left\{-\frac{\Omega_e^2}{8\lambda kT}\right\} D^{-3/2} \left[\frac{\Omega_e}{\sqrt{2\lambda kT}}\right],$$

де

$$A_{p,e} = \frac{eI_{ef}}{\hbar} |L_{ef}|^2 \left(\frac{\pi}{\lambda kT}\right)^{1/2} \left(\frac{2\lambda}{kT}\right)^{3/4} c_{red}^{\beta_{p,e}} c_{ox}^{1-\beta_{p,e}},$$

$$\Omega_{p,e} = \lambda + \Delta_{p,e} \mp e(\phi_n^0 - \phi_k^0).$$

Нами були використані такі позначення: N_p та N_e – ефективні густини квантових станів відповідно у валентній зоні та зоні провідності, ϕ_n^0 та ϕ_k^0 – рівноважні потенціали в об'ємі напівпровідника та на контакті з електролітом, $\eta_k = \phi_k - \phi_k^0$ – перенапряга