

## n-InP 半导体电极平带电位的研究

钱士元 钱道荪\* 孙璧嫒

(上海交通大学应用化学系)

用微分电容法及强光照开路电位法研究了电解质溶液的 pH、氧化还原对、交流电频率、n-InP 晶面及表面处理对其液结界面平带电位的影响,并测定了 n-InP 半导体电极的一些参数。

近年来半导体光电化学电池的研究得到了广泛重视,而半导体电极在电解液中的平带电位  $\varphi_{fb}$  是一个重要参数,它对光电化学电池输出特性有重要影响。

Wrighton 等<sup>[1]</sup>测定了 n-InP(100)面的平带电位;Cardon 等<sup>[2]</sup>研究了 n-InP(111)面的平带电位;Bard 等<sup>[3]</sup>研究了 InP 在乙腈溶液中的平带电位。关于 n-InP(111)面的平带电位的研究尚未见报道。

本文用微分电容法及强光照开路电位法对 n-InP(111)面的平带电位进行了较全面的研究。

### 实 验

#### 一、电极

低阻掺锡 n-InP 片用 04# 砂纸打磨后以 6:1:1:196% HNO<sub>3</sub>-37% HCl-100% HOAc-70% HClO<sub>4</sub> 腐蚀液腐蚀 20 min。用铟合金作欧姆接触,用银环氧树脂把引线粘在合金上,并用石蜡封涂,只露出所需工作面(0.5×0.5 cm<sup>2</sup>)。辅助电极用面积为 3×3 cm<sup>2</sup> 的铂网,参考电极用饱和甘汞电极。

#### 二、溶液

电解质溶液用分析纯试剂以重蒸馏水配成,测量前通高纯氮 20 min,开路下放置在暗盒内十多小时<sup>[4]</sup>。溶液的 pH 值用 pH S-3 型 pH 计测量。

#### 三、微分电容测量

用交流电桥测量微分电容。交流讯号为 7 mV,电极电位控制精度为 1 mV。电容有效读数为三位,计算时计入表面粗糙因子 1.3<sup>[4]</sup>。

#### 四、强光照下开路电位测量

用自制的高稳定 500 W 氙灯光源,经冷光膜反光碗聚焦,光强约 1 W/cm<sup>2</sup>。用 PZ8 数字电压表测量电极电位。

1982 年 5 月 18 日收到。本文曾在“1981 年全国砷化镓及有关化合物会议”上宣读。

\* 通讯联系人。

## 结果及讨论

### 一、微分电容法测定平带电位

n 型半导体电极的微分电容  $C$  (严格说是空间电荷区的微分电容  $C_{sc}$ ) 在耗尽层情况下与电极电位  $\phi$  间符合 Mott-Schottky 等式<sup>[5]</sup>:

$$1/C^2 = 2(\Delta\phi_{sc} - kT/e) / \epsilon_0 \epsilon_r e N_D \quad (1)$$

而

$$\Delta\phi_{sc} = \phi - \phi_{rb}$$

式中  $\Delta\phi_{sc}$  是空间电荷区压降, 其它符号同文献<sup>[5]</sup>. 由式(1)可知  $1/C^2 - \phi$  为直线, 从与  $\phi$  轴相交的点可确定  $\phi_{rb}$ .

由图 1 可见直线的线性良好,  $\phi_{rb}$  重现性也较好.

### 二、强光下开路电位法测定平带电位

光照电极时, 产生光注入, 当光足够强时, 能带弯曲消失, 此时测得的开路电位即平带电位. 在本实验中, 当光强再增加 50% 时, 电位变化极小, 所以认为已达饱和.

由表 1 实验结果可知, 用上述两种方法求得的  $\phi_{rb}$  值之差在 0.14 V 内, 这与用其它电极所得的数值之差在 0.2 V<sup>[6]</sup> 以内是一致的. 在以后的讨论中均以电容法为准.

### 三、熔液 pH 对 $\phi_{rb}$ 的影响

将表 1 结果绘于图 2, 应用最小二乘法进行数据处理, 得到  $-56 \text{ mV/pH}$ , 这与其它半导体电极如  $\text{Ge}^{[4]}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{GaAs}^{[3]}$ 、 $\text{GaP}^{[7]}$  所得结果  $-60 \text{ mV/pH}$  基本一致. 与  $\text{Ge}^{[4]}$ 、 $\text{GaP}^{[7]}$  情况相似, 在 InP 表

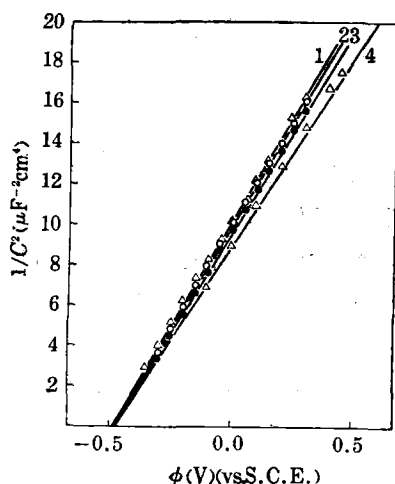


图 1 n-InP (111) 面电极在 1 M KCl + 0.1 M HCl 溶液 (pH=0.9) 中  $1/C^2$  与  $\phi$  的关系 (频率  $f=2 \text{ kHz}$ )

[Mott-Schottky plots of  $1/C^2$  to  $\phi$  for (111) plane, of n-InP electrode, in 1 M KCl + 0.1 M HCl solution,  $f=2 \text{ kHz}$ ]

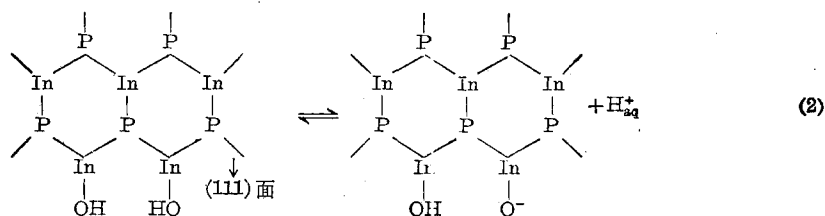
1— $\phi_{rb} = -0.52 \text{ V}$ ; 2— $\phi_{rb} = -0.51 \text{ V}$ ; 3— $\phi_{rb} = -0.50 \text{ V}$ ; 4— $\phi_{rb} = -0.50 \text{ V}$

表 1 不同 pH 条件下以开路电位法与以微分电容法确定的平带电位的比较

(The flat-band potential  $\phi_{rb}$  obtained by the capacitance and open circuits photopotential measurements in electrolytes of different pH values)

pH 值 (pH value)	(111) 面的 $\phi_{rb}$ [ $\phi_{rb}$ of (111) plane (V) (vs. S. C. E.)]					
	0.9	1.75	2.1	4.8	6.15	11.95
开路电位法 (Open circuit photopotential method)	-0.52	-0.56	-0.54	-0.65	-0.75	-0.98
微分电容法 (Differential capacitance measurement)	-0.51	-0.58	-0.58	-0.78	-0.88	-1.12
两方法之差 (Difference between these two methods)	0.01	0.02	0.04	0.13	0.13	0.14

面上生成水化氧吸附膜<sup>[8]</sup>, 它与溶液中  $H^+$  形成如下平衡:



并在界面上生成 Helmholtz 双电层, 从而可推导出  $25^\circ\text{C}$  时  $\varphi_{rb}$  与 pH 的关系<sup>[5,9]</sup> 为:

$$\varphi_{rb} = K - 0.059 \text{ pH} \quad (3)$$

式中  $K$  为常数。实验结果与上述假设基本一致, 较 Cardon 等<sup>[2]</sup> 得出的结果  $-41\text{mV/pH}$  更接近于式(3)的计算值。

#### 四、不同氧化还原对对平带电位的影响

在  $1\text{ M KCl}$  溶液中分别加入  $\text{Fe}^2/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$  四种不同氧化还原对后测定  $\varphi_{rb}$  与 pH 值, 结果见图 3。为了不影响总离子浓度及微分电容需在理想极化电极下才能得到良好的线性, 故加入的氧化还原对浓度不宜过大。由图 3 可知, 加入氧化还原对后, 扣除 pH 影响, 对  $\varphi_{rb}$  并无影响, 因而对 Helmholtz 层压降  $\Delta\varphi_H$  亦无影响<sup>[9]</sup>, 这说明: (1) 加入氧化还原对不发生吸附, 特别须要注意的是  $\text{S}^{2-}$  及  $\text{I}^-$  是特性吸附离子, 但由于电极表面上生成  $\text{InO}^-$  悬挂键而带负电荷[式(2)], 对负离子具有排斥作用, 故不发生吸附<sup>[10]</sup>; (2) 氧化还原对与半导体交换电子或空穴仅在那些与导带或价带能量相同的离子中进行, 当氧化还原对浓度不大时, 交换电流很小<sup>[10]</sup>, 可逆性差, 故  $\Delta\varphi_H$  仅取决于式(2)。

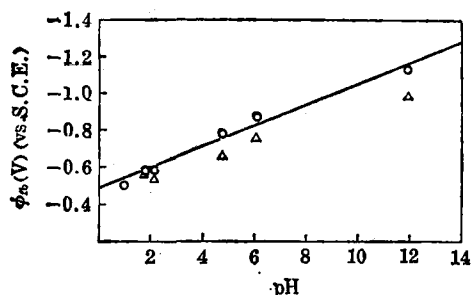


图 2 n-InP(111)面在  $1\text{ M KCl}$  溶液(用  $\text{HCl}$  或  $\text{NaOH}$  调节 pH) 中的平带电位与 pH 的关系

[Flat-band potential  $\varphi_{fb}$  vs. pH for (111) plane of n-InP in  $1\text{ M KCl}$  solution (pH adjusted with  $\text{HCl}$  and  $\text{NaOH}$ )]

○—微分电容法测定的  $\varphi_{fb}$ ; △—开路电位法测定的  $\varphi_{fb}$

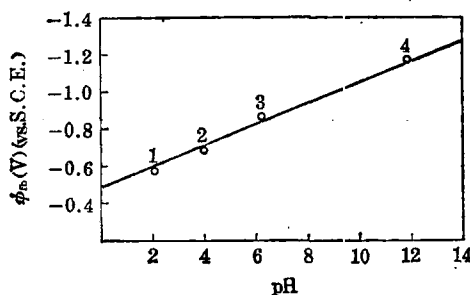


图 3 加入氧化还原对后 n-InP(111)面电极平带电位与 pH 的关系

[Flat-band potential  $\varphi_{fb}$  vs. pH for (111) plane of n-InP in different redox-electrolytes]

1— $1\text{ M KCl}+0.1\text{ M HCl}+0.01\text{ M FeCl}_3+0.01\text{ M FeSO}_4$ ,  $\varphi_{\text{redox}}=0.45\text{ (V)}$  (vs. S. C. E.); 2— $1\text{ M KCl}+0.1\text{ M KI}+0.02\text{ M I}$ ,  $\varphi_{\text{redox}}=0.32\text{ (V)}$  (vs. S. C. E.); 3— $1\text{ M KCl}+0.01\text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6+0.01\text{ M K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\varphi_{\text{redox}}=0.23\text{ (V)}$  (vs. S. C. E.); 4— $1\text{ M KCl}+0.02\text{ M Na}_2\text{S}+0.01\text{ M S}$ ,  $\varphi_{\text{redox}}=-0.64\text{ (V)}$  (vs. S. C. E.)

直线表示未加氧化还原对时的  $\varphi_{fb}$  与 pH 的关系

### 五、交流频率对微分电容及微分电阻的影响

从 n-InP(111) 面频率  $f$  在 0.5~20 kHz 时的  $1/C^2-\phi$  及  $R^2-\phi$  图(图 4、5)可知存在松弛现象. 应用表面态的松弛现象, 可合理地解释实验结果. 实验证明, 在 p-InP 液结中存在表面态<sup>[11]</sup>, 对 n-InP 的研究则尚少. 据文献<sup>[4, 12]</sup>报道, 对于半导体与电解液界面的等效电路, 因  $C_H$  比  $C_{sc}$  大两个数量级, 故而  $C_H$  可略而不计; 对于低阻半导体, 也因  $R_s$  很小而可不计, 且由于暗电流很小, 漏电电阻亦可忽略, 因此电极等效电路可简化成图 6 形式. 根据计算, 电极等效串联电容及串联可电阻写成如下形式:

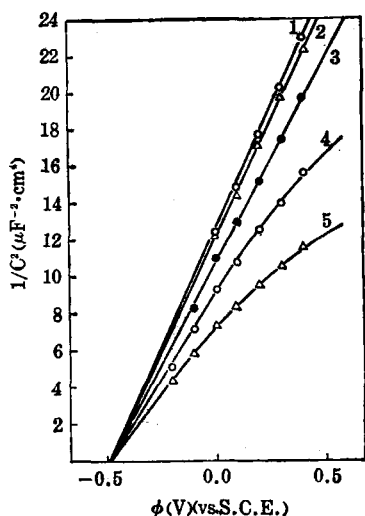


图 4 n-InP(111)面电极在 1 M KCl + 0.1 M HCl 溶液中不同频率的  $1/C^2$  与  $\phi$  的关系

[ $1/C^2$  vs.  $\phi$  for (111) plane of n-InP electrode in 1 M KCl + 0.1 M HCl solution at different frequencies]

1— $f=10$  kHz, 20 kHz; 2— $f=5$  kHz; 3— $f=2$  kHz; 4— $f=1$  kHz; 5— $f=0.5$  kHz

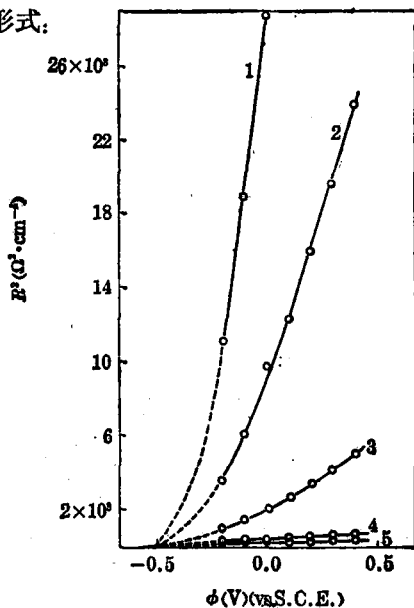


图 5 n-InP(111)面在 1 M KCl + 0.1 M HCl 溶液中  $R^2$  与  $\phi$  的关系

[ $R^2$  vs.  $\phi$  for (111) plane of n-InP electrode]

1— $f=0.5$  kHz; 2— $f=1$  kHz; 3— $f=2$  kHz; 4— $f=5$  kHz; 5— $f=10$  kHz

表 2 电极空间电荷区和表面态的电阻、电容

(Resistance and capacitance of the space charge layer and the surface states of the semiconductor electrode)

$\phi$ (V) (vs. S. C. E.)	20 kHz		5 kHz		2 kHz		1 kHz		0.5 kHz	
	$R_{sc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_{sc}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_{ss}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_{ss}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_{ss}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_{ss}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_{ss}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_{ss}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_{ss}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_{ss}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
0.0	14.9	0.284	1980	.246	2040	.116	2120	.123	2190	.127
0.1	15.2	0.260	2100	.206	2040	.110	2090	.119	2160	.126
0.2	15.7	0.238	2040	.078	2030	.103	2100	.117	2150	.125
0.3	15.9	0.222	2130	.119	2110	.108	2120	.117	2180	.124
0.4	16.2	0.209	2150	.279	2160	.117	2200	.119	2240	.124

$$C = C_{sc} + (1 + C_{ss}/C_{sc}) / [(2\pi f)^2 C_{ss} R_{ss}^2 + (1/C_{ss} + 1/C_{sc})] \quad (4)$$

$$R = R_{sc} + R_{ss} / [(2\pi f)^2 R_{ss}^2 C_{sc}^2 + (1 + C_{sc}/C_{ss})^2] \quad (5)$$

由上两式可知,随着  $f$  的增加,  $C$  及  $R$  迅速减少,最后趋于定值  $C_{sc}$  及  $R_{sc}$ . 由  $1/C - \log f$  及  $\log R - \log f$  图(图 7、8)可知,当  $f > 10\text{kHz}$  时,  $1/C$  及  $R$  趋于常数,即表面态影响消失,此结论与 Gerischer 观点一致<sup>[10]</sup>. 以  $20\text{kHz}$  时的  $C$  及  $R$  作为  $C_{sc}$  及  $R_{sc}$ ,应用模拟方法可得到  $R_{ss}$  及  $C_{ss}$ (表 2). 由表 2 可看出,其值基本不变,其时间常数为  $0.2\text{ms}$ .

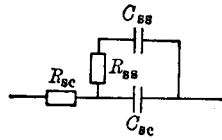


图 6 简化的电极等效电路

(Simplified equivalent circuit of electrode)  
 $R_{sc}$ —空间电荷区电阻;  $R_{ss}$ —表面态电阻;  $C_{sc}$ —  
 空间电荷区电容;  $C_{ss}$ —表面态电容

由式(4)及图 4 可知,当  $f$  高于  $2\text{kHz}$  时,第二项很小,故仍可较好地符合 Mott-Schottky 等式,  $1/C^2 - \varphi$  为一直线;当  $f$  较低时,第二项较大,故曲线偏离直线而向下弯. 随着  $\varphi$  的减小,  $C_{sc}$  增大,第二项影响减小,故又能符合直线;最后当  $\varphi = \varphi_{fb}$  时,  $C_{sc}$  很大,第二项可忽略,因此各线仍交在一点上.

因  $R_{sc}$  近似地正比于空间电荷区宽度  $W$ , 而  $W = W_0(\varphi - \varphi_{fb})^{1/2}$ , 故  $R_{sc}^2$  近似地正比于  $(\varphi - \varphi_{fb})$  (见图 5 中  $10\text{kHz}$ ,  $5\text{kHz}$  时的曲线). 当  $\varphi = \varphi_{fb}$  时,  $R_{sc} = 0$ , 且  $C_{sc}$  很大, 故  $R^2 = 0$ , 因此图 5 中各线都落在  $\varphi$  轴的  $\varphi_{fb}$  点上.

## 六、晶面及表面处理对平带电位的影响

用微分电容法对 n-InP 的不同晶面的  $\varphi_{fb}$  测定结果见表 3. 由于(100)面电极的载流子浓度  $N_D$  较大, 而  $N_D$  对  $\varphi_{fb}$  也有影响, 换算成  $N_D = 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  后,  $\varphi_{fb} = -0.64 \text{V}$  (vs. S. C. E.). 此结果与(III)面、(111)面比较可看出, (100)面与(III)面接近, 而与(111)面相差较大.

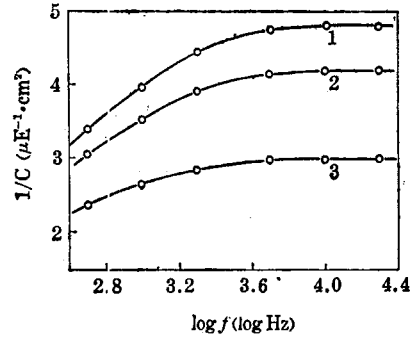


图 7 n-InP(111)面在  $1\text{M KCl} + 0.1\text{M HCl}$  溶液中不同电位下  $1/C$  与  $\log f$  的关系  
 [ $1/C$  vs.  $\log f$  for (111) plane, of n-InP in  $1\text{M KCl} + 0.1\text{M HCl}$  solution at different potential]  
 1— $\varphi = -0.4\text{V}$ ; 2— $\varphi = -0.2\text{V}$ ; 3— $\varphi = -0.1\text{V}$

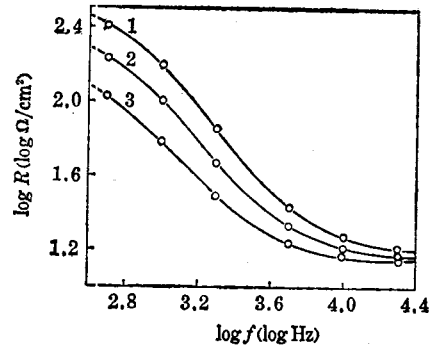


图 8 n-InP(111)面在  $1\text{M KCl} + 0.1\text{M HCl}$  溶液中不同电位下  $\log R$  与  $\log f$  的关系  
 [ $\log R$  vs.  $\log f$  for (111) plane of n-InP in  $1\text{M KCl} + 0.1\text{M HCl}$  solution at different potential]  
 1— $\varphi = -0.4\text{V}$ ; 2— $\varphi = -0.0\text{V}$ ; 3— $\varphi = -0.2\text{V}$

表 3 不同晶面的 n-InP 电极的平带电位

(The flat-band potential of n-InP electrode with different crystalline planes)

1 M KCl+0.1 M HCl

电 极 晶 面 (Crystalline plane)	(100)	(111)	(111)
$N_D(\text{cm}^{-3})$	$1.05 \times 10^{18}$	$3.7 \times 10^{17}$	$4.2 \times 10^{17}$
$\varphi_{fb}(\text{V})(\text{vs. S. C. E.})$	-0.66	-0.65	-0.51

对同一片电极采用四种不同表面处理: (1) 用 6:1:1:1 96%  $\text{HNO}_3$ -37%  $\text{HCl}$ -100%  $\text{HOAc}$ -70%  $\text{HClO}_4$  腐蚀液腐蚀 10 min 的  $\varphi_{fb}$  为 -0.51 V(vs. S. C. E., 以下均同); (2) 在方法(1)处理后再用 3:1:1 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  腐蚀 2 min 的  $\varphi_{fb}$  也为 -0.51 V; (3) 电极表面经内圆切割机切割后, 在方法(1)的腐蚀液中腐蚀 2 min 的  $\varphi_{fb}$  为 -0.38 V; (4) 用 04# 金相砂纸磨光后在方法(1)的腐蚀液中腐蚀 2 min 的  $\varphi_{fb}$  为 -0.63 V. 从结果可见, 不同腐蚀方法对  $\varphi_{fb}$  并无影响, 而机械处理则有明显影响, 这是由电极表面产生缺陷和位错所引起.

表面切割过的电极在第一次测量后用方法(1)腐蚀 5 min, 其  $\varphi_{fb}$  为 -0.47 V, 再腐蚀 10 min 为 -0.51 V, 以后则基本不变. 用砂纸打磨过的电极在第一次测量后用方法(1)腐蚀 10 min, 其  $\varphi_{fb}$  为 -0.56 V, 再腐蚀 10 min 为 -0.52 V. 由此可见, 机械处理仅引起表面结构的变化, 这与 Gerischer<sup>[5]</sup> 的观点一致.

### 七、半导体电极参数的计算

应用式(1)及图 4 中的 20 kHz 直线斜率算出  $N_D$  为  $4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 利用式  $W_0 =$

$(2\varepsilon_r\varepsilon_0/eN_D)^{1/2}$  及  $\mathcal{E}_m = (2eN_D/\varepsilon_r\varepsilon_0)^{1/2}$  算出

空间电荷区压降为 1V 时的空间电荷区宽度

$W_0$  为  $5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 、最大电场强度  $\mathcal{E}_m$  为

$3.5 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 由电子及空穴折合质量

$m_n^* = 0.077$ ,  $m_p^* = 0.8$ , 禁带宽度  $E_g = 1.31 \text{ eV}$

<sup>[13]</sup> 以及本征载流子浓度  $n_i = 2.63 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$

<sup>[14]</sup>, 可算出有效状态密度  $N_C = 1.1 \times 10^{18}$

$\text{cm}^{-3}$ , 由此推得电极表面导带能级  $E_C = E_{fb}$

$-kT \ln(N_D/N_C) = E_{fb} + 0.024 \text{ eV}$ . 因不同

pH 下  $\varphi_{fb}$ (相应于  $E_{fb}$ )为已知的(图 2), 故可

确定不同 pH 下半导体电极表面的能带位置

(图 9).

本文承复旦大学吴浩青教授审阅, 特此

致谢.

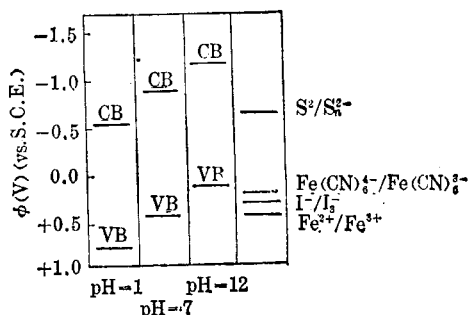


图 9 n-InP 电极 (111) 面在不同溶液中的表面导电 (CB)、价带 (VB) 及氧化还原对  $E_{redox}$  的位置

[Position of the conduction band edge (CB), valence band edge (VB) of (111) plane of n-InP electrode and  $E_{redox}$  in different solutions]

### 参 考 文 献

- [1] A. B. Ellis, J. M. Bolts, M. S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1603 (1977).

- [2] A. M. Van Wezemael, W. H. Laflere, F. Cardon, *J. Electroanal. Chem.* **87**, 105 (1978).
- [3] P. A. Kohl, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 598 (1979).
- [4] A. K. Vijh, "Electrochemistry of Metals and Semiconductor", p. 34, New York, Marcel Dekker, 1973.
- [5] H. Gerischer, in "Solar Energy Conversion", ed. by B. O. Seraphin, p. 118, New York, Springer-Verlag, 1979.
- [6] 野上晓一, 电气化学および工业物理化学 **49**, 56 (1981).
- [7] Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1503 (1980).
- [8] S. Menezes, H. J. Lewerenz, F. A. Thiel, K. J. Bachmann, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 710 (1981).
- [9] R. N. Noufi, P. A. Kohl, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 375 (1978).
- [10] H. Gerischer, in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", ed. by P. Delahay, Vol. I, p. 161, New York, Interscience, 1961.
- [11] R. N. Dominey, N. S. Lewis, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1261 (1981).
- [12] S. B. Deutscher, J. H. Richardson, S. P. Perone, J. Resenthal, J. Ziemer, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **70**, 36 (1980).
- [13] 刘恩科, 朱秉升, "半导体物理", 第 363 页, 北京, 国防工业出版社, 1979.
- [14] R. C. Neville, "Solar Energy Conversion: The Solar Cell", p. 79, New York, Elsevier, 1978.

## A STUDY OF THE FLAT-BAND POTENTIAL OF n-InP SEMICONDUCTOR ELECTRODE

QIAN SHI-YUAN    QIAN DAO-SUN\*    SUN BI-ROU

(Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiaotong University)

### ABSTRACT

In this paper the flat-band potential of (111) plane, of n-InP, is determined by two methods, the first is to determine the differential capacitance and the second is to determine the open-circuit potential when the electrode is illuminated with a light of enough intensity. The results obtained from these two methods differ less than 0.14V. Many factors, such as pH, redox couples, frequency, crystalline plane and surface treatment are investigated. The influence of pH on the flat-band potential is -56V/pH, and four redox couples, i. e.  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$  as well as the frequencies do not influence the flat-band potential, the relaxation phenomena of the capacitance and the resistance can be explained by the existence of surface states. The crystalline plane and the surface treatment influence the flat-band potential obviously. Finally, the donor concentration and the position of the energy band edge are calculated.