

## $n\text{-InP}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 界面在小信号 电流阶跃下的暂态行为

钱道荪\* 赵俊

(上海交通大学应用化学系, 上海 200030)

**摘要** 应用小信号电流阶跃法研究了光照下  $n\text{-InP}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  界面, 此时电位变化符合双指数规律, 这和理论推导是一致的。在时间很短时, 电位与时间成线性关系, 从直线斜率可求出空间电荷区电容。

**关键词:** 磷化铟 半导体电极 光电化学 暂态方法

应用小信号电流阶跃法研究半导体电极在光照下暂态响应尚未见文献报导。本文应用此法研究了  $n\text{-InP}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  体系。从半导体溶液界面等效电路通过推导得出电位变化符合双指数规律, 实验证实了此理论。根据理论模型及实验结果提出了一个测试半导体电极在光照下的空间电荷区电容的新方法。文中还研究了光强的影响。

### 1 理论部分

半导体电极在光照下等效电路如图1所示<sup>[1]</sup>。根据克希霍夫定律, 空间电荷区电容  $C_{sc}$  上电压降  $V_{sc}$  应满足下面微分方程

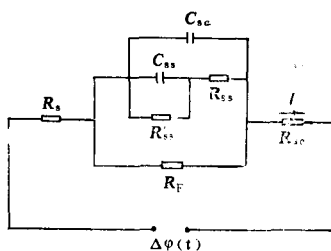


图1 半导体电极等效电路

Fig. 1 Equivalent circuit of semiconducting electrode

$R_s$ : series resistance

$R_{sc}$ : resistance of space charge region

$C_{sc}$ : capacity of space charge region

$R_{ss}R'_{ss}$ : resistance of surface states

$R_F$ : Faradic resistance

$$\frac{d^2V_{sc}}{dt^2} + P \frac{dV_{sc}}{dt} + Q \left[ V_{sc} - \frac{R_F(R_{ss} + R'_{ss})}{R_{ss} + R'_{ss} + R_F} J \right] = 0 \quad (1)$$

式中  $J$  为流过界面的电流密度，而

$$P = \frac{R'_{ss} C_{ss} (R_{ss} + R_F) + R_F C_{sc} (R_{ss} + R'_{ss})}{R_{ss} R'_{ss} R_F C_{ss} C_{sc}}$$

$$Q = \frac{R_{ss} + R'_{ss} + R_F}{R_{ss} R'_{ss} R_F C_{ss} C_{sc}} \quad (2)$$

令  $\Delta = P^2 - 4Q$ ，则

$$\Delta = \frac{[R'_{ss} C_{ss} (R_{ss} + R_F) + R_F C_{sc} (R_{ss} + R'_{ss})]^2 - 4R_{ss} R'_{ss} R_F C_{ss} C_{sc} (R_{ss} + R'_{ss} + R_F)}{R_{ss}^2 R'_{ss}^2 R_F^2 C_{ss}^2 C_{sc}^2}$$

由关系式  $a^2 + b^2 \geq 2ab$  可知  $\Delta$  的分子项符合下列不等式

$$\begin{aligned} \text{分子项} &\geq 4R'_{ss} C_{ss} R_F C_{sc} (R_{ss} + R_F) (R_{ss} + R'_{ss}) \\ &\quad - 4R_{ss} R'_{ss} R_F C_{ss} C_{sc} (R_{ss} + R'_{ss} + R_F) \\ &= 4R'_{ss}{}^2 R_F^2 C_{ss} C_{sc} > 0 \end{aligned}$$

且  $\Delta$  的分母项也大于零，故  $\Delta > 0$ ，此时方程式 (1) 的解为

$$V_{sc}(t) = k_1 \exp(r_1 t) + k_2 \exp(r_2 t) + V_{sc}(\infty) \quad (3)$$

式中  $k_1, k_2$  为积分常数， $r_{1,2} = \frac{1}{2} [-P \pm (P^2 - 4Q)^{1/2}]$ ，而  $V_{sc}$  的稳态值  $V_{sc}(\infty) = J(R_{ss} + R'_{ss})R_F / (R_{ss} + R'_{ss} + R_F)$ 。由式 (2) 可知  $P > 0$ ， $Q > 0$  且  $P^2 > P^2 - 4Q > 0$ ，即  $P > (P^2 - 4Q)^{1/2}$ ，故  $r_{1,2} < 0$ 。

方程式 (1) 的边界条件为

$$V_{sc}(0) = 0 \quad V_{ss}(0) = 0$$

$$V_{sc}(\infty) = \frac{(R_{ss} + R'_{ss})R_F}{R_{ss} + R'_{ss} + R_F} J \quad V_{ss}(\infty) = \frac{R_F R'_{ss}}{R_F + R_{ss} + R'_{ss}} J$$

$$\left. \frac{dV_{sc}}{dt} \right|_{t=0} = \frac{J}{C_{sc}}$$

由上述边界条件得到

$$k_1 + k_2 = -\frac{R_F(R_{ss} + R'_{ss})}{R_F + R_{ss} + R'_{ss}} = -V_{sc}(\infty)$$

$$r_1 k_1 + r_2 k_2 = \frac{J}{C_{sc}} \quad (4)$$

由 (4) 解得

$$k_1 = \frac{2(R_{ss} + R'_{ss} + R_F) - (R_{ss} + R'_{ss})R_F C_{sc} (P + \Delta^{1/2})}{2C_{sc} (R_{ss} + R'_{ss} + R_F) \Delta^{1/2}} J$$

$$k_2 = \frac{(R_{ss} + R'_{ss})R_F C_{sc} (P - \Delta^{1/2}) - 2(R_{ss} + R'_{ss} + R_F)}{2C_{sc} (R_{ss} + R'_{ss} + R_F) \Delta^{1/2}} J \quad (5)$$

由图 1 可知电位变化

$$\Delta\varphi(t) = J(R_s + R_{sc}) + V_{sc}(t) = J\left(R_s + R_{sc} + \frac{(R_{ss} + R'_{ss})R_F}{R_{ss} + R'_{ss} + R_F}\right) + k_1 \exp(r_1 t) + k_2 \exp(r_2 t) \quad (6)$$

当  $t = \infty$  时, 得到稳态时电位变化

$$\Delta\varphi(\infty) = J\left(R_s + R_{sc} + \frac{(R_{ss} + R'_{ss})R_F}{R_{ss} + R'_{ss} + R_F}\right) \quad (7)$$

当  $t = 0$  时, 得到

$$\Delta\varphi(0) = J(R_s + R_{sc}) \quad (8)$$

说明在  $t = 0$  时电位有一突跃, 其数值为  $\Delta\varphi(0)$ ; 在  $t$  很小时, (6) 式取一级近似, 并利用 (4) 式可得到

$$\Delta\varphi(t) = J(R_{ss} + R_{sc}) + \frac{J}{C_{sc}} t \quad (9)$$

说明  $\Delta\varphi(t) \sim t$  为一直线, 从斜率由  $J$  值可求  $C_{sc}$ , 这是一种测定半导体电极在光照下  $C_{sc}$  的新方法。由 (6) 及 (7) 二式可知

$$\ln[\Delta\varphi(\infty) - \Delta\varphi(t)] = -\frac{1}{2}(P - \Delta^{1/2})t + \ln(-k_1 + k_2 \exp(-\Delta^{1/2}t))$$

当  $t$  较大时, 指数项可略去, 上式可简化为

$$\ln[\Delta\varphi(\infty) - \Delta\varphi(t)] = -\frac{1}{2}(P - \Delta^{1/2})t + \ln(-k_1) \quad (10)$$

说明  $\ln[\Delta\varphi(\infty) - \Delta\varphi(t)]$  对  $t$  作图为一一直线, 从截距可求出  $k_1$ , 再由关系式 (4)

$$k_1 + k_2 = -V_{sc}(\infty) = -\Delta\varphi(\infty) + \Delta\varphi(0)$$

可求  $k_2$ 。

## 2 实验部分

电极为  $n$ -InP(掺 Sn(100)面),  $N_D$  为  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , 测试前用  $\text{H}_2\text{SO}_4(98\%): \text{H}_2\text{O}_2(30\%) = 1:1$  的腐蚀液处理 20 分钟, 然后用重蒸馏水洗净。溶液组成为  $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3 + 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 + 1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ , 实验采用铂丝作参比电极, 电极电位均相对于饱和甘汞电极。光源采用自制的五百瓦高稳定氙灯光源, 实验装置如图 2 所示。XJ-4795 波形存储器用 MFS-2A 脉冲信号发生器产生的前置脉冲进行外触发, 电流阶跃信号较前置脉冲信号延迟  $200 \mu\text{s}$ 。为了测定  $\Delta\varphi(\infty)$  采用慢速采样  $10-20 \mu\text{s}$  一点, 而在测定  $C_{sc}$  时采用快速采样  $2 \mu\text{s}$  一点。

## 3 结果讨论

图 3 为不同光强下, 电流密度为  $1.1 \times 10^{-4} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时  $\Delta\varphi(t)$  对  $t$  曲线, 采样速度为  $10 \mu\text{s}$  每点。从  $2 \mu\text{s}$  每点采样, 并用示波器认真观察结果, 在  $t = 0$  时没有发现可观察到的突跃  $\Delta\varphi(0)$ ,

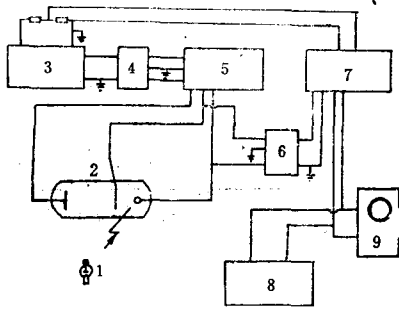


图2 恒电流阶跃法实验装置图

Fig. 2 Representation of current step method

- 1) xenon lamp
- 2) electrolytic cell
- 3) pulse generator
- 4) differentiator
- 5) potentiostat
- 6) differential amplifier
- 7) wave storage
- 8) X-Y recorder
- 9) oscillograph

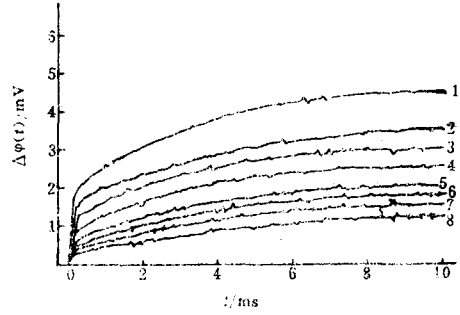


图3 不同光强下 $\Delta\phi(t)$ 对 $t$ 变化曲线

Fig. 3 Curve of  $\Delta\phi(t)$  against  $t$  at different light intensities

- $J = 1.10 \times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Light intensities  $I$  ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
- 1) 6.3; 2) 8.7; 3) 14.8;
- 4) 28.4; 5) 40.1; 6) 48.0;
- 7) 81.0; 8) 100.5

说明突跃在实验误差范围内,由欧姆定律可估算出 $R_s + R_{sc}$  小于 $1\Omega\cdot\text{cm}^2$  表明 $R_{sc}$  应小于 $1\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 这较暗态下 $15\Omega\cdot\text{cm}^2$  [2] 小了一个数量级以上。由图3可看出,在时间很小时 $\Delta\phi(t)$ 对 $t$ 为一直线,这和理论(式(3))是一致的,由高速采样结果从直线斜率算得开路时不同光强下 $C_{sc}$  如图4所示。这和作者用复平面图方法测得的结果较一致 [1], 较暗态下 $0.2\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  [2] 大了一个数量级。因为光电导率 $\Delta\sigma = e\eta a I \mu_p \tau_p$ , 附加光电容 $\Delta C_{sc} = e\eta a I \tau_p / V_{sc}$  [3]。式中 $e$ 为电子电荷, $\eta$ 为量子产率, $a$ 为吸收系数, $I$ 为光强, $\tau_p$ 为空穴寿命, $\mu_p$ 为空穴迁移率。从以上二式可看出,光照下空间电荷区电容及电导率皆增加,即空间电荷区电阻 $R_{sc}$ 较暗态下减小,这和上述实验事实是一致的,且 $\Delta C_{sc}$ 与光强成正比,这和图4结果是一致的。

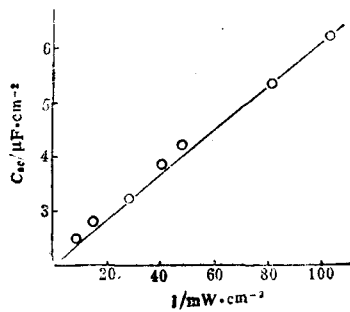


图4 空间电荷区电容随光强变化曲线

Fig. 4 Curve of  $C_{sc}$  against light intensities

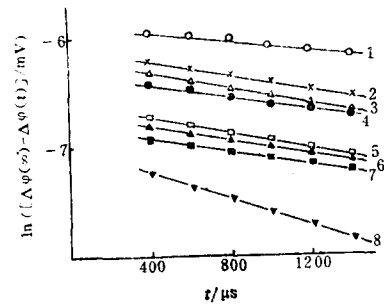


图5 不同光强下 $\ln[\Delta\phi(\infty) - \Delta\phi(t)]$ 对 $t$ 图

Fig. 5 Figure of  $\ln[\Delta\phi(\infty) - \Delta\phi(t)]$  against  $t$  at different light intensities (Light intensities same as Fig. 3)

在不同光强下将 $\ln[\Delta\phi(\infty) - \Delta\phi(t)]$ 对 $t$ 作图为很好的直线关系(图5),这和公式

表1 不同光强下开路电位及  $k_1, k_2$  值

Table 1 Open circuit potential and values of  $k_1, k_2$  at different light intensities

$I$ mW·cm <sup>-2</sup>	$\varphi_{oc}$ mV	$k_1$ mV	$k_2$ mV
6.3	-42	-2.88	-1.63
8.7	-47	-2.29	-1.21
14.8	-62	-2.07	-0.93
28.4	-75	-1.80	-0.70
40.1	-77	-1.37	-0.63
48.2	-80	-1.28	-0.53
81.0	-86	-1.11	-0.42
100.5	-90	-0.92	-0.30

(10) 也是一致的。由此求得  $k_1, k_2$  列于表 1。由表可看出  $k_1$  及  $k_2$  皆为负值，且随着光强增加呈相同规律变化。

#### 参 考 文 献

- 1 钱道芬, 张倩文. 物理化学学报, 1990, 6, 425
- 2 钱士元, 钱道芬, 孙壁蝶. 化学学报, 1983, 41, 769
- 3 刘恩科, 朱秉升. 半导体物理学. 北京, 国防工业出版社, 1979, 278

## TRANSIENT BEHAVIOR OF $n$ -InP/ $Fe^{3+}, Fe^{2+}$ INTERFACE USING SMALL CURRENT STEP

Qian Daosun\* Zhao Jun

(Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiaotong  
University, Shanghai, 200030)

#### ABSTRACT

In this paper the transient behavior of  $n$ -InP semiconductor electrode in  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  solution using current step method is studied. From the equivalent circuit of the  $n$ -InP electrode under irradiation, a theoretical model for the change of photopotential is derived in the presence of a small signal. The results of the experiments confirm the derivation. On the basis of the experiments and the theoretical model we also develop a method for measuring the capacitance of the space charge layer ( $C_{sc}$ ). The observation of the influences of various light intensities is studied also.

**Keywords:** Indium phosphide, Semiconducting electrode, Photoelectrochemistry, Transient method