

用复阻抗法研究光照下n-InP/溶液 界面的扩散过程

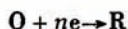
张倩文^{*} 钱道荪

(上海交通大学应用化学系)

近年来,一些作者^[1,2]测定了半导体电极的复阻抗,而n-InP的复阻抗至今未见报道。本文测定了n-InP在Fe³⁺/Fe²⁺溶液中的复平面图,它在低频区为一直线,应用Randles频谱图,证明其符合混合控制机理,研究了电极电位及光强对频谱图的影响,并用理论模型对实验结果进行了解释。

理论部分

n型半导体当电极电位负于平带电位时,表面为反型层,则氧化剂阴极还原过程为



若反应完全不可逆,则电流密度J符合下列关系式^[3]:

$$J = nFK_0(n^*) \cdot c_0^* \exp\left(-\frac{anF}{RT} \cdot \varphi_H\right) \quad (1)$$

式中, n^* 为表面电子浓度, c_0^* 为氧化剂的表面浓度, φ_H 为 Helmholtz 层压降。由于电子跃迁及传递过程时间仅为 10^{-14} 秒^[4], 所以上式对暂态过程同样适用。在电极上有一直流电流 J 通过时, 其双层压降为 $\bar{\varphi}_H$, 当加上一小交流电流, 其电流密度为 ΔJ 时, 其双层压降的变化为 $\Delta\varphi_H$, 则 J 、 φ_H 及 c_0^* 分别符合下列关系式:

$$J = J - \Delta J(t), \quad \varphi_H = \bar{\varphi}_H + \Delta\varphi_H(t), \quad c_0^* = \bar{c}_0^* + \Delta c_0^*(t) \quad (2)$$

式中, \bar{c}_0^* 为没有交流电流流过时氧化剂的表面浓度, Δc_0^* 为交流电流流过时表面浓度的变化, 上式中负号是因为 φ_H 增加时, 阴极电流减小的缘故。将(2)式代入(1)式, 可得到

$$J - \Delta J = nFK_0(n^*) \cdot (\bar{c}_0^* + \Delta c_0^*) \exp\left(-\frac{anF}{RT} \bar{\varphi}_H\right) \cdot \exp\left(\frac{anF}{RT} \Delta\varphi_H\right)$$

因 $\Delta\varphi$ 很小, 故 $\exp\left(-\frac{anF}{RT} \Delta\varphi_H\right) = 1 - \frac{anF}{RT} \Delta\varphi_H$, 略去高次项 $\Delta c_0^* \cdot \varphi_H$ 则上式可简化为

$$J - \Delta J = nFK_0(n^*) \cdot \bar{c}_0^* \exp\left(-\frac{anF}{RT} \bar{\varphi}_H\right) + nFK_0(n^*) \cdot \Delta c_0^* \exp\left(-\frac{anF}{RT} \bar{\varphi}_H\right)$$

$$-nFK_0(n^*) \frac{anF}{RT} \Delta\phi_H \bar{c}_0^a \exp\left(-\frac{anF}{RT} \phi_H\right) \quad (3)$$

因为
$$J = nFK_0(n^*) \bar{c}_0^a \exp\left(-\frac{anF}{RT} \phi_H\right) \quad (4)$$

$$\Delta J = J_m \sin \omega t \quad (5)$$

且根据 Fick's 第二定律, 从(5)式可解得

$$\Delta c_0^a = \frac{J_m}{nF(2D\omega)^{1/2}} (\sin \omega t - \cos \omega t) \quad (6)$$

将(4)、(5)、(6)式代入(3)式得到

$$\Delta\phi_H = \frac{RT}{aFJ} \cdot J_m \sin \omega t + \frac{RTJ_m}{(2D\omega)^{1/2} n^2 F^2 \bar{c}_0^a a} (\sin \omega t - \cos \omega t)$$

因 $\Delta\phi_H$ 为界面压降 $\Delta\psi$ 的一部分, 即可设 $\Delta\phi_H = f\Delta\psi$, 且 $f \leq 1$, 由上式可得到

$$R_r = \frac{RT}{afFJ}, \quad R_w = \frac{1}{\omega C_w} = \frac{RT}{f(2D\omega)^{1/2} n^2 F^2 \bar{c}_0^a a} \quad (7)$$

等效电路中, 串联电阻 R_s 及串联电容 C_s 符合下列等式

$$R_s = R_r + R_w, \quad \frac{1}{\omega C_s} = \frac{1}{\omega C_w} \quad (8)$$

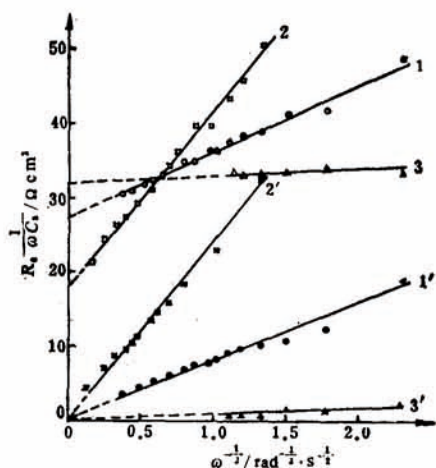


图1 光照下n-InP阴极极化时的Randles图
Fig.1 Randles figure of n-InP at cathodic polarization under irradiation; 0.25 mol L⁻¹ FeSO₄ + 0.25 mol L⁻¹ + 1.0 mol L⁻¹ HCl, R_s : (1) $I = 8.81 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi = -325 \text{ mV}$; (2) $I = 6.42 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi = -356 \text{ mV}$; (3) $I = 8.81 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi = -127 \text{ mV}$, $\frac{1}{\omega C_s}$: (1') $I = 8.81 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi = -325 \text{ mV}$; (2') $I = 6.42 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi = -356 \text{ mV}$; (3') $I = 8.81 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\phi = -127 \text{ mV}$.

且 $R_s, \frac{1}{\omega C_s}$ 符合 Randles 频谱图。

实验部分

半导体电极为掺 Sn 低阻 n-InP[(100)面] 其 $N_D = 4.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 溶液组成为 $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 + 0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 + 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, 实验用三电极体系, 电极电位均相对于标准氢电极, 光源用 500W 溴钨灯, 交流阻抗用 PARC-M368 系统测量。

结果及讨论

n-InP 在阴极极化下的复阻抗图, 其高频部分与 n-GaAs 电极有类似之处^[1], 将另文讨论。而在低频部分是一斜率为 45° 的直线, 将直线部分应用 Randles 频谱图分析法进行数据处理, 得到典型的频谱图(图 1)。实验与上述理论模型一致, 显然, 图中 $R_s \sim \omega^{-1/2}$ 直线的截距 Q 即为 R_r , 而直线的斜率 ϕ

$$= \frac{RT}{f\sqrt{2D}n^2F^2\bar{c}_0^0 a}$$

图2 光强为 8.81mW cm^{-2} 时电极电位对 Φ 及 Q 的影响,由图可知,随着电极电位变负, Q 减小, Φ 增大,这是因为阴极极化增大,极化电流 J 增大,而表面浓度 \bar{c}_0^0 减小的缘故,这和公式(7)是一致的。当阴极极化较小时,斜率为零,说明此时扩散过程不再是控制步骤。

图3 为电极电位等于 -360mV 时,不同光强对 Q 及 Φ 的影响,由图可知,随着光强增加,截距减小,斜率增大,这是由于光强增加, n^0 增大,由(1)式可知光电流增大,而表面浓度 \bar{c}_0^0 减小的缘故。

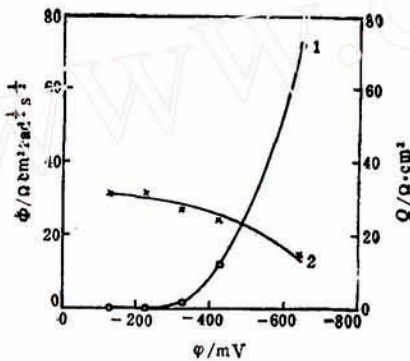


图2 电极电位 φ 对斜率 Φ (1)及截距 Q (2)的影响,光强 $I: 8.81\text{mW cm}^{-2}$
Fig.2 Influences of electrode potential on slope and intercept

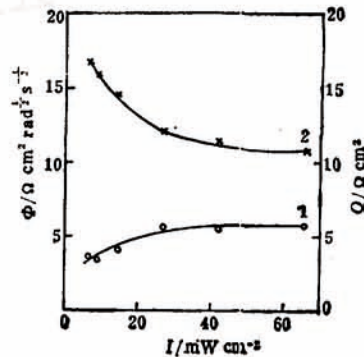


图3 光强 I 对斜率 Φ (1)及截距 Q (2)的影响,电极电位 $\varphi: -360\text{mV}$
Fig.3 Influences of light intensities on slope and intercept

当电极处于阳极极化时,半导体电极中少子分离和扩散为控制步骤,不符合 Randles 频谱图^[3]。

参 考 文 献

- [1] Allongue, P. and Cachet, H., *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 45.
- [2] Nogami, G. Shiratsuchi, R., Nakamura, H. and Taniguchi, H., *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 1663.
- [3] Myamlin, V.A. and Pleskov, Y.V., "Electrochemistry of Semiconductor", p.159, p.310, Plenum Press, New York, 1967.
- [4] Bockris, J. O'M. and Khan, S.U.M., "Quantum Electrochemistry", p.124, Plenum Press, New York, 1979.

A STUDY OF DIFFUSION PROCESS AT n -InP/SOLUTION INTERFACE UNDER IRRADIATION WITH IMPEDANCE

Zhang Qianwen* Qian Daosun

(Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiao Tong University)

ABSTRACT

In this paper impedance of n -InP in $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ solution is determined. The impedance at low frequencies in accord with Randles frequencies spectra figure and the electrode reaction are irreversible. Influences of electrode potential and light intensities are investigated. The results obtained can be explained with a theoretical model derived.