

电场调制反射光谱和半导体-电解液界面(半导体电极)

郑国祥 应书谦 黄大鸣 钱佑华

(复旦大学)

本工作用电反射光谱技术研究了 Si-KCl 水溶液界面的行为。高阻 N 型硅片, 均匀掺杂密度 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 表面抛光成镜面, 背面密封并引出电极。使用时即时配制的 KCl 电解液, 浓度为 0.1 当量。偏置和调制 (250 Hz) 场相对于一起浸在 KCl 电解液中的 Pt 片而施加。偏置电压可以连续扫描。光波波长范围取硅反射谱上的 E_1 结构 ($\hbar\omega \sim 3.4 \text{ eV}$)。为了避免样品表面的阳极氧化, 工作中曾着重研究了负偏置条件下的 Si-KCl 电解液界面。将半导体表面-界面物理模型移植到半导体-电解液界面, 第一次正式报道了平带电压 V_{fb} 及表面临界电压 V_{inv} 的测量方法。所采用的模型与金属电极的 Bockris-Matthews 模型具有一致性。得出了双电层压降 V_{dl} 随外加偏置 V_{dc} 而变化的规律。

测量结果分三组: (1) 固定入射光波长为 E_1 峰值波长, 调制电压等参数保持不变, 观察电反射峰高 $\frac{\Delta R}{R}$ 随时间 t 的变化。平带状态时, 没有发现半导体表面势的弛豫。在表面积累状态, 表面势弛豫表现为增长。表面反型条件下, 则观察到表面势的衰减弛豫, 其时间常数约在 10^3 秒的量级, 因 V_{dc} 而异。这一弛豫过程, 实质上是双电层在外场作用下弛豫行为的表现。(2) N-Si-0.1NKCl-Pt 系统的 $I-V$ 特性, 即当偏置电压 V_{dc} 在零和表面积累电压 V_{CM} 之间扫描时, 样品电流的变化。结果表明, 在临界电压 V_{inv} 处, $I=0$; 在平带电压 V_{fb} , I 呈现明显的上升转折。正反向扫描, V_{inv} 相差约 1V, V_{fb} 相差约 0.7V。这种差异是双电层弛豫在 $I-V$ 特性上的表现。在 $I-V$ 特性曲线上, 可以方便地判定 V_{fb} 的值。(3) 固定入射光波长为 E_1 峰值波长, 调制电压各参数保持不变, 观察电反射 E_1 峰高 $\frac{\Delta R}{R}$ 随偏置电压 V_{dc} 的变化。实验得到在 $|V| < V_{inv}$ 处, $\frac{\Delta R}{R}$ 趋于零; 在 $|V| \geq V_{fb}$ 处, 出现 $\frac{\Delta R}{R}$ 的极大。

在 B-M 双电层模型基础上, 假设 $\frac{\Delta R}{R} = F(\psi, \Delta\psi) = F(V_{dc} - V_{dl}, \Delta V_{dl}, V_{ac})$, 对以上所得实验结果进行分析。得到了双电层压降 V_{dl} 作为外加偏置电压 V_{dc} 的函数, 从而显示电极附近溶液正负离子的徙动、吸附行为。作为非传统方法的固体电化学表面研究, 电场调制反射光谱, 可看作是电化学方法与光谱技术天然的结合。