p形 GaP 半導體 界面의 光效果

(Photoeffects at p-GaP Semiconductor Interfaces)

千 長 鎬*

(Jang Ho Chun)

要 約

電流-電壓 特性으로 p形 GaP 半導體와 $CsNO_3$ 電解質 界面의 光效果를 硏究 調査하였다. 半導體-電解質 界面의 光效果와 그에 따른 光電流變化는 Ar이온 레이저와 連續循環電壓方法으로 確認하였다. 界面에서의 電荷移動 메카니즘은 p形 GaP 半導體 電極表面의 光分解 또는 물의 光電解 보다는 Cs^+ 이온의 吸着정도와 그에 따른 電位障壁變化와 空乏層內의 光生性에 의하여 잘 特徵지어졌다. 界面의 Cs^+이온 吸着은 物理的 吸着이다.

Abstract

Photoeffects at the p-GaP semiconductor/$CsNO_3$ electrolyte interfaces were investigated in terms of their current-voltage characteristics. The photoeffects at the semiconductor-electrolyte interfaces and their photocurrent variations are verified using Ar ion laser and continuous cyclic voltammetric methods. The mechanism of charge transfer at the interface is well characterized by Cs^+ ion coverage and its potential barrier and the photogeneration in the depletion layer rather than the photodecomposition of the p-GaP semiconductor electrode surface and/or the water photoelectrolysis. The adsorption of Cs^+ ions at the interface is physical adsorption.

Ⅰ. 序 論

半導體 抵抗性(ohmic) 接觸, 半導體 表面에서의 電子 放出 등에 관한 界面現象은 大部分의 半導體 素子에서 必須的으로 해결해야 할 問題중의 하나이다. 이러한 半導體-金屬, 半導體-半導體, 半導體-眞空 界面에 관한 電氣 物理的現象은 새로운 電子素子인 分子電子素子(molecular electronic device), 液晶表示機(liquid crystal display), 極小電氣泳動表示機(microelectrophoresis display) 등의 硏究開發과 함께 半導體(固體)-電解質(液體) 界面 現象 解析에도 適用되고 있다.[1-3] 特히, Fujishima와 Honda에[4]의하여 半導體-電解質 界面에서도 光에너지가 化學的 에너지로 變換될 수 있음이 實驗的으로 提示된 以後, 半導體-電解質 界面에서의 光效果에 관한 硏究는 半導體 光電氣化學의 주요 硏究課題가 되어왔다. 眞空狀態下에서, 넓은 에너지 밴드갭을 갖는 p形 Ⅲ-Ⅴ族 化合物 半導體 表面에 Cs 原子가 吸着되면 그 吸着정도에 따라 일函數와 光電子 放出이 변함도 實驗的으로 提示되었다.[5,6] 또한 半導體-眞空 界面에서는 빛의 照射에 의하여 吸着되었던 原子가 그 表面으로부터 떨어져 나가는 光分離(photodesorption) 現象도 硏究報告 되었다.[7-9] 그러나 이러한 一連의 界

*正會員, 光云大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kwangwoon Univ.)
接受日字 : 1989年 6月 8日

面現象은 半導體-電解質 界面에서도 있을 수 있음에 불구하고 이에 관한 硏究報告는 거의 없었다.[3] 따라서 本 論文에서는 넓은 에너지 밴드갭을 갖는 Ⅲ-Ⅴ族 化合物 半導體인 p形 GaP 半導體와 $CsNO_3$ 水性電解質 界面에서의 光效果, 즉 吸着 또는 分離되는 Cs^+ 이온에 의한 光電流變化, Cs^+이온의 半導體 表面의 吸着性, 暗電流(dark current)와의 關係 등을 連續循環電壓方法과 EDX(energy dispersive X-ray) 分析으로 定性的解析을 하였다.

Ⅱ. 光效果

p形 GaP 半導體와 $CsNO_3$ 水性 電解質 界面의 光效果를 제외한 一般的인 電氣 物理化學的 現象, 즉 整流特性, Cs^+이온의 吸着과 蓄積에 따른 電氣二重層 構造의 變化, 映像電荷效果에 의한 電位障壁 變化와 그에따른 暗電流(dark current) 變化現象 등은 參考文獻에[10] 상세히 敍述되었다.

1. 光生成(photogeneration)

p形 GaP 半導體와 $CsNO_3$ 水性 電解質 界面에서 에너지 밴드갭(常溫에서 間接에너지 밴드갭 : 2.20eV) 보다 큰 빛에너지를 吸收하게 되면 逆바이어스時 半導體 內의 空乏層에서 光生成된 超過搬送子인 電子-正孔 雙에 의한 光電流가 흐르게 되므로 p形 GaP 半導體와 $CsNO_3$ 電解質 界面의 電流-電壓 特性에서 나타나는 整流特性은[10] 기대할 수 없으며 界面에서는 光生成된 電子-正孔 雙에 의한 光分解(photodecomposition), 光電解(photoelectrolysis), 光分離(photodesorption) 現象이 同時에 發生하게 된다. 光分解, 光電解 및 光分離 現象을 考慮치 않을때, 同一條件下에서 光生成에 의한 光電流는 入射光 에너지의 크기, 즉 入射光의 周波數 또는 波長에 따른 吸收係數에 의하여 다음과 같이 주어진다.[11]

$$I_P = -qw\left[1-\exp\left(\frac{-\alpha L_D}{1+\alpha L_e}\right)\right] \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k f}{c} \quad (2)$$

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon k T}{2N_a^2 q^2}\right)^{1/2} \quad (3)$$

$$L_e = (D_e \tau_e)^{1/2} \quad (4)$$

여기서 q는 電子電荷量의 絶對値, w는 半導體 表面에 入射되는 光束(light flux)의 세기, α는 吸收 또는 減殺係數(absorption or attenuation coefficient), k는 吸光係數(extinction coefficient),[12] f는 周波數, c는 眞空에서 光速度, L_D는 Debye 길이, ε는 半導體의 誘電常數, k는 Boltzmann 常數, T는 絶對溫度, N_a는 억셉터 不純物 濃度, L_e는 少數搬送子인 電子의 擴散길이, D_e는 電子의 擴散係數, τ_e는 少數般送子인 電子의 壽命을 各各 나타낸다.

2. 光分解(photodecomposition)

상당수의 半導體는 水性(aqueous) 電解質의 경우, 물에 의한 半導體 表面分解가 있게 되며 GaP 半導體의 경우 分解反應은 다음과 같다.[13]

$$Ga^{3+} + PO_4^{3-} + 8H^+ + 8e \rightarrow GaP + 4H_2O \quad (5)$$

$$GaP + 3H^+ + 3e \rightarrow Ga + PH_3 \quad (6)$$

光生成에 의한 電子-正孔 濃度 增加는 光電流 增加에 寄與하므로 보다 效果的인 半導體 表面 分解作用이 있게 된다. 따라서 光分解過程은 半導體 表面에서 電子-正孔 雙 生成源(generation source)과 같은 역활을 하게된다.

3. 光電解(photoelectrolysis)

p-Gap 半導體를 陰極, 白金電極을 陽極으로 하여 빛을 p-GaP 半導體 電極에 照射하면 水性 電解質의 경우, 물은 光生成된 超過搬送子인 電子-正孔雙 에 의한 光電氣分解(光電解)現象으로 酸素와 水素의 發生이 있게되며 觸媒劑와 같은 역할로 光電流에 寄與하게 된다.[14, 15]

$$2H_2O + 4h \rightarrow O_2 + 4H^+ \quad (7)$$

$$4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2 \quad (8)$$

여기서 h는 正孔, e는 電子를 나타낸다.

4. 光分離(photodesorption)

半導體와 眞空 界面에서 半導體 表面에 吸着된 원자 또는 이온이 빛의 照射에 의하여 表面吸着으로부터 分離되는 現象으로[7, 8] 半導體와 電解質 界面에서의 光分離 現象은 거의 硏究 報告 되지 않고 있으나,[9] 界面에서 吸着 및 分離되는 이온, 分子, 콜로이드 등은 觸媒劑와 같이 電流增配現象에 寄與할 수 있음은 定性的으로 硏究 報告 되고 있다.[16, 17]

Ⅲ. 實驗 및 結果考察

1. 半導體 光電極 및 電解質 準備

p形 Ⅲ-Ⅴ族 化合物 半導體 光電極으로는 억셉터 不純物(亞鉛 : $2.5\times10^{16}/cm^3$)로 도핑된 GaP 半導體 單結晶(111)을 사용하였다. p形 GaP 半導體 光電極과 $CsNO_3$ 水性 電解質은 같은 條件下에서 暗電流에 대한 光電流의 特性을 比較分析하기 위하여 參考文

獻[10]을 따라 製作 및 準備하였다.

2. 實驗 方法

모든 實驗은 同一條件下에서 그림 1과 같은 標準三電極 配置構造를 따랐다. 즉, p形 GaP 半導體를 일電極(Working Electrode:WE), SCE(saturated calomel electrode)를 基準電極(Reference Electrode : RE), 白金을 相對電極(Counter Electrode : CE)으로 各各 使用하여 短絡回路(short cirouit)를 構成하였다. 電極의 連續循環電位는 미국 PINE 社의 RDE4 連續 선형 電位計를, 連續循環 電流-電壓 特性은 미국 Houston 社의 Omnigraphic 2000 X-Y 記錄計를 各各 使用하였다. 連續 循環 電流-電壓 特性을 얻기위한 一般的인 스캔(scan)率과 電位範圍는 各各 100mV/s와 −0.8−+0.8V(V vs. SCE)이었다. 光源으로는 周波數 튜닝(488−454nm)이 가능한 미국 Coherent 社의 Innova 70 Ar 이온 레이저를 使用했으며 빛의 세기는 Pyrex 光電解槽 위치에서 媒質의 吸收 및 反射에 따른 修訂없이 미국 Newport 사의 NRC Model 815 power미터로 測定하였다. p形 GaP 半導體 表面의 Cs^+ 이온의 吸着性은 미국 Princeton Gamma Technology 社의 PGT System Ⅲ에 의한 EDX(energy dispersive X-ray) 스펙트럼 分析으로 定性的 解析을 하였다.

3. 結果 및 考察

p形 GaP 半導體와 $CsNO_3$ 水性 電解質 界面에 488nm(光子에너지 : 2.54eV)의 Ar이온 레이저 光을 照射시키면 다음과 같은 電氣物理 및 電氣化學的인 作用이 同時에 進行됨을 推定할 수 있다. 즉, 半導體 內의 空乏層에서 電子-正孔 光生成, Cs^+ 이온의 半導體 表面 吸着 또는 分離에 따른 電位障壁의 變化, 半導體 電極 表面의 光分解, 물의 光電解 現象 등에 의한 光電流 變化 現象이 있게된다. p形 GaP 半導體와 電解質界面의 典型的인 循環 光電流-電壓 特性은 그림 2에 잘 나타나 있으며 逆 바이어스(bias 時 空乏層內에서 光生成된 超過 搬送者에 의하여 循環暗電流-電壓 特性[10]과는 달리 整流特性은 나타나지 않는다. 그림 3은 p形 GaP 半導體와 蒸溜水 (比傳導度 : 1.25×10^{-6}mho/cm³) 界面에서 時間에 따른 連續循環 暗電流와 光電流의 變化를 보여준다. 半導體表面의 光分解와 물의 光電解에 의하여 暗電流와는 달리 光電流는 계속하여 增加한다. 電氣物理學的 觀點에서 볼때, p形 GaP 半導體 界面에서 光分解와 光電解는 電子-正孔 雙生成과 類似하다. 그림 4는묽은 濃度(10^{-5}M)의 $CsNO_3$ 電解質界面에서 連續循環 暗電流와 光電流의 變化를 보여준다. 그림 3과 4의

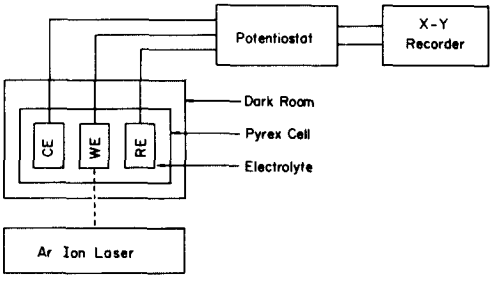

그림 1. 概略的인 光電解曹 配置 및 實驗裝置 配置圖(CE : 相對電極, WE : 일電極, RE : 基準電極)

Fig. 1. Schematic configuration of the photoelectrochemical cell and experimental equipments(CE : counter electrode, WE : working electrode, RE : reference electrode.)

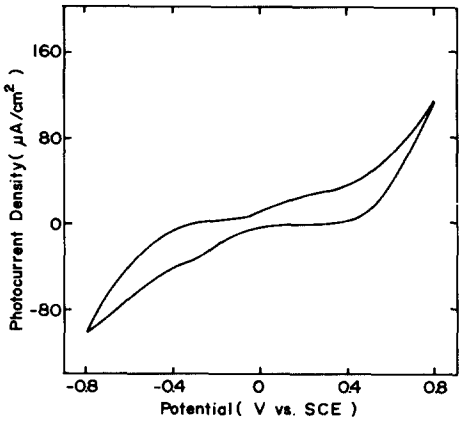

그림 2. p形 GaP 半導體와 10^{-5}M $CsNO_3$ 電解質 界面에서 典型的인 光電流 循環電壓圖(레이저 세기 : 18mW/cm², 스캔電壓 : −0.8-+0.8 V vs. SCE, 스캔率 : 100mV/s)

Fig. 2. Cyclic voltammogram of a typical photocurrent at the p-GaP semiconductor/10^{-5} M $CsNO_3$ electrolyte interface(laser intensity : 18mW/cm², scan potential: −0.8 ~+0.8V vs. SCE, scan rate : 100mV/s)

實驗結果를 比較하면 半導體表面에서 Cs^+이온의 吸着과 光分離가 일어나고 있음을 推定할 수 있다. 즉, 表面(또는 界面)에서 Cs^+이온의 吸着과 光分離에 따른 最適狀態의 映象電荷效果와 最底狀態의 電位障壁

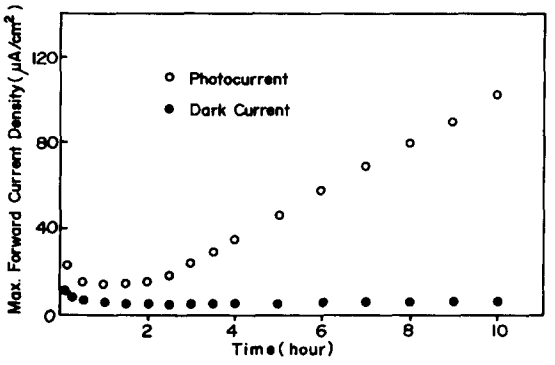

그림 3. p形 GaP 半導體와 蒸溜水 界面에서 最大 順方向 電流變化 (레이저 세기 : 18mW/cm² 蒸溜水 比傳導度 : 1.25×10^{-6}mho/cm, 스캔電壓 : −0.8～+0.8V vs. SCE, 스캔率 : 100mV/s)

Fig. 3. Change of maximum forward currents at the p-GaP semiconductor/distilled water interface (laser intensity : 18mW/cm², specific conductivity of distilled water : 1.25×10^{-6}mho/cm, scan potential : −0.8～+0.8V vs. SCE, scan rate : 100mV/s).

維持로 光電流는 蒸溜水의 境遇보다 매우 큰 增加率을 갖게된다. 反面에 진한 濃度(10^{-1}M)의 $CsNO_3$電解質 境遇, 表面(또는 界面)에서 吸着 및 蓄積되는 Cs^+이온량이 매우 크므로(즉, 電氣二重層이 密하여지므로) 映像電荷效果에 의한 電位障壁 增加率은 光分解率과 光電解率보다 더 크므로 暗電流는 물론 光電流도 그림 5와 같이 急激하게 減少한다. 界面에서 높은 濃度의 Cs^+이온 分布는 電荷移動에 대한 電位障壁역활뿐만 아니라 半導體 表面의 光分解를 막는 保護膜 역활까지 한다고 解析된다. 끝으로 中間濃度(10^{-3}M)의 $CsNO_3$電解質 경우, 時間에 따른 電位障壁 增加率은 光分解率보다 약간 크므로 連續 循環光電流는 그림 6과 같이 緩慢하게 減少함을 定性的으로 解析할 수 있다. 그림 3, 4, 5, 6이 보여주는 順 바이어스時 測定된 連續循環 最大順方向 暗電流와 光電流를 比較하면 常溫에서 界面의 電氣二重層內에吸着 또는 蓄積되는 Cs^+이온에 의한 電位障壁 飽和現象은 2時間 안팎이며 Cs^+이온 濃度, 即 界面(電氣二重層)에 吸着 또는 分離되는 Cs^+이온量에 따른 界面電位障壁 效果에 影響을 받음을 알 수 있다. 表 1은 같은 條件下에서 Ar이온 레이저 光周波數 變化에 따른 光패러미터의 變化를 식 (1)-(4)와 旣存보고된 전자확산 계수(De), 電子壽命(τ_e), 吸光係數(k) 測定値를 이용하여[18] 계산 비교 했으며, 그림 7은 本實驗

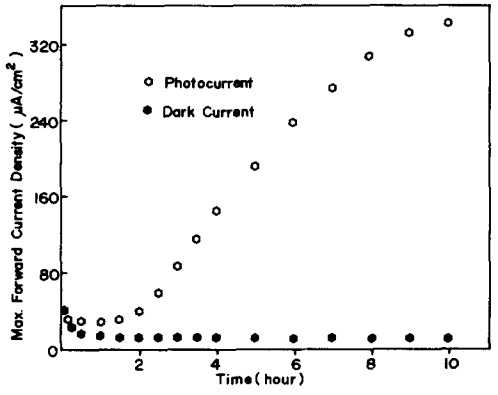

그림 4. p形 GaP 半導體와 10^{-5}M $CsNO_3$ 電解質 界面에서 最大 順方向 電流變化(레이저세기 : 18mW/cm², 스캔電壓 : −0.8～+0.8V vs. SCE, 슬캔率 : 100mV/s)

Fig. 4. Change of maximum forward currents at the p-GaP semiconductor/10^{-5}M $CsNO_3$ electrolyte interface (laser intensity : 18mW/cm², scan potential : −0.8～+0.8V vs. SCE, scan rate : 100mV/s).

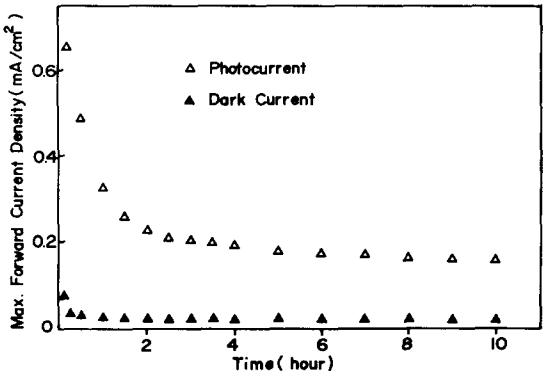

그림 5. p形 GaP 半導體와 10^{-1}M $CsNO_3$ 電解質 界面에서 最大 順方向 電流變化 (레이저세기 : 18mW/cm², 스캔電壓 : −0.8～+0.8V vs. SCE, 스캔率 : 100mV/s)

Fig. 5. Change of maximum forward currents at the p-GaP semiconductor/10^{-1}M $CsNO_3$ electrolyte interface (laser intensity : 18 mW/cm² scan potential : −0.8～+0.8V vs. SCE, scan rate : 100mV/s)

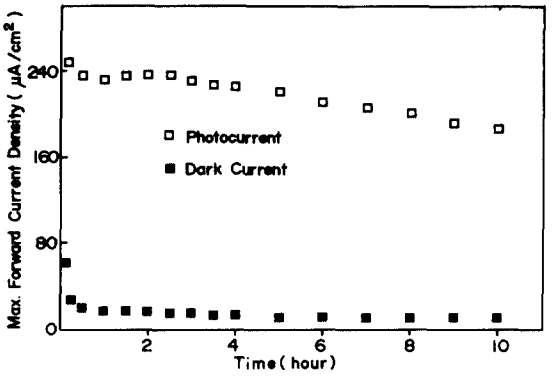

그림 6. p形 GaP 半導體와 10^{-3}M $CsNO_3$ 電解質 界面에서 最大 順方向電流 變化(레이저세기 : 18mW/cm², 스캔電壓 : −0.8～+0.8V vs. SCE, 스캔率 : 100mV/s)

Fig. 6. Change of maximum forward currents at the p-GaP semiconductor/10^{-3}M $CsNO_3$ electrolyte interface (laser intensity : 18mW/cm², scan potential : −0.8～+0.8V vs. SCE, scan rate : 100mV/s).

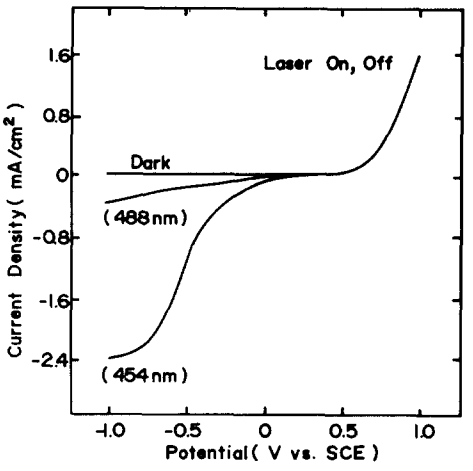

그림 7. 光周波數(波長)에 따른 光電流 變化 比較(레이저 세기 : 30mW/cm², $CsNO_3$ 電解質 濃度 : 10 M, 스캔電壓 : −1.0～+1.0V vs. SCE, 스캔率 : 100mV/s)

Fig. 7. Comparison of photocurrent variations for different frequency (wavelength) of light (laser intensity : 30mW/cm², concentration of the $CsNO_3$ electrolyte : 10^{-1}M, scan potential : −1.0～−1.0V vs, SCE scan rate : 100mV/s).

표 1. 常溫에서 p形 GaP 半導體 電極의 計算된 光 패러미터

Table. 1. The calculated optical parameters of the p-GaP semiconductor electrode at room temperature.

光패레미터 \ 波長	488〔nm〕	454〔nm〕
Debye 길이 (L_D)	1.69×10^{-8}〔m〕	1.69×10^{-8}〔m〕
電子의擴散 길이(L_e)	1.76×10^{-7}〔m〕	1.76×10^{-7}〔m〕
吸收係數 (α)	8.78×10^{4}〔m^{-1}〕	6.53×10^{5}〔m^{-1}〕
吸收 길이 ($1/\alpha$)	1.14×10^{-5}〔m〕	1.53×10^{-6}〔m〕
光電流 (I_p)	I_p	$6.67I_p$
光에너지 (E_p)	2.54〔eV〕	2.73〔eV〕

에서 Ar laser 周波數 變化에 따라 실제로 測定된 光電流의 크기는 光分解 및 光電解 보다는 空乏層內에서 生成된 超過 搬送子(電子-正孔)에 의한 光生成에 의하여 決定됨을 推定할 수 있다. 그림 8(a)는 10^{-1}M $CsNO^3$ 電解質內에서 10時間 連續循環 暗電流-電壓 特性을 測定한 後의 p形 GaP 半導體 表面의 EDX 스펙트럼이며, 그림 8(b)는 8(a)의 電極을 蒸溜水에 5－10秒間 넣었다가 꺼낸 後의 EDX 스펙트럼이다. 換言하면 가장 간단한 方法으로서 界面에 吸着 및 蓄積되는 Cs^+이온은 物理的 吸着임을 알 수 있다.

Ⅳ. 結 論

半導體-半導體 pn 接合 다이오드 模型과 半導體－眞空 界面에서 映像電荷效果에 의한 電位障壁 模型은 p形 GaP 半導體와 $CsNO_3$ 水性 電解質 界面의 連續循環 暗電流 및 光電流-電壓 特性 解析에 定性的으로 잘 適用된다. 界面의 電荷移動 現象은 半導體 電極表面의 光分解와 물의 光電解 보다는 光生成과 電氣二重層內에 吸着 및 蓄積되어지는 Cs^+ 이온에 의한 電位障壁 變化에 의하여 特徵 지어진다. 界面에서 Cs^+이온 吸着은 物理的 吸着이다. 半導體－眞空 界面의 光分離現象은 p形 GaP 半導體와 $CsNO_3$ 電解質 界面에 吸着된 Cs^+이온에서도 發生되며 表面의 光分解 現象 및 物理的吸着과 相關된다고 推定된다. 같은 條件下에서 光生成된 超過搬送子에 의한光電流 增倍現象은 吸收係數의 影響을 가장 크게 받으며 光電流의 크기는 光分解 또는 光電解 보다는 光生成에 의하여 決定된다. 定量的인 解析과 比較는 半導體 表面處理에 따라 큰 影響을 받는 表面준위,

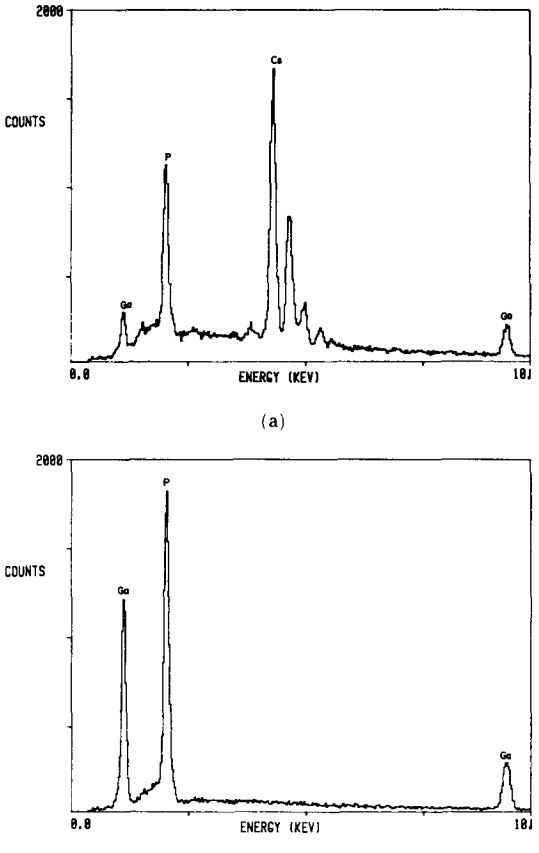

그림 8. p形 GaP 半導體 電極表面의 EDX 스펙트럼(垂直軸 : 放出된 X-線 光子數, 水平軸 : 放出된 X-線 光子에너지) (a)蒸溜水 洗滌前 (b) 蒸溜水 洗滌後.

Fig. 8. Spectrum of EDX of the p-GaP semiconductor electrode surface (vertical axis : number of emitted X-ray photons, horizontal axis : energy of emitted X-ray photons). (a) Before washing with distilled water (b) after washing with distilled water.

光子吸收와 光生成, 光分解, 光電解 現象 등이 同時에 進行되므로 매우 어렵다.

感謝의 글

研究施設 및 測定裝備使用과 EDX 스펙트럼 分析을 하여준 미국 Princeton 大學校 化學科 敎授 A. Bocarsly 博士, 生物學科 電子 顯微鏡室 測定技士 E. Lenk 부인, 그리고 研究支援을 하여준 韓國科學財團에 깊은 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

[1] J.H. Chun, J. Colloid Interface Sci.,113, 292, 1986.
[2] J.H. Chun, J. Electrochem. Soc., 134, 3201, 1987.
[3] J.H. Chun and A.B. Bocarsly, J. Electrochem. Soc., submitted, 1989.
[4] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37, 1972.
[5] H.J. Clemens, J. Von Wienskowski, and W. Monch, Surf. Sci., 78, 648, 1978.
[6] R.K. Willardson and A.C. Beer, Eds., "Semiconductors and Semimetals," Academic Press, New York, vol. 15, pp. 197-300, 1981.
[7] S.R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces," Plenum, New York, 1977.
[8] R.J. Bickley, in "Chemical Physics of Solids and Their Surfaces," The Chemical Society, London, vol. 7, pp. 119-158, 1978.
[9] Y.V. Pleskov and Y.Y. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry," Plenum, New York, p. 113, 1986.
[10] 金銀益, 千長鎬, 電子工學會 論文誌, 第26券 第 9 號, 1989.
[11] V.A. Myamlin and Y.V. Pleskov, "Electrochemistry of Semiconductor," Plenum, New York, pp. 259-267, 1967.
[12] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors," Prentice-Hall, pp. 87-88, 1971.
[13] S.M. Park and M.E. Barber, J. Electroannal. Chem., 99, 67, 1979.
[14] M. Tomkiewicz and J.M. Woodall, Science, 196, 990, 1977.
[15] Y.V. Pleskov and Y.Y. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry," Plenum, New York, p. 258-269, 1986.
[16] H. Reich, W.W. Dunn, and A.J. Bard, J. Phys. Chem., 83, 2248 1979.
[17] V.F. Kiselev and O.V. Krylov, "Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis on Semiconductors and Dielectrics," Springer Verlag, Heidelberg, pp. 165-182, 1987.
[18] R.K. Willardson and A.C. Beer, Eds., "Semiconductors and Semimetals," Academic Press, New York, vol. 3, pp. 499-543, 1967.

著 者 紹 介

千 長 鎬 (正會員) 第25券 第10號 參照
현재 광운대학교 전자공학과 부교수