

半导体超微粒的光电化学

杨 迈 之

(北京大学化学系, 北京 100871)

介绍了近十年来半导体超微粒在光电化学方面的研究动态, 与半导体块体对照, 描述了半导体超微粒悬浮体系产生光电流的化学过程, 说明了二者的区别以及后者的优越性, 同时介绍了半导体超微粒复合体系的光电化学研究工作。

近十年来, 小粒子 (small particle) 或超微粒 (ultrafine particle) 的研究在化学, 物理, 材料学科等领域中兴起^[1-4]。超微粒是指粒径在 1nm~几十 nm, 或聚集数从十到几百范围的物质^[1]。

块体 (bulk material, 如金属、半导体) 的性质并不是单个原子或分子本身的性质, 而是由许多原子或分子在晶格中的周期排列造成的。当晶体的尺寸在纳米级范围内连续减小时, 存在一个从金属或半导体的性质到分子或原子的性质的逐渐过度。在这个变化范围内, 半导体的光学性质有很大变化, 金属的电化学行为也发生了变化。这被称为“尺寸量子化效应” (size quantization effects)。同时当半导体的尺寸在纳米范围时, 其粒子尺寸小于载流子的自由程, 因此能降低光生载流子的复合, 提高光能利用效率。所以, 超微粒子在材料学、化学、太阳能利用、催化、废水处理等方面有着诱人的前景。

近十年来, Henglein 和 Grätzel 对超微粒悬浮体系进行了系统的研究^[1,5-9], 主要工作为将超微粒作为光助的自由基反应的催化剂。在这些反应中, 类似于电化学中的电极反应, 电子通过粒子-溶液界面迁越。因而, 常将超微粒称作“微电极”。Bard 也成功地用 TiO₂ 微粒悬浮在水中作为光敏化剂和催化剂^[10,11]。Miyoshi 等^[12]和 Lindquist 等^[13]将超微粒固定在电极表面, 研究在不同极化电势下微粒内的光生载流子与溶液中的氧化还原对的反应过程, 探索新一代廉价、高效的太阳能电池。

一、半导体块体的光电化学特性

为了更好地理解半导体超微粒的光电化学特性, 我们先简单介绍半导体块体的光电化学特性。

当半导体电极浸在电解质溶液中时, 由于它们之间相互作用, 在界面附近发生了变化。n 型半导体与溶液未接触之前, 半导体费米能级 E_F 高于溶液中氧化还原对 (ox + e → red) 的费米能级 $E_{red,ox}$, 见图 1(a)。当它们接触时, 电子总要从高的费米能级流向低的费米能级, 因此电子就从半导体一侧流向溶液, 直至达到平衡状态。这时半导体带正电形成了电子耗尽层, 能带向上弯曲, 且 E_F 和 $E_{red,ox}$ 处在同一水平线上, 见图 1(b)。对于 p 型半导体情况正相反, 未接触时 E_F 低于 $E_{red,ox}$ 。当接触时, 电子是从溶液一侧流向半导体。达到平衡状态时, 半导体带负电形成空穴耗尽层, 能带向下弯曲。半导体内能带弯曲的区间称空间电荷区。它的宽度可由下式计算^[14]:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 \cdot \Delta\phi}{eN}}$$

式中 ϵ_0 表示真空中介电常数, ϵ 为半导体材料的相对介电常数, e 为电子电量, N 是半导体载流子浓度, 一般取多子浓度, $\Delta\phi$ 表示能带弯曲量 ($e \cdot \Delta\phi$) 中的电位差。而能带弯曲量是可以通过外加电极电势 E 或入射光的强度来改变的。对于 n 型半导体, 调节 E 往负方向变化, 将使能带弯曲量减小。对于 p 型半导体, 调节 E

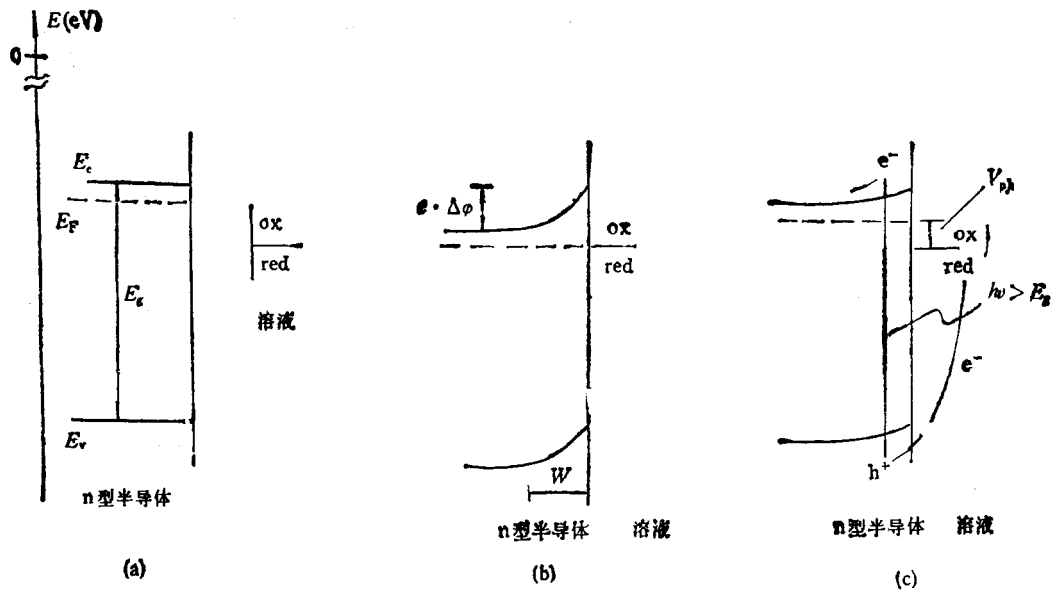


图1 n型半导体和含有氧化还原对(ox/red)的溶液接触前后的能级示意图
 (a) 在暗处,接触之前; (b) 在暗处,接触之后并达到平衡; (c) 在光照下

往正方向变化,将使能带弯曲量减小。能带被拉平时的电极电势被称为平带电势 E_{fb} 。当光子能量 ($h\nu$) 大于半导体禁带宽度 (E_g) 的光照射在半导体上时,半导体吸收光子,激发价带中的电子跃迁到导带,产生电子(e^-)-空穴(h^+)对,即光生载流子。然后,通过电场驱动的迁移过程、浓度梯度场驱动的扩散过程、半导体表面态和内部陷阱引起的复合过程以及与溶液中的氧化还原对之间的电荷迁越过程来输送或者消耗掉这些光生电子-空穴对。这些过程相互作用达到稳态,最终使得电子-空穴对的浓度分布仅

为距半导体表面距离的函数。上述诸过程中,只有电荷迁越过程才能引起流经辅助电极、并与外电路构成回路的电流,即光电流 I_{ph} (图2),它的大小与上述诸过程有关。在一般情况下,光照对少数影响较大,所以n型半导体将产生阳极光电流,P型半导体将产生阴极光电流。同时,光照将使能带弯曲量减小,开路电势朝 E_{fb} 方向移动,随着光强增加而更接近 E_{fb} ,这个光照引起的电势变化量为光电压 V_{ph} 。n型半导体的 V_{ph} 为负值(图1(c)),P型半导体的 V_{ph} 为正值。

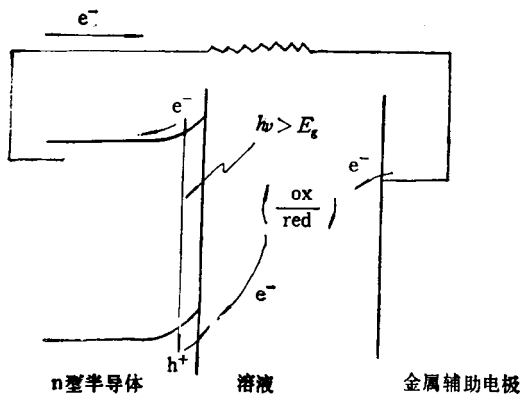


图2 n型半导体/溶液体系产生光电流的原理示意图

二、半导体超微粒的光电化学特性

当半导体颗粒的尺寸减小到纳米级时,具有高壁的势阱,使原来载流子能连续移动的能带量子化,因而产生电子-空穴对需获得较块体更大的能量,从而造成吸收蓝移^[1]。为了便于理解与讨论,我们仍借用半导体块体的能带模型。但要注意到超微粒粒径小于空间电荷区的厚度(约几百个 nm)^[1,2],因而可以认为能带将不发生弯曲^[1]。

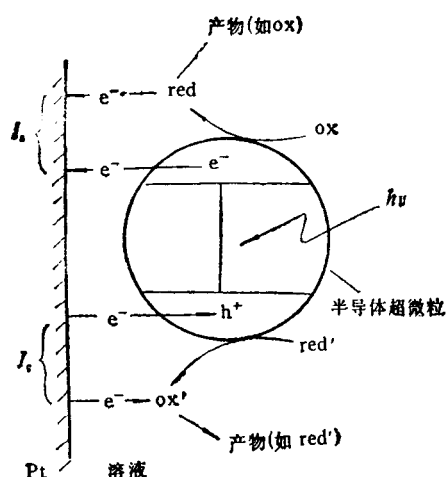
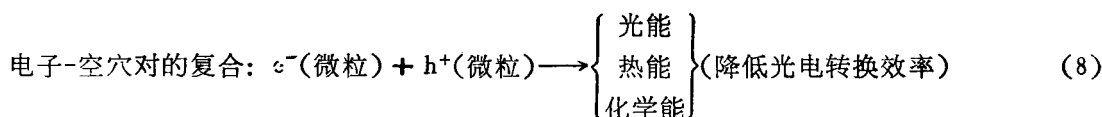
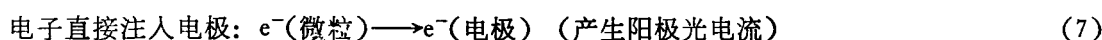
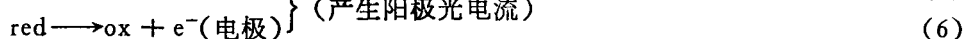
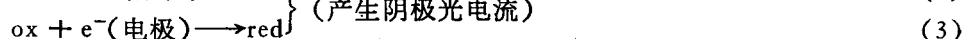
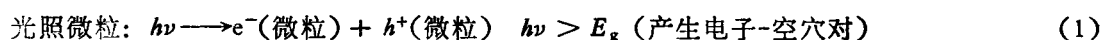


图3 半导体超微粒光电化学过程示意图

(I_a 和 I_c 表示阳极阴极光电流, ox 或 red 上加'号说明可能是另一种氧化剂或还原剂)



在一定光强的光照射下,通过过程(1)得到的电子-空穴对的浓度是一定的,如微粒的 E_F 与溶液中氧化还原对的 $E_{red,ox}$ 匹配,则能有较大的光电转换效率。这分为两种情况:当半导体微粒的导带沿与氧化剂的标准电势 E_{ox}° 接近,则有利于过程(5),当外加电势较 $E_{red,ox}$ 正时,可观察到阳极光电流;当半导体微粒的价带沿与还原剂的标准电势 E_{red}° 接近,则有利于过程(2),当外加电势较 $E_{red,ox}$ 负时,可观察到阴极光电流。如微粒的 E_F 与溶液中氧化还原对的 $E_{red,ox}$ 不匹配,但与电极的费米能级 E_F (电极)匹配,则过程(2)和(5)可忽略,在一定的外加电势下,可得到通过过程(4)或(7)的微弱光电流。

半导体超微粒在电解质溶液中的悬浮体的光电流产生的原理可参见图3^[16]。当光照到微粒上时,产生电子-空穴对,它们流向粒子表面,与溶液中的氧化剂(ox)或还原剂(red)反应,生成相应的产物。当极化电势有利于氧化光致还原产物,即极化电势正于 $E_{red,ox}$ 时,则可观察到阳极光电流。当极化电势有利于还原光致氧化产物,即极化电势负于 $E_{red,ox}$ 时,则可观察到阴极光电流。当极化电势不利于氧化或还原光致反应产物时,仍可能检测到由于微粒中光生电子或光生空穴直接注射到电极里产生的较微弱的光电流。光电流产生的原理也可用下面反应过程来描述:

三、复合半导体超微粒

1. 三明治结构半导体超微粒

三明治结构半导体超微粒即为两种或多种不同的半导体复合在一起形成的一种纳米级粒子。由于此复合体的不同半导体材料可能具有不同的费米能级、禁带宽度以及导电类型,因而它们相当于纳米尺度的微型二极管。选择合适的能级匹配时,它们内部的pn结将有助于光生电子-空穴的有效分离。如将CdS与TiO₂复合在一起^[17],CdS的禁带宽度较小(2.4eV)而作为吸光部分。TiO₂ ($E_g = 3.0\text{eV}$)的导带比CdS的导带低,在CdS部分的光生电子可直接迁移到TiO₂的导带中;相反CdS价带中的光生

空穴因能量较低而不能迁移到 TiO_2 价带中。这种迁移的结果导致了电子-空穴对的有效分离,因而使光化学反应的量子产率大大高于单纯的 CdS 或 TiO_2 微粒。

2. 半导体超微粒的表面修饰

将光敏化剂修饰在半导体超微粒表面,利用光敏化剂的激发态电子的迁移来扩展半导体的吸光区间。用这种技术可将光吸收和载流子运输分开而减少载流子间的复合。Grätzel^[18,19]利用此技术研制出了可将漫散射光的光电转换效率提高到 12% 的新型光敏化光电池。

另外还可将具有较低超电势的金属修饰在半导体超微粒表面。例如,将 Pt 修饰在表面可催化光解水出氢,将 RuO_2 修饰在表面可催化光解水出氧。

3. 复合膜

将半导体超微粒镶嵌在导电高分子膜里,可作为光电转换装置的工作电极材料。此外,还可用 $\text{CdS/SiO}_2\text{-Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2$ ^[20] 等多层半导体超微粒系统作为出氢反应的光催化剂。

在超微粒悬浮体系中,存在大量的具有大的表面/体积比的半导体微粒,能尽可能多的吸收光能,产生大量光生电子-空穴对。这些微粒不是象半导体块体电极通过改变电极电势改变能带弯曲量来分离电子-空穴对,而是通过粒径小于载流子扩散自由程来降低电子-空穴对的复合几率,提高光电转换效率。因而,半导体超微粒的光电转换体系有利于提高太阳能的利用效率。

- [1] A. Henglein, *Topics in Current Chem.*, **143** (1988), 115.
- [2] A. Henglein, *Chem. Rev.*, **89** (1989), 1861.
- [3] M. L. Steigerworld and L. E. Brus, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19** (1989), 471.
- [4] Y. Wang et al., *J. Opt. Soc. Am. B.*, **6** (1989), 808.
- [5] A. Henglein, In *photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Rabani J., Ed., Weizmann Science Press, Jerusaem, Israel, Part A, (1982), 115.
- [6] A. Henglein, *Pure Apply. Chem.*, **56** (1984), 1215.
- [7] A. Henglein, In *Modern Trends of Colloid Science in Chemistry and Biology*, Eicke H.-F. Ed., Birkhauser, Basel., (1985), 126.
- [8] M. Grätzel, *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York, (1983).
- [9] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, In *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*, Vanse-low R., Howe R., Eds., Springer-Verlag, Berlin, (1984).
- [10] A. Bard, *J. Science*, **207** (1980), 4427.
- [11] A. Bard *J. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **92** (1988), 1194.
- [12] H. Miyoshi et al., *J. Electroanal Chem.*, **295** (1990), 71.
- [13] A. Hagfeldt et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92** (1992), 1194.
- [14] A. Bard et al., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Application*, John Willey & Sons Press, New York, (1980), 139.
- [15] 黄昆、韩汝琦, *半导体物理基础*, 科学出版社, (1979), 110.
- [16] W. W. Dunn et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981), 3456.
- [17] H. Weller et al., *J. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **88** (1984), 649.
- [18] B. O. Regan, *Nature*, **353** (1991), 737.
- [19] B. O. Regan et al., *J. Phys. Chem.*, **94** (1990), 8720.
- [20] N. Serpore et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commum.*, **2** (1982), 342.

欢迎订阅《物理》

《物理》是中国物理学会主办的物理学方面的综合性学术期刊。其宗旨是深入浅出地介绍现代物理学及其交叉学科、前沿领域的新知识、新进展和新动态,介绍有应用开发前景的物理学研究最新成果和物理学方面的高新技术,介绍物理学史、物理学家和国内外学术会议动态等。读者对象包括物理学及其交叉学科的科研和教学人员,高新技术应用开发人员,科研管理人员以及物理专业的大学生和研究生等。

《物理》荣获 1992 年中国科学院优秀期刊奖。它在按引文数列出的 100 名中文核心期刊中名列第 18 位,这在物理类和通报类期刊中皆名列第二。又据 1991

年 3 月 6 日中国新闻出版报头版头条报道,全国有 15 个自然科学期刊受到世界六大检索系统中的四个以上所检索,《物理》是其中之一。

《物理》为月刊,全年订价 36 元。科学出版社出版,国内外公开发行。国内邮发代号为 2-805,国外邮发代号为 M51。欢迎各科研单位、学校、省市物理学会和高新技术领域的广大科技工作者及时到当地邮局订阅。

逾期漏订的读者或对某期内容预告感兴趣的读者,可及早与本刊编辑部联系预定。地址:北京 603 信箱《物理》编辑部。邮政编码:100080。电话:2553154。