中国科学 (B 辑)
第 30 卷 第 3 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 2000 年 6 月

强度调制光电流谱研究纳晶 CdSe 薄膜电极的界面电荷转移过程*

张敬波 林 原 尹 峰 肖绪瑞**
(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 光化学开放实验室, 北京 100101)

摘要 用强度调制光电流谱(IMPS)研究纳晶 CdSe 薄膜电极在多硫化钠溶液中的界面电荷转移性能. 从不同外加电压和不同溶液浓度下的光电流谱响应所得到的参数归一化稳态光电流和表面态寿命, 分析了界面电荷的直接转移和间接转移过程以及电荷复合过程, 并与多晶 CdSe 薄膜电极的结果进行了比较.

关键词 强度调制光电流谱 纳晶 CdSe 电极 界面电荷转移

半导体纳晶薄膜是由半导体纳米晶粒相互连接并构成了多孔网络结构, 呈现出不同于半导体体材料的物理和化学性质. 作为一类新型的纳米结构半导体电极, 近年来在光电化学研究中受到重视[1]. 由于半导体纳晶粒径仅为几到几十纳米, 其溶液界面基本上不存在空间电荷层[2], 光生电荷的分离主要是由电子、空穴向溶液中的氧化还原物质转移电荷的速度不同决定的, 而不是依赖于空间电荷层的电场, 这样导致了界面电场性质及界面电荷转移动力学行为不同于体材料电极. 本文报道了用强度调制光电流谱(IMPS)研究纳晶 CdSe 薄膜电极/多硫化钠溶液界面的动力学性能, 并通过界面动力学过程各参数的数字模拟进一步讨论了不同于多晶 CdSe 薄膜电极的界面电荷转移机理.

1 实验部分

采用化学沉积法在导电玻璃上制备纳晶 CdSe 薄膜电极, 并在 300℃氮气保护下烧结 15 min[3]. 扫描隧道显微镜研究了由平均尺寸为 8 ~ 10 nm 的纳晶 CdSe 颗粒相互连接构成的多孔网络结构[4,5]. 多晶 CdSe 薄膜电极用涂敷法在钛片上制备[6].

强度调制光电流谱测量是应用 PARC M5301 型锁相放大器激励中心波长为 570 nm 和 624 nm 的发光二极管而产生正弦变化的调制光强信号, 分别激发纳晶和多晶 CdSe 薄膜电极. 光电流响应的频率测量范围为 $5.6 \sim 10^5$ Hz, 实验在三电极电池体系中进行, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂电极. 电解液为不同浓度的多硫化钠溶液, 即 1 mol·L^{-1} NaOH 中含有不同浓度的 S 和 Na_2S(S∶Na_2S = 1∶1). 用 PARC 273 型恒电位/恒电流仪控制电极电位. 入射光从电解液方向照射.

1999-06-24 收稿, 2000-02-28 收修改稿
* 国家自然科学基金(批准号: 19634030)、分子科学中心、中国科学院青年重大基金和光化学开放实验室资助项目
** 联系人. Email: g211@ipc.ac.cn

2 结果与讨论

强度调制光电流谱是用强度按正弦调制的光信号激励半导体电极，通过测定不同调制频率下的半导体电极的光电流响应，可以区分速度不同的界面动力学反应过程，并分别进行研究，因此是研究半导体电极界面动力学的一个有力的工具[7].

纳晶 CdSe 薄膜电极在多硫化钠溶液中的强度光电流谱如图 1(a)所示. 图中第 1 象限的半圆表示界面的空穴转移和复合过程，第 3 和第 4 象限以及第 2 象限部分代表电子的扩散和 RC 过程，本文主要讨论空穴的界面转移和复合过程. 从第 1 象限光电流复平面曲线上可以得到以下参数[8]: (1) 低频时的曲线外延与横轴的交点得到调制频率为零时的光电流响应值，为稳态光电流 I_S; (2) 高频时曲线与横轴的交点得到无表面复合时的光电流响应值，为空穴收集系数 G_0. I_S/G_0 称为归一化稳态光电流，表征了空穴参加界面转移与复合反应的比例. (3) 曲线最高点的频率倒数定义为表面态寿命 t_S，反映的是表面态参与的各反应速度和的倒数，主要是表面态与导带中的电子及溶液中的氧化还原对的反应. 多晶 CdSe 薄膜电极在相同浓度的多硫化钠溶液中的强度调制光电流谱图表示在图 1(b)中. 其光电流响应比纳晶 CdSe 薄膜电极大 1 个数量级，而且不存在第 2 象限的电子扩散过程. 测量和比较纳晶和多晶 CdSe 薄膜电极在不同外加电压下和不同浓度多硫化钠溶液中的光电流响应谱，得到归一化稳态光电流和表面态寿命，可以对纳晶 CdSe 薄膜电极的界面动力学行为进行深入讨论.

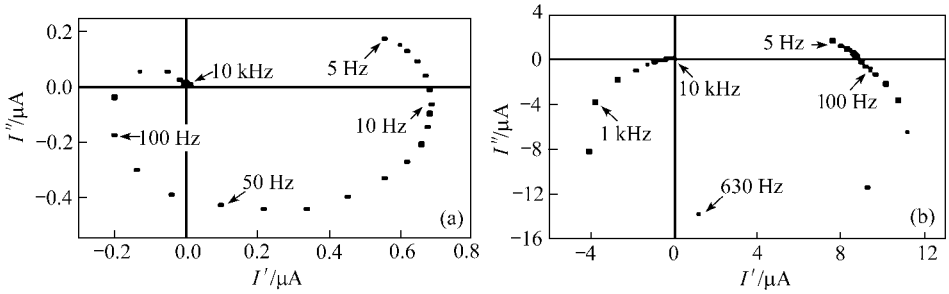

图 1 强度调制光电流响应的复数平面图

(a) 纳晶 CdSe 薄膜电极，外加电压-0.6V; (b) 多晶 CdSe 薄膜电极，外加电压-1.1V，在 1 mol • L^{-1} NaOH, 0.1 mol • L^{-1} Na_2S 和 0.1 mol • L^{-1} S 溶液中测量

2.1 归一化稳态光电流和表面态寿命与外加电压的关系

图 2 为纳晶和多晶 CdSe 薄膜电极的归一化稳态光电流(I_S/G_0)和表面态寿命(t_S)随外加电压的变化关系. 随外加电压的正移，纳晶电极的 I_S/G_0 缓慢增加，而 t_S 却不随外加电压变化而变化. 纳晶 CdSe 薄膜的光生电荷的分离主要由于电解液捕获电子和空穴的速度不同. 空穴转移到溶液中的速度比电子转移速度快，造成光生电子在纳晶颗粒的累积，外加电压的正移加速了光生电子向导电玻璃基底 SnO_2 的转移，因此，增加了归一化稳态光电流. 表面态寿命主要与纳晶颗粒表面的电子浓度有关，改变外加电压对纳晶 CdSe 电极的表面电子浓度影响很小，因此，表面态寿命不随外加电压变化(图 2(a)). 多晶 CdSe 电极的归一化稳态光电流和表面态寿命随电压变化而产生明显变化(图 2(b)). 由于多晶 CdSe 电极在外加电压正移时，带弯的增加促进光生电荷分离，增大了归一化稳态光电流，而且也增加了表面态的电子占有率，使表面态寿命不断增加. 从图中还可以看到纳晶 CdSe 电极的 I_S/G_0 的最大值(0.35)明显低于多晶 CdSe

电极(0.70), 说明纳晶 CdSe 电极的界面复合速度明显高于多晶 CdSe 电极.

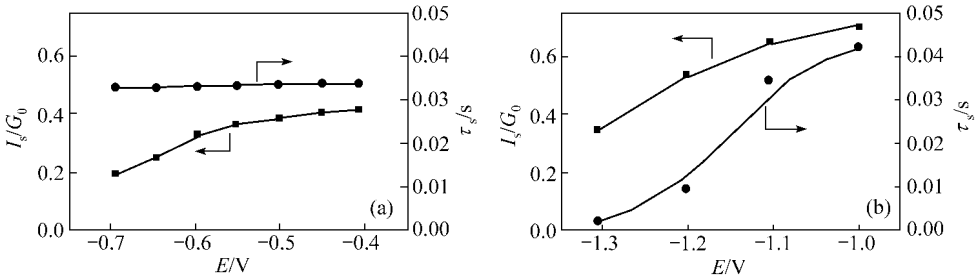

图 2　I_S/G_0 和 t_S 与外加电压的关系

(a) 纳晶 CdSe 薄膜电极; (b) 多晶 CdSe 薄膜电极, 在多硫化钠溶液中测量(浓度同图 1)

2.2　多硫化钠溶液浓度的影响

图 3 为多硫化钠溶液浓度对归一化稳态光电流和表面态寿命的影响. 纳晶 CdSe 电极的 I_S/G_0 随多硫化钠溶液浓度的增加而增大, 这与多晶 CdSe 电极 I_S/G_0 随浓度的变化规律相一致. t_S 随浓度的增加略有下降趋势, 这与多晶 CdSe 电极的 t_S 随浓度的增加而明显上升的规律完全不同. 根据 I_S/G_0, t_S 与多硫化钠溶液浓度的关系, 进一步用数字模拟方法对纳晶 CdSe 薄膜电极的界面电荷转移性能进行深入分析.

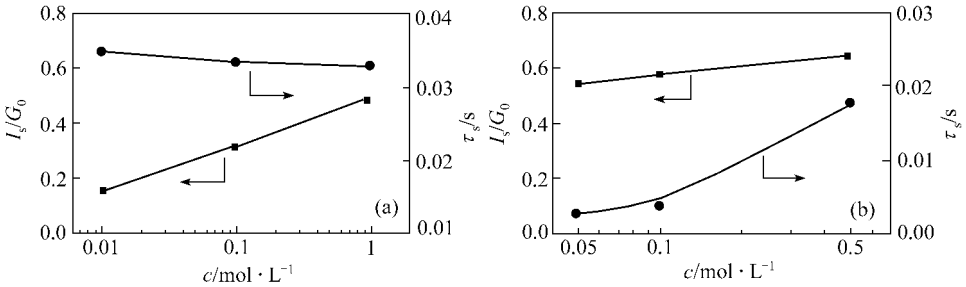

图 3　归一化稳态光电流 I_S/G_0 和表面态寿命 t_S 与多硫化钠溶液浓度 c 的关系

(a) 纳晶 CdSe 薄膜电极, 外加电压为-0.6V; (b) 多晶 CdSe 薄膜电极, 外加电压为-1.2V

半导体电极-溶液界面的电荷转移基本上包括以下几个过程:

$$\mathrm{CdSe} \xrightarrow{h\nu} h + \mathrm{e}$$

$$h + \mathrm{R} \longrightarrow \mathrm{O} \qquad r_1 = k_{\mathrm{pr}} C_{\mathrm{r}} N_{\mathrm{p}} \tag{1}$$

$$h + \mathrm{S} \longrightarrow \mathrm{S}^+ \qquad r_2 = k_{\mathrm{ps}} N_{\mathrm{ss}} f N_{\mathrm{p}} \tag{2}$$

$$\mathrm{S}^+ + \mathrm{R} \longrightarrow \mathrm{S} + \mathrm{O} \qquad r_3 = k_{\mathrm{sr}} N_{\mathrm{ss}} (1 - f) C_{\mathrm{r}} \tag{3}$$

$$\mathrm{e} + \mathrm{S}^+ \longrightarrow \mathrm{S} \qquad r_4 = k_{\mathrm{se}} N_{\mathrm{ss}} (1 - f) N_{\mathrm{e}} \tag{4}$$

反应(1)为光生空穴界面直接转移过程; 反应(2)和(3)为光生空穴通过表面态(S)的界面间接转移过程; 反应(4)为表面复合过程. O, R 为溶液的氧化还原离子, r_1, r_2, r_3, r_4 为反应(1), (2), (3), (4)的反应速度, k_{pr}, k_{ps}, k_{sr}, k_{se} 是各自对应反应的反应速度常数, N_{ss} 是表面态密度, f 是表面态的电子占有率, N_{p}, N_{e} 是空穴和电子的表面态浓度, C_{r} 是溶液还原离子的浓度.

为进一步了解纳晶 CdSe 电极/多硫化钠溶液空穴的界面直接转移和通过表面态的界面间

接电荷转移过程，用 N_p, f 与时间关系的微分方程[9]，计算了上述反应的速度常数对 I_S/G_0-c, t_S-c 关系的影响. 纳晶 CdSe 电极的计算结果表示在图 4 中，在设定 k_{pr} 和 k_{sr} 值的情况下，k_{ps} 值变化的影响见图 4(a)，在不同的 k_{ps} 值时，t_S 随 c 的增加而下降的规律大致一致，不同的 k_{pr}

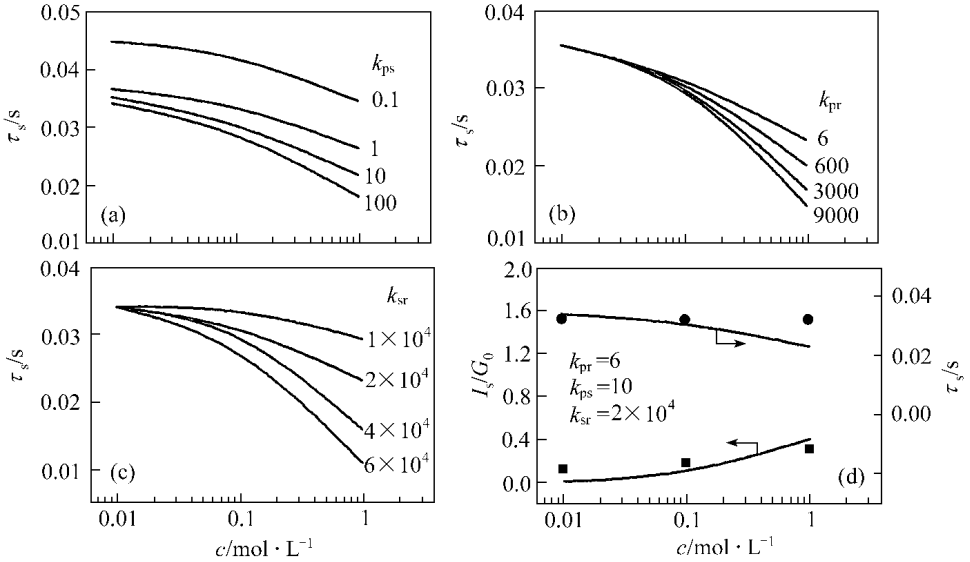

图 4 计算的纳晶 CdSe 薄膜电极的 I_S/G_0 和 t_S 与溶液浓度 c 的关系

(a) k_{pr} = 6 mol^{-1} Ls^{-1}, k_{sr} = 2×10^4 mol^{-1} Ls^{-1}; (b) k_{ps} = 10 s^{-1}, k_{sr} = 2×10^4 mol^{-1}Ls^{-1}; (c) k_{ps} = 10 s^{-1}, k_{pr} = 6 mol^{-1}Ls^{-1}; (d) 计算曲线与实验数据拟合结果

值(固定 k_{ps} 和 k_{sr} 的值)，在低浓度时对 t_S 影响不大，而浓度增大后，影响逐渐明显(图 4(b)). 从图 4(c)中看到 k_{sr} 值的变化(固定 k_{ps} 和 k_{pr} 值)的影响，k_{sr} 值越大，t_S-c 曲线变化的越陡. 在了解 k_{ps}, k_{pr} 和 k_{sr} 的影响关系的基础上，进行与实验数据的拟合，拟合的结果表示在图 4(d)中. 从拟合结果得到 k_{ps} = 10 s^{-1}, k_{pr} = 6 mol^{-1}Ls^{-1} 和 k_{sr} = 2×10^4 mol^{-1}Ls^{-1}. k_{pr} 与 k_{ps} 数值处于同一个数量级，说明纳晶 CdSe 电极同时存在光生空穴的界面直接和间接转移过程.

图 5 为多晶 CdSe 电极的类似的模拟计算和与实验数据的拟合结果，得到多晶 CdSe 电极

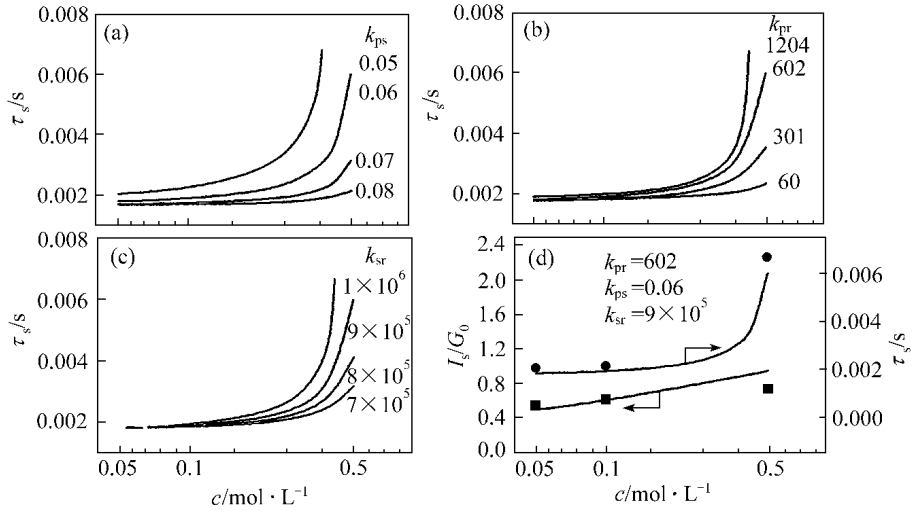

图 5 计算的多晶 CdSe 薄膜电极的 I_S/G_0 和 t_S 与溶液浓度 c 的关系

(a) k_{pr} = 602 mol^{-1}Ls^{-1}, k_{sr} = 9×10^5 mol^{-1}Ls^{-1}; (b) k_{sr} = 9×10^5 mol^{-1}Ls^{-1}, k_{ps} = 0.06 s^{-1}; (c) k_{pr} = 602 mol^{-1}Ls^{-1}, k_{ps} = 0.06 s^{-1}; (d) 计算曲线与实验数据拟合结果

的 k_{ps} = 0.06 s^{-1}, k_{pr} = 602 mol^{-1} Ls^{-1} 和 k_{sr} = 9×10^5 $mol^{-1}Ls^{-1}$. 与纳晶电极不同, k_{ps} 数值比 k_{pr} 小 4 个数量级, 因此多晶 CdSe 电极的空穴界面转移主要是直接转移过程, 而不是间接转移过程. 从以上分析了解到纳晶 CdSe 电极通过表面态的间接电荷转移是界面电荷转移的重要过程, 这与多晶 CdSe 电极主要是直接界面电荷转移行为是不同的.

3　小结

纳晶 CdSe 薄膜电极在多硫化钠溶液中界面电荷复合速度快, 导致归一化稳态光电流明显低于多晶 CdSe 薄膜电极. 表面态寿命不随外加电压的改变而变化. 通过分析不同浓度多硫化钠溶液中的光电流响应, 揭示了纳晶 CdSe 薄膜电极界面空穴转移包括了直接转移和经过表面态的间接转移过程, 而多晶 CdSe 薄膜电极界面空穴转移主要是直接转移过程.

参　考　文　献

1 Hodes G, Howell I D J, Peter L M. Nanocrystalline photoelectrochemical cells: A new concept in photovaltaic cells. J Electrochem Soc, 1992, 139(11): 3 136 ~ 3 140

2 Hagfeld A, Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. Chem Rev, 1995, 95: 49 ~ 68

3 Zhou X W, Xiao X R, Li X P. Preparation of quantum sized CdSe nanocrystalline films by chemical solution deposition. Chinese Chemical Letters, 1996, 7(4): 391 ~ 392

4 Zhou X W, Lin R F, Xiao X R. Morphologic studies of nanocrystalline CdSe thin films. Applied Surface Science, 1997, 119: 203 ~ 206

5 Lin Y, Lin R F, Zhou X W, et al. Scanning tunneling microscopic and scanning tunneling spectroscopic studies of nanocrystalline CdSe thin film. Chinese Chemical Letter, 1997, 8(9): 831 ~ 832

6 Xiao X R, Tien H T. Electrochemical solar cells using CdSe thin film electrodes. J Electrochem Soc, 1983, 130(1): 55 ~ 59

7 Peter L M. Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry. Chem Rev, 1990, 90: 753 ~ 769

8 Li J, Peter L M. Surface recombination at semiconductor electrodes part Ⅳ steady-state and intensity modulated photocurrents at n-GaAs electrodes. J Electroanal Chem, 1986, 199: 1 ~ 26

9 Li J, Peter L M. Surface recombination at semiconductor electrodes Part Ⅲ steady-state and intensity modulated photocurrent response. J Electroanal Chem, 1985, 193: 27 ~ 47