

上海交通大學

八十七周年校庆学术报告会 论文摘要

应用化学专辑



1896—1983

上海交通大学
八十七周年学术报告会论文摘要
应用化学专辑

编辑：上海交通大学科技交流室
出版：江苏省武进县村前印刷厂

一九八三年四月出版
编号：82651

应用化学专辑

目 录

用光电化学方法测定 $n\text{-InP}$ 的物理参数	孙璧姝 钱道荪 张国栋 王大璞	(1)
$n\text{-cds}_x\text{se}_{1-x}$ 固溶体电极的制备及其 PEC 电池的研究	胡绍铭 王自聪 朱新运 孙璧姝	(3)
掺杂多晶 $n\text{-TiO}_2$ 光阳极光谱响应扩展的研究	史苑薏、杨宏钧、戴晓荣、高清华 孙璧姝	(7)
阴极沉积多晶 $n\text{-cdse}$ 薄膜电极的研究	王自聪 谢营湘 王大璞	(9)
多晶 $n\text{-TiO}_2$ 光阳极的制备及其光电化学性能研究	杨宏钧 戴晓荣 高清华 孙璧姝	(12)
$n\text{-InP}$ 半导体电极平带电位的研究	钱士元 钱道荪 孙璧姝	(16)
n 型半导体 $\text{cds}_{1-x}\text{se}_x$ 液结光电池 II, $n\text{-cds}_{0.9}\text{se}_{0.1}$ 电极的光电化学性能	沈 建 王自聪 朱新运 孙璧姝	(21)
电凝聚法净化水工艺中铝阳极去钝化的研究	黄永昌 章燕豪 吴益华 薛 正	(25)
钛基二氧化锰阳极的研究	单渊鑑 潘胜天 张艳萍	(28)
高氯酸铵低温分解性能的研究	徐祥铭 吴试矛 王昭群 唐小真	(33)
异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的研制	徐祥铭 罗荫培 唐小真	(36)
聚酰亚胺在大规模集成电路中的应用	王宗光 龚本民	(40)
感光性聚酰亚胺的远紫外特性	沈维海 游安基 龚本民	(41)
用 X 射线衍射法测定高聚物结晶度的研究	王良德 李辉只 范勋培 高 璇	(45)
绝缘材料耐热概貌的统计分析及其通用计算程序	范勋培 高 璇	(47)
高抗冲聚苯乙烯体系中橡胶相的粒径及其控制	朱文炫	(48)
聚酰亚胺薄膜的形态学分析和拉伸薄膜的新工艺研究	杨保京 忻济民 张和康	(49)
FEP 薄膜电晕注入驻极体的研究	张国光 董占林 王寿泰	(50)
FEP 薄膜中的异常电导研究	余 珏 龚 尊	(52)
绝缘材料低温机、电强度的研究	王寿泰 李静一 韩惠宝	(54)
聚合物薄膜电子束注入电荷的研究	张国光 张玉普 王寿泰	(55)
合成材料绝缘中人工气泡的局部放电检测	吴吉祥 周 靖 韩惠宝 李静一	(56)
模拟油品上层气氛点燃试验	毛根金 谭杰锋 李静一	(57)
电气绝缘中的放电	李静一	(59)
射频波段介电温度谱测量技术的研究	应竹青 李静一	(62)
对聚合物摩擦带电的研究	李 宜 李静一 余 珏	(63)
5080 丁晴胶、FX-5 氟橡胶总贮存期的预测	朱子康 汪邦钦 王宗光	(64)

热分析及其在固体推进剂研究中的应用简述·····	朱子康	(66)
用等效老化原则快速评定弹性体材料寿命的探索·····	虞子森 朱子康 金守礼	(67)
示差扫描量热法快速估算航空橡胶的贮存期·····	朱子康	(70)
研究调聚剂对 HIPS 预聚体的影响·····	杨晓慧 潘 鹂 杜东里 朱文炫	(73)
HIPS 体系中 α -甲基苯乙烯二聚体调聚作用的研究·····	毛向云 曹宪一 朱文炫	(74)
塑料共混改性的进展·····	朱文炫 庄起益 杨晓慧	(75)
用热刺激电流研究聚丙烯薄膜的摩擦起电性能·····	余 珏 李 宜	(76)
用热刺激电流极化温度扫描法研究 PMMA 薄膜 α · β 峰之间偶极活化能分布 ·····	余 珏 刘尚琪 钱人元	(78)
聚甲基丙烯酸叔丁酯的合成高能辐照降解和电子束曝光的研究·····	龚本民 叶永达 徐银富	(78)
聚酰亚胺的等离子刻蚀和多层布线技术·····	张志明 龚本民	(79)
局部放电检测中放电量的校正方法·····	李静一 方荣贵 韩惠宝	(79)
局部放电检测中校正方法的几点补充·····	李 莉 任晓红 韩惠宝 李静一	(80)
聚酰亚胺及其刻蚀技术·····	龚本民 王宗光 叶永达	(83)
PMMA 抗蚀剂的研究和灵敏度的提高 ·····	高忠婉 唐威隆 唐 振	(83)
聚酰亚胺 X 射线光刻掩模·····	龚本民 叶永达	(83)

用光电化学方法测定 n-InP 的物理参数

应用化学系 孙璧嫫 钱道荪 张国栋 王大璞

半导体材料的特性如少数载流子扩散长度(L_p)、吸收系数(α)、跃迁模式及禁带宽度(E_g)对半导体固结、液结太阳能电池的性能有重要的影响。一般认为半导体电极与电解质溶液的界面很像半导体与金属间的 Schottky 势垒,尤其在液结上的反应动力学可忽略时,更为相像。本文用光电化学的方法根据 Butler-Gartner 的 Schottky 势垒模型测定了 n-InP 的上述参数,其结果与所报导的物理测试结果较为吻合。此方法只需实验测定一条光谱响应曲线、一条极化曲线就可以算出全部结果。所以较为简便、易行具有一定的实际意义。

当以 $h\nu \geq E_g$ 的光照半导体电极时,电子从价带跃迁到导带,产生电子一空穴对。此时通过半导体的光电流由两个基本分量组成:

其一:耗尽层内载流子所产生的电流。采用耗尽层近似时,可用下式表示:

$$i_{dep} = -e\phi [\exp(-\alpha w) - 1] \quad \dots\dots\dots (1)$$

其二:半导体内所产生的载流子扩散到耗尽层产生的电流,即扩散电流可用下式表示:

$$i_{diff} = e\phi \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} [\exp(-\alpha W)] + e\rho_0 \frac{D_p}{L_p} \dots\dots\dots (2)$$

总电流:

$$\begin{aligned} i &= i_{dep} + i_{diff} \\ &= e\phi \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) + e\rho_0 \frac{D_p}{L_p} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

(3)式右边第二项为暗电流,一般为 $1 - 2\mu A/cm^2$ 可忽略,

(3)改写如下:

$$i = e\phi \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) \dots\dots\dots (4)$$

其中 e 为电子电荷, ϕ 为光强, W 为势垒宽度,其值为 $W = W_0(\varphi - \varphi_{fb})^{1/2}$ 。 φ 、 φ_{fb} 分别为施加电位与平带电位。 W_0 为 $\varphi - \varphi_{fb} = 1V$ 时的势垒宽度,其值为 $W_0 = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{eN_D} \right)^{1/2}$ 。 ε_0 为真空介电常数, ε_r 为半导体的相对介电常数, N_D 载流子浓度。

而量子效率 ρ 定义为:

$$\rho = \frac{i}{e\phi} = 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} = 1 - \frac{e^{-\alpha W_0(\varphi - \varphi_{fb})^{1/2}}}{1 + \alpha L_p} \dots\dots\dots (5)$$

对某一半导体材料来说, N_0 一定, 故 W_0 一定, 且 L_p 为定值。又在一定的电解液中, 所以 φ_{fb} 一定。实验在短路下进行, 则有 $\varphi = \varphi_{redox}$, 从上式可见 ρ 只与 α 有关, 又在能带边, 光吸收遵循下列关系:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n/h\nu \quad (6)$$

其中 A 为常数, E_g 为禁带宽度。当 $n = \frac{1}{2}$ 时为直接跃迁, $n = 2$ 时为间接跃迁。对一定的半导体材料来说 E_g 及 n 均为定值。故 ρ 仅与 $h\nu$ (即 λ) 有关。若实验测得不同波长的量子效率, 作 $\rho \sim \lambda$ 曲线, 即为 $n\text{-InP}$ 的光谱响应曲线。

若入射光的能量仅比 E_g 稍大一点, α 很小。 $\alpha w \ll 1$, 此时(4)式可简化为:

$$i = \frac{e\phi\alpha}{1 + \alpha L_p}(L_p + w) \quad (7)$$

$$= \frac{e\phi\alpha}{1 + \alpha L_p} \left[L_p + \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{eN_D} \right)^{1/2} (\varphi - \varphi_{fb})^{1/2} \right]$$

这就是一定光强下的极化曲线。取一施加电位 φ , 从而算出相应的 W 。再从极化曲线上查得对应的 i , 用 $i - W$ 作图, 从(7)式可见为一直线。当 $i = 0$ 时 $L_p = -W$ 。直线的截距即为 L_p 。

实验在 $1M\text{S} + 1M\text{Na}_2\text{S} + 1M\text{NaOH}$ 中测定了 $n\text{-InP}$ 的极化曲线。入射光波长为 896nm , 光强为 3mw/cm^2 , 求得 $L_p = 1.4 \times 10^{-5}\text{cm}$ ($0.14\mu\text{m}$), 此结果与所报导的结果较为一致。

利用(5)式, 当 $\alpha W \ll 1$ 时可得:

$$\alpha = \frac{\rho}{(1 - \rho)L_p + W} \quad (8)$$

W , L_p 均为已知。对任一波长可由光谱响应曲线查到相应的 ρ 。代入(8)式可算出与之对应的 α 。则可作出 $\alpha \sim \lambda$ 图。曲线的形状与水岛宜彦所报导的基本一致。

当 $\alpha W \ll 1$, $\alpha L_p \ll 1$ 时可得到:

$$(\rho h\nu)^{1/n} = A^{1/n} (L_p + W)^{1/n} (h\nu - E_g)$$

令 $B = A^{1/n} (L_p + W)^{1/n}$ 则有:

$$(\rho h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (9)$$

式中 B 为一常数。如为直接跃迁, 将 $(\rho h\nu)^2 \sim h\nu$ 作图可得一直线。直线截距为 E_g 。在本实验条件下求得 $E_g = 1.305\text{eV}$, 这和文献所报导的结果是一致的。

又由 $\alpha = A(h\nu - E_g)^n/h\nu$, 对直接跃迁, 则有:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}$$

用 $\alpha \sim \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}$ 作图, 可得一直线, 其斜率为吸收系数常数。本实验条件下求得 $A =$

5.5×10^5 。

(全文将在 83 年《应用科学学报》发表)

n-CdS_xSe_{1-x} 固溶体电极的制备 及其 PEC 电池的研究

应用化学系 胡绍铭 王自聪 朱新运 孙璧姝

硫化镉作为半导体电极材料,有着价格低廉、稳定性好等优点,但是它的禁带较宽,为 2.4eV,只是对于波长小于 515nm 的入射光才有响应,故不能有较高的光电转换效率。为了改善电极的光谱响应,提高电池的效率,在硫化镉中加入硒化镉,做成 CdS_xSe_{1-x} 固溶体电极。本文对于烧结法制备电极过程中的各种因素(电极成分、预处理和氢处理、烧结温度等)以及其他的因素对于 PEC 电池效率的影响作了初步的探讨。

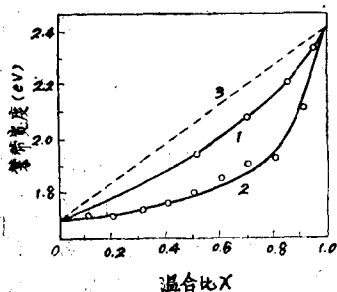
1. 电极的制备与 PEC 电池的制作

将硫化镉粉末和硒化镉粉末研磨至 300 目,并按一定的比例混和。然后,在 750-850℃ 的温度下,在含有 0.2% 氧的氮气气氛中预处理 5 小时。将预处理后的粉末在 6—9 吨/cm² 的压力下压制成型。然后,在纯氮的气氛中,在 700°—900℃ 的温度下烧结 3 小时,再在纯氢的气氛中在 450℃ 处理 5 分钟。这样制成的 CdS_xSe_{1-x} 固溶体电极材料,其电阻率为 1—10³ 欧姆·厘米。

把烧结法制得的固溶体制成电极,作为 PEC 电池的光阳极,用铂网作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,采用 1MNaOH + 1MNa₂S + 1MS 或 1MNaOH + 1MNa₂S + 0.1MS 作为电解质溶液。

2. 电极成分对电池效率的影响

X 衍射的结果表明,硫化镉和硒化镉的混和物,在烧结之后,其吸收峰相对于六方硫化镉发生有规则的偏移,说明其晶格结构发生了变化。因为半导体的禁带是晶体中电子在周期性势场运动的结果,由于晶格结构的改变,使晶体内势场发生改变,于是引起禁带宽度的



- 1: 本实验测得禁带值
- 2: 滕鸣昭的实验值
- 3: 理论值

图 1 CdS_xSe_{1-x} 电极禁带宽度与混合比 X 的关系

改变。当电极中硒化镉成分增加时,可以看作晶格中的硫原子被硒原子取代了。由于硒的电负性较小,在硒的格点上电子云密度变小,于是晶格势能谷之差就变小。因为格点的势能差越小,禁带宽度也越小。对于不同成分的电极,测定其光谱响应曲线,由此得到禁带宽

表 1 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 的禁带宽度

X	禁带宽度(eV)
0.95	2.32
0.85	2.20
0.7	2.08
0.5	1.94

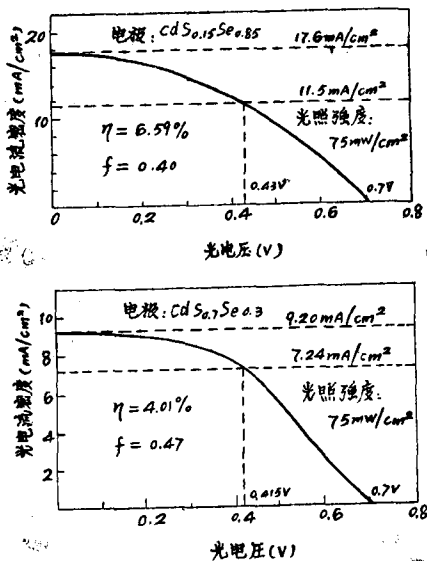


图 2 PEC 电池的 $I-V$ 曲线
电解质 $1\text{MNaOH} + 1\text{MNa}_2\text{S} + 1\text{MS}$

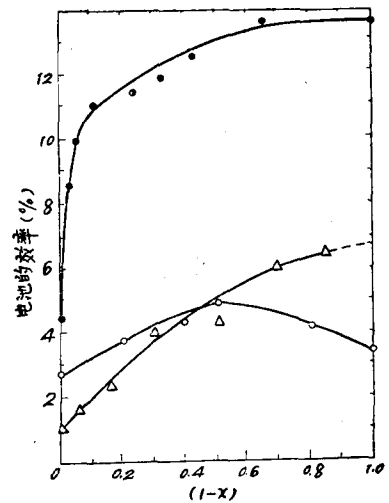


图 3 电极中硒化镉含量 $(1-X)$ 与电池效率的关系

- Bard 预计的最大太阳能转换效率
- 藤岛昭测得的实际转换效率
- △ 本实验测得的实际转换效率

度, 结果如图 1 和表 1 所示。和藤岛昭等的实验数据一样, 都低于理论值, 只是我们的实验数据比较接近理论值。

测量各种成分电极的 PFC 电池在光照下的 $I-V$ 曲线, 曲线如图 2 所示。当电极的混合比 X 为 0.3, 0.85 时, 电池的转换效率分别为 4.01%, 6.59%, 填充因子分别为 0.47, 0.40。实验得到电极成分与电池效率的关系如图 3 所示。关于电极混合比与效率的关系, Bard 等的预言和藤岛昭的实验结果颇不相同。当硒化镉含量较少时, 我们的数据和藤岛昭的一样, 并不因 CdSe 含量增加而效率剧增, 随着硒化镉含量不断增加, 如同 Bard 预言的, η 不断增加。

3. 预处理和氢后处理对电极性能的影响

通过预处理可以改变硫化镉的非化学比, 在晶体中产生较多的硫空位, 从而增加载流子浓

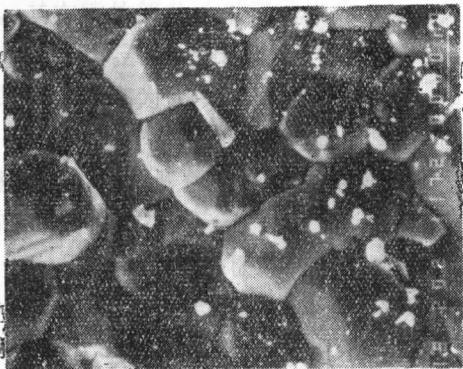
度，在我们实验中载流子浓度不太高的情况下，增加载流子浓度能改善电极的光电化学性能。在电极的烧结过程中，由于镉的蒸发，电极的载流子浓度会降低，从而使电极性能变坏。而烧结后的氢处理则可以使电极的载流子浓度有所增加。实验中未作预处理的电极，几乎没有光电流；对于各种混合比的电极，氢处理后电极的效率与相应的未作氢处理的电极相比，光电转换效率都有提高。实验结果如表 2 所示。

表 2 电极的氢处理对电池效率的影响

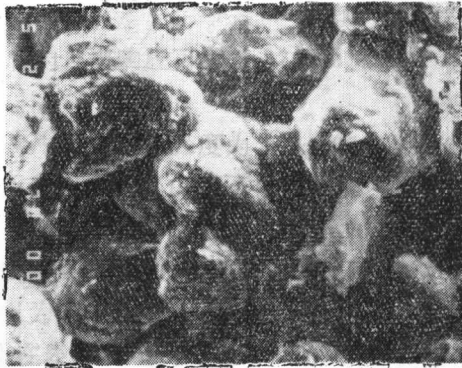
电极	η (作氢处理)	η (未作氢处理)
Cds	1:33%	0:86%
$\text{CdS}_{0.95}\text{Se}_{0.05}$	1:53%	1:05%
$\text{CdS}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$	2:42%	0:93%
$\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	3:28%	1:00%
$\text{CdS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	3:32%	1:75%

4. 烧结温度对电极性能的影响

从扫描电镜照片可以看到，烧结后电极材料的晶粒可达 5-20 μ ，这就使 PEC 电池可以有较高的转换效率。但另一方面，烧结过程中由于镉的蒸发，会导致电极光电化学性能的退化，所以烧结温度不宜过高，过高则因载流子浓度太低而效率降低。但是烧结温度也不能太低，要不晶粒生长不好，电极效率也会大大降低。图 4 为不同温度下烧结的电极的照片，表 3 为不同温度下烧结的不同成份电极的效率。对于不同成份的电极，都是当烧结温度为 850 $^{\circ}$ /750 $^{\circ}$ C 时，电池的光电转换效率为最高。



烧结温度：850 $^{\circ}$ /750 $^{\circ}$ C



烧结温度：800 $^{\circ}$ /700 $^{\circ}$ C

图 4 不同烧结温度的电极表面状况(放大倍数：2000)

表 3 烧结温度对电极效率的影响

烧结温度	$\text{CdS}_{0.95}\text{Se}_{0.05}$	$\text{CdS}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$	$\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$
800 $^{\circ}$ /700 $^{\circ}$ C	1:24%	1:77%	—
850 $^{\circ}$ /750 $^{\circ}$ C	1:53%	3:28%	3:32%
900 $^{\circ}$ /800 $^{\circ}$ C	—	3:00%	2:74%

5. 电解质中溶液中硫的含量对电池效率的影响

表 4 为不同成份的电极在不同电解液中时, 电池效率 η 和填充因子 f 。可以看到在 $1\text{M NaOH} + 1\text{MNa}_2\text{S} + 1\text{MS}$ 溶液中 f 较大, 对于 $X = 0.7, 0.5$ 的电极, η 也较大, 对于 $X = 0.95, 0.85$ 的电极, η 是在 $1\text{MNaOH} + 1\text{MNa}_2\text{S} + 0.1\text{MS}$ 中较大。这是因为含硫量较高时, 溶液中氧化还原对的电化学位 E_{redox} 较高, 于是在电极界面的肖特基垒也高, 就能有较高的 f 和 η , 但 η 还受溶液光吸收的影响, 含硫较多的溶液颜色较深, 吸收较多短波长可见光, 使 η 有较多的降低。由于不同成份的电极的光谱响应也不相同, 于是溶液光吸收对不同电极的影响也不同。所以溶液中硫的电池含量对电池效率的影响, 因电极而异。

表 4 不同电解液中 PEC 电池的 f 和 n

1MNaOH + 1MNa ₂ S + 1MS			1MNaOH + 1MNa ₂ S + 0.1MS	
CdS _{0.95} Se _{0.05}	$f = 0.52$	$n = 1.12\%$	$f = 0.50$	$n = 1.36\%$
CdS _{0.85} Se _{0.15}	0.56	2.14%	0.47	2.42%
CdS _{0.7} Se _{0.3}	0.46	3.12%	0.38	2.70%
CdS _{0.5} Se _{0.5}	0.43	2.66%	0.33	2.12%

6. 其他

电极的适当浸蚀能提高电池的转换效率和填充因子, 在 3NHCl 中浸蚀 10-15 秒为宜。

采用 $\text{CdS}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ 和 $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 电极的 PEC 电池, 在连续光照下, 分别在 7 小时和 12 小时内, 输出稳定的短路光电流, 电极不发生光电腐蚀。

掺杂多晶 n - TiO_2 光阳极光谱响应扩展的研究

应用化学 史苑薌 杨宏钧 戴晓荣 高清华 孙璧姝

TiO_2 是光电化学电池系统中常用的光电极材料, 价廉而又稳定, 但其禁带宽度在 3.0 电子伏特, 其光谱响应又偏在紫外部分, 因此人们想掺进其他元素来改善 TiO_2 电极的光谱特性, (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)。本文试图用低温及短时间在钛片上形成 TiO_2 薄膜的方法来掺入杂质元素以提高其量子效率并扩展其光谱响应, 掺入的元素有 II B 族金属元素 Zn、Cd, 及 III 族金属元素 Al, 3d 过渡金属元素 Cr、Fe, 稀土元素 Y、La、Nd、Ce 等。此外又试验同时掺入 La—Cr 及 Y—Cr 两种元素以期能同时达到上述两个目的。

钛片(T_1 99.9%以上)切成 $8 \times 6 \times 1$ 毫米³大小, 磨光除油, 以 10% HF 酸浸蚀 1~2 分钟, 再以 80℃ 10% 草酸溶液处理 3 小时, 洗净干燥后, 称重一定量的掺杂金属的硝酸盐(约每片钛片涂 0.05~0.1 克计), 溶于少量正丁醇中, 将该溶液涂敷在钛片上。然后将钛片在 650—680℃ 温度下在空气中加热 3—4 小时, 除去表面多余的氧化物。该薄膜电极于 600—650℃ 的高纯氢气流中活化处理 1~1.5 小时。然后接上导线即可作为光阳极, 光源用 500W 汞氙灯。

薄膜电极热处理的温度不宜过高或过低, 务使 TiO_2 在钛片上的生成速度与金属硝酸盐的分解速度“匹配”恰当, 则掺杂均匀而光电效应高。

1. TiO_2/Zn 光阳极的光谱响应——掺入 Zn 后的光谱响应可移至可见光区 490nm 左右, 其在紫外部分的量子效率为 36.86%。

2. TiO_2/Cd 光阳极的光谱响应——掺入 Cd 后的光谱响应可移至 470nm 左右, 在紫外区的量子效率为 46%。

3. TiO_2/Al 光阳极的光谱响应——掺 Al 后钛片的热处理温度为 600—650℃, 结果表明掺 Al 后并不能使其光谱响应移至可见光区, 但其在紫外区的量子效率却较不掺杂的 TiO_2 提高 30% 左右。

4. TiO_2/Cr 光阳极的光谱响应——掺入 Cr 后可使 TiO_2 的光谱响应移至可见光区 560 nm 左右, 但其在紫外区的量子效率明显降低, 仅为 10.12%, 而不掺杂的 TiO_2 (同样工艺制备) 可达 55.68%, 如图 1 所示, 很可能是杂质在表面引起表面态(7), 或者在禁带中形成了分立的杂质能级(3,6), 造成较多的电子空穴复合中心所致。 TiO_2 适度掺入 3d 过渡元素后则可能形成杂质能带, 即 d-能带(7), 处在导带低附近, 与导带交迭后就使 TiO_2 的禁带宽度 E_g 有所减小, 因而改变了光谱响应的范围。

5. TiO_2/Fe 光阳极的光谱响应——掺入 Fe 后可使 TiO_2 光谱响应移至 460nm 左右, 其在紫外区的量子效率达 33.7%。

6. TiO_2/Y 光阳极的光谱响应——掺入 Y 后的光谱响应并未扩展至可见光区, 但其在紫外区的量子效率却可提高至 71.08%, 较同样工艺制备的 TiO_2 55.68% 要高出很多(见图 2)。

7. TiO_2/La , TiO_2/Nd , TiO_2/Ce 光阳极的光谱响应——这些掺杂的光阳极光谱响应均

不能扩展至可见光区, 其在紫外区的量子效率分别为 20.53%, 25.52%, 32.74%。

8. $\text{TiO}_2/\text{La-Cr}$ 光阳极的光谱响应——同时掺入 La, Cr 元素后的光谱响应同 TiO_2/Cr 的光谱响应, 约移至 560nm, 但同时掺入 La 后却可使其紫外区量子效率较单单掺 Cr 的从 10.1% 提高到 24.6%, 其中以 La—Cr 的克原子比例为 1:1 时效果最佳, 如图 3 所示。

9. $\text{TiO}_2/\text{Y-Cr}$ 光阳极的光谱响应——同时掺入 Y—Cr 后的光谱响应可移至约 550nm 其在紫外区的量子效率为 28.4%, 其中以 Y—Cr 克原子比例为 4:1 时效果最佳, 如图 4 所示。

本实验结果说明 Cr 和稀土元素的同时掺入, 是改善 TiO_2 半导体电极性能的一个途径。

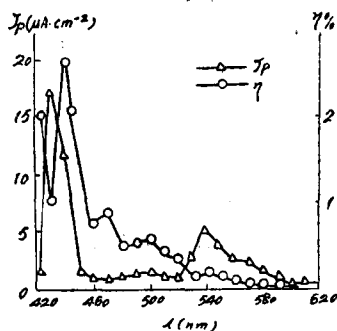


图 1 在可见光区 TiO_2/Cr 光阳极光电流密度 J_p 及量子效率 η 与波长 λ 之间的关系

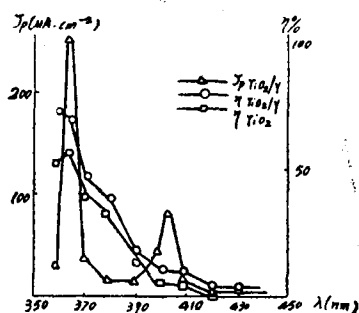


图 2 TiO_2/Y 光阳极 $J_p \sim \lambda$ 及 $\eta \sim \lambda$ 曲线

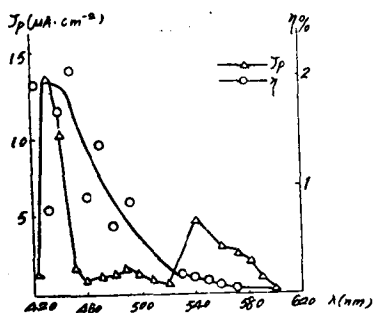


图 3 $\text{TiO}_2/\text{La-Cr}(1:1)$ 光阳极 $J_p \sim \lambda$ 及 $\eta \sim \lambda$ 曲线

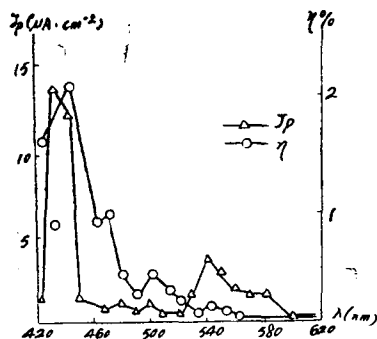


图 4 $\text{TiO}_2/\text{Y-Cr}(4:1)$ 光阳极 $J_p \sim \lambda$ 及 $\eta \sim \lambda$ 曲线

(全文于 1982·8 在中国太阳能学会光化学专业组会上宣读)

阴极沉积多晶n-CdSe 薄膜电极的研究

应用化学系 王自聪 谢管湘 王大璞

本文介绍了用阴极沉积法制备多晶 n-CdSe 薄膜电极试验研究的初步结果, 及其在光电转换方面的进展。由于硒化镉的禁带宽度 $E_g = 1.7\text{eV}$, 对太阳光的光电转换来说是一种较理想的电极材料, 近年来, 国内外有不少的研究者在致力于 Cdse 电极制备的试验研究工作, 力求在液结太阳能电池的实际运用方面有所进展。而其中电沉积的方法具有成本低、设备工艺简单、易于制作大面积电极等优点。因而吸引了不少的研究工作者。我们在 H_2SeO_3 、 CdCl_2 及 HCl 的水溶液中采用恒电流的方法在 Ti 基上沉积 Cdse, 在 Ar 气或真空中进行热处理, 可得到致密、均匀、牢固的 CdSe 层。在 $\text{S}^{2-}/\text{Sn}^{2-}$ 溶液中, 用 $75\text{mW}/\text{cm}^2$ 的溴—钨灯作光源其转换效率可达 3.3%。高于国内目前用电沉积法制备的多晶 n-CdSe 的光电转换效率。

我们选用 99.9% 的 Ti 片(已退火)作基体, 先经砂磨、酒精去油后在 5% 的 HF 中抛光 5 分钟, 再经 80°C 草酸溶液长时间处理, 待表面形成灰色络合物层后方可使用。实验证明, 采用 Ti 作基体材料无论在 CdSe 层附着的牢度或晶粒生长的均匀性等方面均较理想。

在多组元 H_2SeO_3 、 CdCl_2 、 HCl 水溶液中共沉积 CdSe, 各组元的浓度(pH 值)、沉积电位等各种因素的最佳匹配非常重要。图 1 图 2 分别为 CdSO_4 、 $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ 和 CdCl_2 、 H_2SeO_3 、 $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{CdCl}_2$ 在 $\text{pH} = 1$ 的水溶液中以 Ti 为基体的阴极极化曲线:

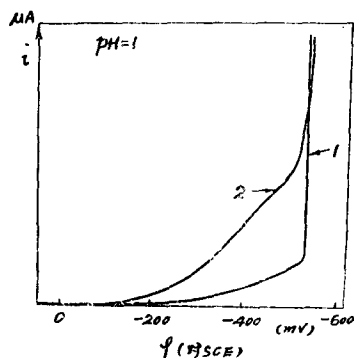


图 1

- 1: 1M CdSO_4
2: $3\text{mM H}_2\text{SeO}_3 + 1\text{M CdSO}_4$

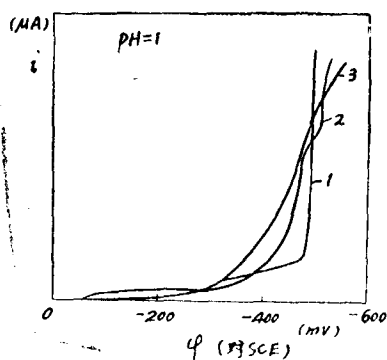


图 2

- 1: 1M CdCl_2
2: $3\text{mM H}_2\text{SeO}_3$
3: $3\text{mM H}_2\text{SeO}_3 + 1\text{M CdCl}_2$

从图 1 图 2 可得、(1) 在 CdCl_2 体系中 Cd、Se 的析出电位相对说来更接近些, 对实现其沉积更为有利, 所以, 我们选用了 CdCl_2 体系。(2) 其沉积的电位选用 $480\text{—}510\text{mV}$ 较为适宜。(3) 由于 Cd 相对 Se 说来更难析出, 为了控制其析出速度, 对 H_2SeO_3 的浓度我们采用毫摩级而 CdCl_2 采用 1 摩尔。

在此基础上, 我们进行了三因子(H_2SeO_3 浓度、沉积电流密度, pH)、三水平的正交试验。发现与 H_2SeO_3 浓度较大($>5\text{mM}$)时, 沉积电流密度则需选择较小($<5\text{mA}/\text{cm}^2$), 这样沉积时间较长, 光电性能较差。如仍采用正常的电流密度则会生成较厚的红色 Se 绝缘层, 光电性能极差。实验中我们选用 2mM — 4mM 的 H_2SeO_3 , 其响应的电流密度约为 3 — $2\text{mA}/\text{cm}^2$, 总电量为 10 — 20 库仑/ cm^2 。为了提供新相生成的足够的活化能, 沉积开始时先用 5 — $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的大电流是必要的。实验证明, 它对改善薄膜附着和均匀性方面均有较好的作用。pH 过大过小均不利于薄膜的生长, 本实验采用 $\text{pH} = 1$ 。在正常操作条件下, 沉积的 CdSe 为黑灰或青灰色, 在低倍测量显微镜下可见球状闪光晶粒, 有时夹有少许红色点状 Se, 附着牢。如操作不当则会出现剥落、大量枝晶, 粉层及油状附着物, 严重阻止 CdSe 晶粒的生长。

热处理是改善 CdSe 薄膜光电性能的重要途径。我们在 460°C 的真空 (10^{-1} — 10^{-2} 托) 和 Ar 气流中进行了试验, 结果表明, 在真空中二小时或 Ar 气中 7 — 10 分钟可达同样效果(详见下表)。我们还发现试样贴石英管一面比漏空一面光电性能为好, 这可能与减少了 Cd 和 CdSe 的挥发损失有关。

经热处理后的试样用铍—铜合金作欧姆接触, 非光照面用腊密封, 在 $1\text{MS} + 1\text{MSNa}_2\text{S} + 1\text{MNaOH}$ 溶液中进行测试, 具有代表性的数据及 I — V 曲线列于下表及图 3 中

编号	$V_{oc}(\text{V})$	$I_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF	$\mu(\text{z})$	热处理方式
1	0.4328	8.43	0.51	2.47	真空
2	0.4019	8.8	0.31	2.26	真空
3	0.5324	9.7	0.41	2.81	Ar 气
4	0.5040	1.18	0.42	3.15	真空
5	0.5501	9.4	0.48	3.3	Ar 气

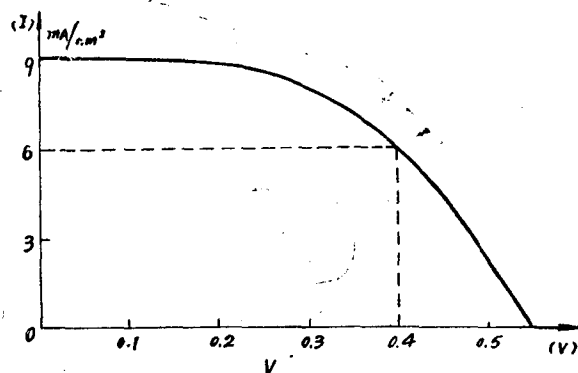


图 3 n -CdSe 薄膜电极在 $\text{S}^{2-}/\text{Sn}^{2-}$ 溶液中的 I — V 曲线

根据文献报导, 在 $\text{S}^{2-}/\text{Sn}^{2-}$ 溶液中 n -CdSe 的 $v_{fb} = -1.45\text{V}(\text{SCE})$, $E_{redox} = -0.75\text{V}(\text{SCE})$ 。则最大 V_{oc} 是在 0.7V 左右。在理想情况下, 最大 I_{sc} 约为 $22\text{mA}/\text{cm}^2$ 。由于受薄膜结构、晶体尺寸及缺陷、Cd 和 Se 的化学计量比、热处理、表面处理等多种因素的影响, 使得实验值与理想状态有一定的偏离, 还有不少值得研究的课题。但与文献所报导的结果相比, 我们的试验结果还是较为理想的。

为了改善其光电转换性能,测试前的表面处理是十分重要的。未经表面处理或处理不当光响应均很差,或暗电流电压较高。我们采用过下列浸蚀液, 6NHCl , $5\% \text{KCN}$, $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 4:1$ 及 10NHCl , 结果表明, 在 6NHCl 中处理较为理想。

在减少表面态及增加薄膜厚度方面也进行了一些初步的试验工作。

如上所述, 控制适当的条件, 可以从 $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{HCl}$ 体系中直接沉积出多晶 $n-\text{CdSe}$ 薄膜。 H_2SeO_3 的浓度和沉积电位的最佳匹配, 恰当的热处理和表面处理是这一过程的关键性步骤。在我们的实验条件下最佳转换效率可达 3.3% 还有可能通过调整工艺, 掺杂等途径进一步提高。

由于电沉积过程影响因素较多, 因而在实验的重复性方面还不十分理想。

(全文未发表)

多晶 $n\text{-TiO}_2$ 光阳极的制备 及其光电化学性能研究

应用化学系 杨宏钧 戴晓荣 高清华 孙璧嫫

在光电化学研究工作中, 由於 TiO_2 价格低廉、稳定性好, 广泛被用作为光阳极材料。 TiO_2 多晶薄膜电极的制备方法很多^(1,2,3,4,5,6,7,8,9), 本文在於找出一种最简单的制备多晶 TiO_2 电极的方法。通过试验得出采用在空气中将钛片直接热氧化的方法最为简便。此后再从薄膜电极的平带电位、电流—电压曲线和光谱响应等三方面来研究该半导体电极的光电转换性能。此外又应用单室再生式光电池的方式研究在光阳极上发生的竞争氧化反应, 希望能找出适合的氧化还原对以进一步提高 $n\text{-TiO}_2$ 的光电转换效率。

1. 电极的制备 1 毫米厚的钛片($>99.9\%\text{Ti}$)磨光除油后, 放入 80°C 10% 草酸溶液中处理二小时, 然后在空气中加热至 600°C , 保温 2~3 小时, 即可得到金红石型 TiO_2 薄膜, 最后在高纯氢气流中于 $550\text{--}600^\circ\text{C}$ 维持恒温一小时, 进行活化处理。为了摸索最佳工艺条件, 曾对氧化温度、氧化时间、氢处理温度及时间进行筛选, 在表 1 的条件中加以比较。筛选工艺条件的 $I\text{--}V$ 曲线的比较见图 1。

表 1

电极 编号	氧化温 度 $^\circ\text{C}$	氧 化 时间(小时)	氢 气 活 化温度 $^\circ\text{C}$	活 化 时间(小时)	开路电压 V_{oc} (伏)	短路电流 ISC (毫安)	短 路 电 流 密度(毫安/厘米 2)
201	500	1	600	1	0.885	2.4	6.6
202	600	2	600	1	0.911	2.4	6.6
203	700	3	600	1	0.894	1.9	5.2
204	800	4	600	1	0.867	1.4	3.9

光源: 汞灯, 光强: 140 毫瓦/厘米 2 , 光照面积: 0.36 厘米 2 , 电解质: 1N NaOH

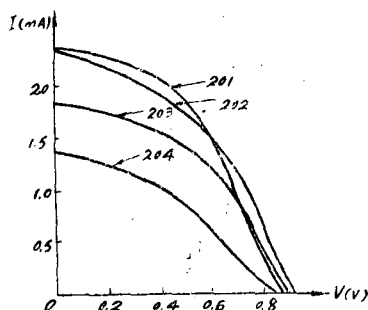


图 1 筛选工艺条件— $I\text{--}V$ 曲线比较汞灯光强 140 毫瓦/厘米 2 光照面积 0.36 厘米 2 , 电解质溶液 1N NaOH

从图 1 及表 1 可以看出 201, 202 电极的光电效应最佳, 为保证膜厚度一定起见, 选择了 600° 三小时的热氧化时间。

2. $n\text{-TiO}_2$ 薄膜电极的平带电位 u_{fb} ——用微分电容法及最大开路光电压测得结果如下 (1NNaOH 溶液中):

测试方法	微分电容法	最大开路光电压法
平带电位 $V_{us}SCE$	-0.99V	-1.01V

由於半导体电极—电解液界面处存在着表面态, 用微分电容法测定多晶 TiO_2 电极的平带电位必须加以修正。用开路光电压法测得的平带电位与溶液 pH 值之间的关系如表 2 所示:

表 2

pH	1	4.5	8	11	14
$u_{fb}(V_{us}SCE)$	-0.1825	-0.4080	-0.6700	-0.8430	-1.010

u_{fb} 随 pH 改变的斜率算得为 -64.42mV/pH

3. $n\text{-TiO}_2$ 电极光电化学电池的 I—V 曲线——在不同光照强度下, 溶液的 pH 值不同时, $n\text{-TiO}_2$ 电极光电化学电池的 I—V 曲线各不相同, 结果如表 3 及图 2, 3 所示。当 $n\text{-TiO}_2$ 电极在酸性溶液中时, 开始的阳极电位较负, 光电流较低, 增长速度慢, 即 I—V 曲线出现“S”形, $f \cdot f$ 较小, 这可能是由於电极表面吸附有溶剂化的 $H^{+ (aq)}$, 象屏障一样阻碍了光生空

表 3

	溶液 pH 值	阴极电位 $V_{us} SCE$	阳极电位 $V_{us} SCE$	开路电压 $V_{oc} V$	短路电流 $I_{sc} mA$	填充因子 $f \cdot f$
A	0	0.7123	0.0450	0.6670	0.062	0.31
	4	0.5369	-0.2110	0.7470	0.074	0.33
	10	0.1194	-0.6340	0.7544	0.077	0.50
	14	0.0213	-0.8065	0.7844	0.080	0.51
B	0	0.7123	-0.0960	0.8061	1.25	0.29
	4	0.5369	-0.2915	0.8280	1.20	0.33
	10	0.1194	-0.7223	0.8425	0.85	0.16
	14	-0.0213	-0.9228	0.9012	1.40	0.48

A: 光强: 12 毫瓦/厘米²(汞灯), 光照面积: 0.25 厘米², 0.1M Na_2SO_4
B: 光强: 25 毫瓦/厘米²(汞灯), 其余同 A。

穴的迁移, 水氧化的反应也就难于发生, 而电子空穴在表面复合的几率却相对增加了, 所以光电流较小。当阳极电位向正向移动时, H^{+} 可能被脱附, 光电流也就显著增加了。当光强增加后, 弱碱性溶液中的“S”形更为明显, 如图 4 所示。

4. TiO_2 多晶薄膜电极的光谱响应性能

TiO_2 电极的光谱响应曲线表明, 薄膜电极祇对 420nm 以下的入射光才有明显的光谱响应。