

Ru^{3+} 及其它阳离子表面吸附对 $n\text{-InP}$ 光电化学性能的影响

钱道荪 杨 锤

(上海交通大学应用化学系)

应用光阳极极化曲线、电流-光强曲线、光谱响应曲线、平带电位以及电流相对增加与吸附时间之间的关系曲线研究了 Ru^{3+} 表面吸附对 $n\text{-InP}$ 光电化学性能的影响,还研究了其它一些阳离子吸附的影响。

Parkinson^[1]及唐大刚^[2]等研究了 Ru^{3+} 表面吸附对 $n\text{-GaAs}$ 光电化学性能的影响。Ramprakash^[3, 4]研究了 Ru^{3+} 对 $n\text{-InP}$ 光电化学性能的影响,但工作较简单。本文详细研究了 Ru^{3+} 表面吸附对 $n\text{-InP}$ 光电化学性能的影响,其中主要包括氧化还原对的影响。峰值电流与扫描速度关系、开路电位光谱响应曲线、电流对光强曲线以及吸附时间的影响等都未见报道。

实 验

1. 电极

电极是用低阻掺Sn的 n 型InP,其处理方法同前文^[5]。

2. 溶液

电解液是用分析纯或化学纯试剂,用二次重蒸馏水配成。溶液除特殊说明外都是 $1\text{ mol L}^{-1}\text{ S} + 1\text{ mol L}^{-1}\text{ Na}_2\text{S} + 1\text{ mol L}^{-1}\text{ NaOH}$ 。

3. 光源

用500瓦溴钨灯,采用交流稳压器供电,用XRB-1隔热玻璃使红外部份衰减。测量光强用75L-III型辐照计。除特殊说明外,光强均为 60 mW cm^{-2} 。

4. 光谱响应的测量

溴钨灯产生白光经过WDF反射式单色仪得到单色光,用LATGS热释电探测器配锁相放大器测发射谱。电极电位用PZ38数字电压表测量,其数值相对于饱和甘汞电极。

5. 极化曲线的测量

用DCD1信号发生器配JH2C恒电位仪, X-Y记录仪测极化曲线。若无特殊说明, 电位扫描速度均为 5mVs^{-1} 。

6. 载流子浓度及平带电位的测量

上述测量同前文^[5], 测量频率为 10kHz 。

7. 离子吸附

所用的溶液中被吸附离子的浓度为 0.1mol L^{-1} 。将处理过的电极浸于溶液中一定时间后, 取出用蒸馏水冲洗立刻进行测试。若无特殊说明, 吸附时间为10秒。

实验结果及讨论

一、光阳极极化曲线

$n\text{-InP}(100)$ 在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 溶液中光阳极极化曲线(图1)和半导体电极的典型结果一致。由图可见, Ru^{3+} 吸附的影响不大。曲线形状说明光照下电极反应进行得很快, 极化较

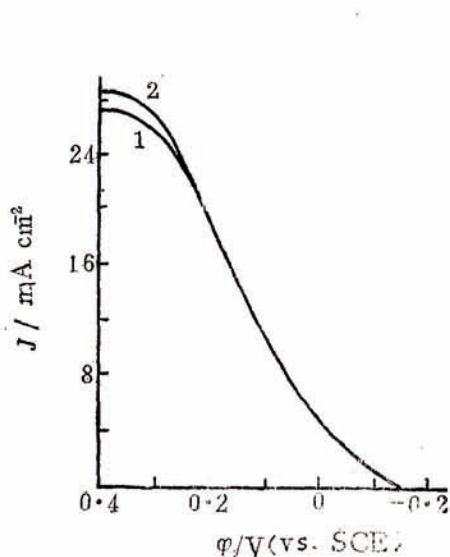


图1 Ru^{3+} 对 $n\text{-InP}(100)$ ($N_D=1.1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) 在 $0.2\text{mol L}^{-1}\text{FeSO}_4+0.1\text{mol L}^{-1}\text{FeCl}_3+3\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液中光阳极极化曲线的影响

1. 未处理; 2. 用 Ru^{3+} 处理

Fig.1 Influence of Ru^{3+} on photoanodic polarization curve of $n\text{-InP}(100)$ ($N_D=1.1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) in $0.2\text{mol L}^{-1}\text{FeSO}_4+0.1\text{mol L}^{-1}\text{FeCl}_3+3\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ solution

1, untreated, 2, treated with Ru^{3+}

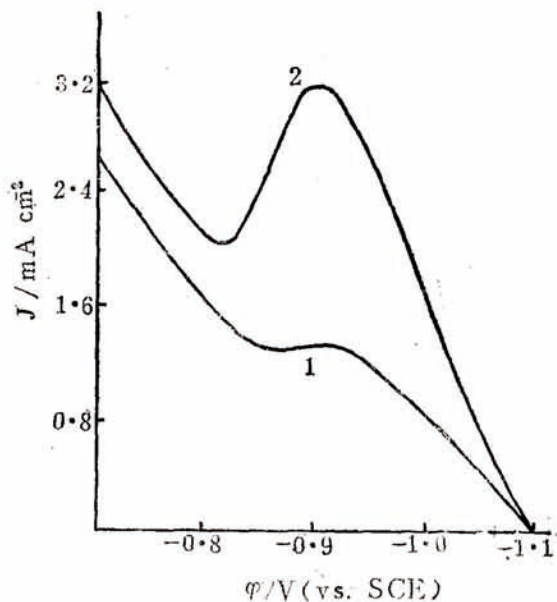


图2 Ru^{3+} 对 $n\text{-InP}(100)$ ($N_D=1.1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) 在 $1\text{mol L}^{-1}\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中光阳极极化曲线的影响

1. 未处理; 2. 用 Ru^{3+} 处理

Fig.2 Influence of Ru^{3+} on the photoanodic polarization curve of $n\text{-InP}(100)$ ($N_D=1.1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) in $1\text{mol L}^{-1}\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ solution

1, untreated, 2, treated with Ru^{3+}

小。光生空穴能在界面上迅速进行光电化学反应，电流很快达到饱和。这一事实说明空穴在表面态进行表面复合的几率较小，即表面态的影响较小，因此 Ru^{3+} 吸附的影响也较小。 $n\text{-InP}$ 在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 溶液中有类似结果。

在 $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ 中结果有较大差别。在电位为 -0.9 伏处，曲线出现一电流峰(图2)。将 $n\text{-InP}$ 电极电位保持在 -0.9 伏(峰值电位)处，通电 150C cm^{-2} 后，在金相图片($\times 500$)上(图3)可看出电极抛光表面上出现腐蚀条纹。这可能是因为电极先经过机械抛光，再经化学抛光，故电极腐蚀后出现应力不均引起的条纹，上述结果说明此峰出现与 InP 的腐蚀反应有关。当电位正于 -0.82 伏时，电流再次上升主要是 S^{2-} 的阳极氧化反应。必须指出，由于在 -0.82 伏时电流并非为零，因此在电位负于此值时 S^{2-} 的氧化反应也已开始。改变扫描速度 ν ，将图2上所示峰值电流 J_F 对 $\nu^{1/2}$ 作图得到一条直线(图4)，且峰值电位与扫描速度基本无关(表1)，这与经典电极过程动力学理论有类似之处^[6]。图4直线不通过原点，

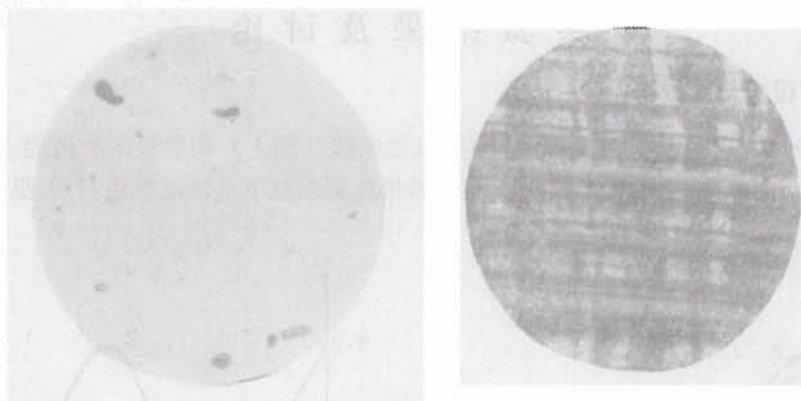
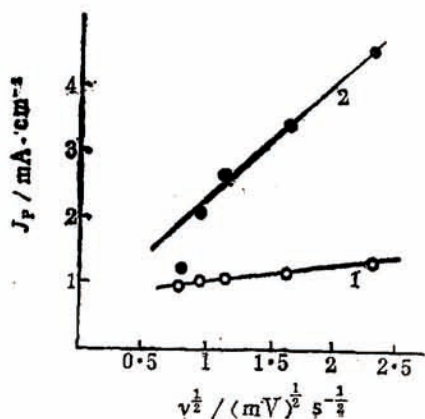


图3 $n\text{-InP}(100)$ ($N_D=1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) 表面的金相图 ($\times 500$)

a. 放电前, b. 放电 150C cm^{-2}

Fig.3 Metallograph ($\times 500$) of $n\text{-InP}(100)$ ($N_D=1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) surface

a. before discharge, b. after discharge about 150C cm^{-2}



这是因为 S^{2-} 浓度较高，非控散控制，其氧化电流与扫描速度基本无关。而 InP 的腐蚀反应若以 $\text{InP} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{In}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 表示为6空穴反应，不可能一步完成，其中间产物在溶液中不存在，浓度较低，就有可能扩散控制。

图4 $n\text{-InP}(100)$ ($N_D=1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) 在 $1\text{mol L}^{-1}\text{S} + 1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S} + 1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中峰值电流密度与电位扫描速度的关系

1. 未处理, 2. 用 Ru^{3+} 处理

Fig.4 Relation of peak current density to the scanning rate of potential for $n\text{-InP}(100)$ ($N_D=1.1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) in $1\text{mol L}^{-1}\text{S} + 1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S} + 1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ solution

1. untreated, 2. treated with Ru^{3+}

表1 $n\text{-InP}$ (100) ($N_D = 1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) 在 $1 \text{mol L}^{-1} \text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中峰值电位与扫描速度之间关系

Table 1 Relation of peak potential to the scanning rate of potential for $n\text{-InP}$ (100) ($N_D = 1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) in $1 \text{mol L}^{-1} \text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{NaOH}$ solution

扫描速度 (Scanning rate)	(mV sec^{-1})	5.50	2.75	1.38	0.92	0.69
峰值电位 (V vs. SCE)	未处理 (Untreated)	-0.93	-0.92	-0.90	-0.90	-0.90
(Peak potential)	经 Ru^{3+} 处理 (Treated with Ru^{3+})	-0.93	-1.00	-0.85	-0.85	-0.82

Ru^{3+} 吸附使整个曲线上移 (图 2), 即使二个电极过程—— InP 的腐蚀过程及 S^{2-} 的阳极氧化过程的速度都增加, 但峰值电流 J_P 与 $v^{1/2}$ 仍符合线性关系 (图 4)。必须指出, 与金属电极不同, 对 n -型半导体电极, 其中的空穴也须作为反应物考虑^[7], 因此 J_P 也应与表面空穴浓度有关^[6]。将图 2 与图 1 相比较可看出图 2 上电流值比饱和电流小得多。因二者是在同一光强下测得的, 对同一电极光生电子空穴的数目应相同, 实验说明大部份光生空穴在体内和表面复合了。吸附 Ru^{3+} 后, 降低了表面复合速度, 使表面空穴浓度增加, 因此电流增加。但从图 2 可看出, 曲线基本走向变化不大, 说明 Ru^{3+} 吸附对不同电位时电极过程机理无影响。

除了 Ru^{3+} 以外, 作者还发现 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Pt^{4+} 及 Fe^{2+} 与 Ru^{3+} 一样有正效应, 而 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 有相反的效应。这一结果与在 $n\text{-GaAs}$ 电极上获得的结果有类似之处^[11]。

由于表面复合, 光照下非平衡载流子不能很快聚集, 故开路电位建立缓慢 (图 5)。经过 Ru^{3+} 或 Pb^{2+} 修饰后, 由于表面复合速率降低, 当电极一接触电解液后, 开路电位即达稳定数值。

二、光谱响应

量子效率响应 图 6 即为电极电位为 -0.75 伏时量子效率与波长关系。由图可知 Ru^{3+} 吸附使 $n\text{-InP}$ 在可响应范围内量子效率均匀增加, 但不改变禁带宽度。

开路电位响应 光照下开路电位变化 $\Delta\phi \approx -\frac{kT}{e} \ln\left(1 + \frac{\Delta n}{n_0}\right)$, 式中 Δn 为非平衡载流子浓

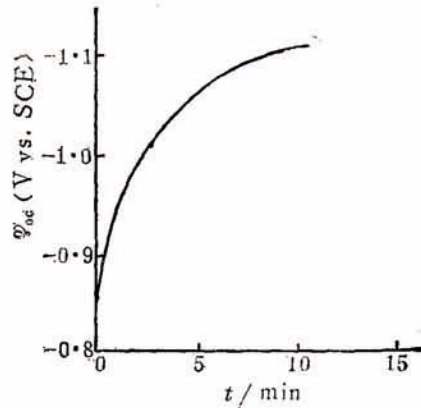


图 5 $n\text{-InP}(111)$ ($N_D = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 在 $1 \text{mol L}^{-1} \text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中开路光电位对时间曲线

Fig. 6 Open-circuit photopotential vs. time for $n\text{-InP}(111)$ ($N_D = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) in $1 \text{mol L}^{-1} \text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{NaOH}$ solution

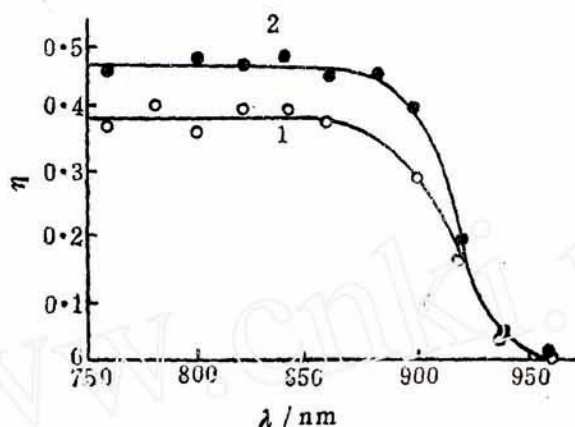


图6 n -InP (111) ($N_D = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 在 $1 \text{mol L}^{-1} \text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中量子效率与波长关系

1. 未处理; 2. 用 Ru^{3+} 处理

Fig.6 Quantum efficiency vs. wavelength for n -InP (111) ($N_D = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) in $1 \text{mol L}^{-1} \text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{NaOH}$ solution

1. untreated; 2. treated with Ru^{3+}

度, 它与光子流密度 $N(h\nu)$ 成正比。在小注入时, $\Delta n \ll n_0$, 上式可写成 $\Delta\phi \approx -\frac{kT}{e} \frac{\Delta n}{n_0}$, 将

$-\Delta\phi/N$ 对 λ 作图, 得到开路电位的响应曲线 (图 7)。它是以 Ru^{3+} 吸附后的最大响应值作 1 来归一化的。由图可看出曲线在 920nm 处出现一个极大值, 说明当波长变短时, 非平衡载流子浓度减少。由于溶液在波长小于 550nm 时才出现吸收, 因此短波长效应是半导体电极本身造成的。根据测不准关系 $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$, 光波波长愈短, 光生载流子所获得能量 ΔE 愈大, 处于高能级状态, 愈不稳定, 寿命 Δt 愈短。它可以通过体内复合或通过隧道效应在表面态复合而使开路电位变小。 Ru^{3+} 修饰在可响应范围内响应都

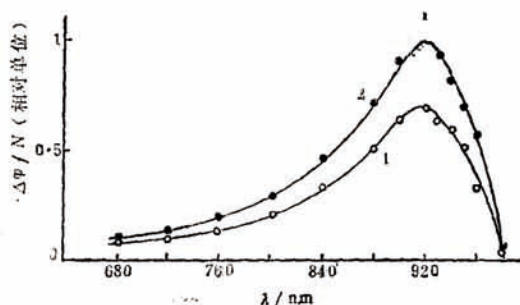


图7 n -InP(111) ($N_D = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 在 $1 \text{mol L}^{-1} \text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中开路电位响应曲线

1. 未处理; 2. 用 Ru^{3+} 处理

Fig.7 Open-circuit potential response curve for n -InP(111) ($N_D = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) in $1 \text{mol L}^{-1} \text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S} + 1 \text{mol L}^{-1} \text{NaOH}$ solution

1. untreated; 2. treated with Ru^{3+}

有增加, 但对禁带宽度无影响。还须指出 Ru^{3+} 对 n -InP(100) 面和 (111) 面的影响不同, 在前一晶面上仅增加电流, 而在后一晶面上不但电流增加, 开路电位也增大。

从光谱响应可看出 Ru^{3+} 吸附只是表面现象, 即 Ru^{3+} 并没有进入晶格, 因而也不改变禁带宽度。

三、平带电位

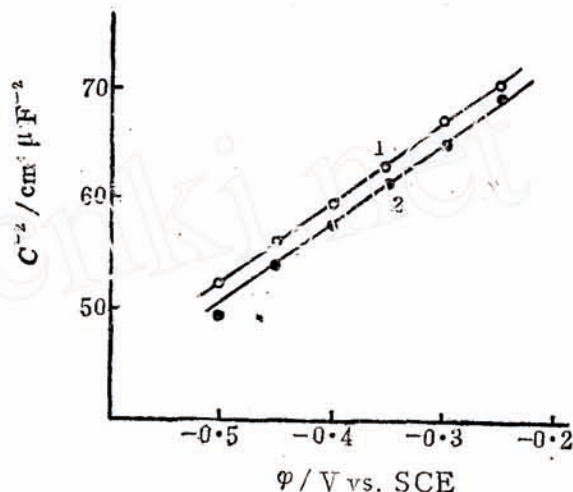
图8为Mott-Schottky直线,用最小二乘法求得未经 Ru^{3+} 吸附时平带电位值为 -1.15 伏,与文献^[5]结果一致。经 Ru^{3+} 吸附后,平带电位负移了 25mV ,说明吸附 Ru^{3+} 后对平带电位有一些影响。这可能是由于电子亲和能减小而造成的^[8,10]。

图8 $n\text{-InP}(111)$ ($N_D=1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) 在 $1\text{mol L}^{-1}\text{KCl}+0.02\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}+0.01\text{mol L}^{-1}\text{S}+0.02\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中 Mott-Schottky图

1.未处理; 2.用 Ru^{3+} 处理

Fig.8 Mott-Schottky plot for $n\text{-InP}(111)$ ($N_D=1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) in $1\text{mol L}^{-1}\text{KCl}+0.02\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}+0.01\text{mol L}^{-1}\text{S}+0.02\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ solution

1, untreated, 2, treated with Ru^{3+}



四、电流与光强关系

图9即为电位恒定于 -0.70 伏时,电流-光强曲线。由图2可知,此电位相应于 S^{2-} 的氧化反应。当光强小于 40mW cm^{-2} 时,曲线呈抛物线状,而光强大于该值时呈直线关系。因

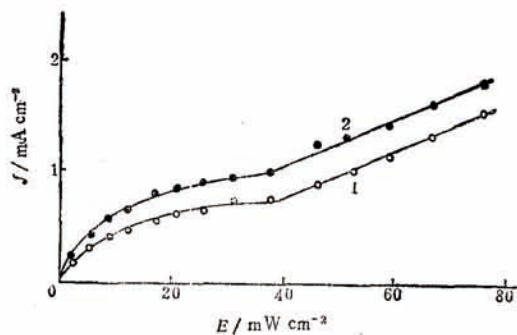


图9 $n\text{-InP}(111)$ ($N_D=1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) 在 $1\text{mol L}^{-1}\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中,当电位等于 $-0.70\text{V}(\text{vs. SCE})$ 时,电流密度对光强曲线

1.未处理; 2.用 Ru^{3+} 处理

Fig.9 Current density vs. light intensity for $n\text{-InP}(111)$ ($N_D=1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) in $1\text{mol L}^{-1}\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ as the potential equals $-0.70\text{V}(\text{vs. SCE})$

1, untreated, 2, treated with Ru^{3+}

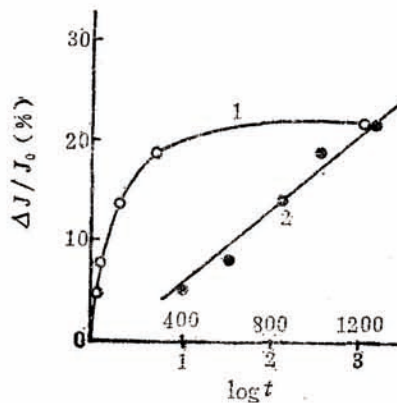


图10 $n\text{-InP}(111)$ ($N_D=1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) 在 $1\text{mol L}^{-1}\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中,当电位等于 $-0.75\text{V}(\text{vs. SCE})$ 时,电流相对增加曲线

1.相对于处理时间; 2.相对于处理时间的对数

Fig.10 Relative increase of current for $n\text{-InP}(111)$ ($N_D=1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) in $1\text{mol L}^{-1}\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}+1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ solution as the potential equals $-0.75\text{V}(\text{vs. SCE})$

1, against treated time, 2, against logarithm of treated time

为弱光照射时空穴注入速度小, 表面空穴浓度低, S^{2-} 氧化反应分步进行, 电化学反应是控制步骤, 故曲线偏离直线。而在强光照射时, 表面空穴浓度高, 反应可一步完成, 因而电化学反应不再成为控制步骤, 电流-光强关系符合Butler模型^[11]。 Ru^{3+} 吸附仅增加了电流, 但对曲线形状无影响, 说明它对不同光强下 S^{2-} 的氧化反应机理无影响。

五、吸附动力学

在含 Ru^{3+} 溶液中处理时间愈长, 电流增加也愈多, 但增加速率下降。以 J_0 代表未经吸附电极的电流密度, ΔJ 为电极经吸附后电流密度的增加值, 可将电流密度相对增量 $\Delta J/J_0$ 对时间的对数作图(图10), 得到一条直线。

在前文^[5]中, 作者已证实了n-InP表面存在着表面态, 这就是带负电的 O^- 悬挂键。它对负离子有排斥作用, 故负离子不吸附, 对平带电位无影响, 而正离子能吸附并影响平带电位。显然吸附速率与悬挂键密度(即表面态密度)有关, 随着吸附过程进行, 悬挂键减少, 表面态影响也减小, 电流就逐步增加, 同时吸附速率就逐步减小, 因此电流增加速率下降。曲线形状与金属电极有类似之处^[12]。

参 考 文 献

- [1] Parkinson B. A., Heller A and Miller B., *J. Electrochem.Soc.*, 126, 954 (1979)
- [2] 唐大刚、王昌琦、柳正辉, 太阳能学报, 5, 13 (1984)
- [3] Ramprakash Y., "Solar World Congress", Vol.3, p.1706, ed. by Szokolay S.V., Pergamon Press Oxford, 1983.
- [4] Base D. N., Ramprakash Y. and Basu S., *J. Electrochem. Soc.*, 131, 850 (1984)
- [5] 钱士元、钱道芬、孙璧媛, 化学学报, 41, 769 (1983)
- [6] Delahay P., "New Instrumental Methods in Electrochemistry", p.119, Louisiana, 1954.
- [7] Gerischer H., "Solar Energy Conversion", p. 123-125, ed. by Seraphin B. O., Springer Verlag, New York, 1979.
- [8] Ertl G. and Gerischer H., "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", p.401, Vol. 10, ed. by Jost W., Academic Press, New York, 1970.
- [9] Noufi R. N., Kohl P. A. and Bard A. J., *J. Electrochem. Soc.*, 125, 375 (1978)
- [10] 沃里肯斯坦.Φ.Φ., "半导体催化的电子理论", p.76, 吕永安、罗楚宝、陈荣译, 科学出版社, 北京, 1965.
- [11] Butler M. A., *J. Appl. Phys.*, 48, 1914 (1977)
- [12] Бацашова Н.А., Д.А.Н., СССР, 103, 639 (1955)

EFFECTS OF SURFACE ADSORPTION WITH Ru^{3+} AND OTHER CATIONS ON THE PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $n\text{-InP}$

Qian Daosun Yang Lei

(Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiao Tong University)

ABSTRACT

In this the Paper effects of Ru^{3+} and other cations on the PEC properties of $n\text{-InP}$ electrode are investigated.

The adsorption of Ru^{3+} doesn't influence the photoanodic polarization curves of $n\text{-InP}$ in $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ solutions but effects it in $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ solution significantly. A current peak is observed at -0.9V vs. SCE, and the peak current varies linearly with the square root of the potential sweep rate but the peak potential is unchanged.

The spectral response curves show that the adsorption of Ru^{3+} increases the response but doesn't change the band gap.

The adsorption of Ru^{3+} shifts the flat-band potential towards the cathodic direction. It can be explained by the reduction of electron affinity.

When the light intensity is below 40 mWcm^{-2} , the oxidation of S^{2-} proceeds stepwisely and the electrochemical reaction is the controlling step, so the current-light intensity curve deviates from straight line. When the light intensity is over 40 mWcm^{-2} , the reaction proceeds in one step and the electrochemical reaction is no longer the controlling step, so the current-light intensity curve is linear. The adsorption of Ru^{3+} increases photo-current but doesn't change the shape of the curves. The relative increase of current against the logarithm of adsorption time is a straight line.

The effects of adsorption of Ru^{3+} may be explained by its influence on surface states.