

文章编号:1005-4642(2022)08-0008-06

黄铁矿的横向光伏效应研究

张雅林, 彭 雪, 吴 梦, 王丽君, 徐晓彤, 安天天, 苗昕扬, 詹洪磊, 赵 昆
(中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249)

摘 要:研究了天然黄铁矿(FeS_2)的横向光伏效应,探究了激光辐照 FeS_2 时,激光感生电压随电极方式、电极间距、激光波长和功率密度的变化规律,并分析了相应的物理机制. 实验结果表明: FeS_2 在可见和近红外激光的辐照下,双电极的信号响应均大于叉指电极,且激光感生电压的稳定值大小随着电极间距的增大而增大. 用 532 nm 和 808 nm 的激光辐照 FeS_2 样品时,所产生的激光感生电压峰值与激光器功率密度具有相似的线性关系,表明光热效应是 FeS_2 激光感生电压响应的主要原因.

关键词: FeS_2 ; 横向光伏效应; 激光感生电压

中图分类号: O472

文献标识码: A

DOI: 10.19655/j.cnki.1005-4642.2022.08.002

黄铁矿(FeS_2)是地壳中分布广泛的硫化物,同时也是分布最广的天然半导体矿物之一,见于各种岩石和矿石中^[1],其成分中常存在微量的钴、镍和硒等元素. FeS_2 为等轴晶系,NaCl 型晶体结构,分为 N 型(电子导电半导体)和 P 型(空穴导电半导体)2 种类型. 1978 年,Goodenough 教授讨论了 FeS_2 的结构化^[2]. 自此,人们致力于 FeS_2 材料的研究. FeS_2 是地球上丰富的矿石资源,具有电子迁移率高、可见光吸收效率高、成本低廉和无毒等优点,这促使 FeS_2 材料在从光伏到催化等领域有着广泛的应用前景^[3-6],一直被认为是极具吸引力的可持续光伏材料^[7-8]. 同时, FeS_2 的性能很大程度上取决于表面和介质之间的交互作用, FeS_2 可作为光催化材料,解决污水处理等环境问题^[9]. Diao 等人利用天然 FeS_2 颗粒作为光催化剂,探究 FeS_2 同时降解孔雀石绿(MG)和还原铬(VI)的效果,经过 120 min 后 MG 和 Cr(VI)的去除率分别为 96.7% 和 53.1%^[10]. Liu 等人利用天然 FeS_2 低成本、低能耗的特点,开发出高灵敏度超快速紫外探测器,该探测器响应速率为 16 ns,响应度为 0.52 V/mJ^[11].

Schottky 于 1930 年发现横向光伏效应,即

激光感生电压与光照位置成高度线性关系^[12]. 从内在机制上看,横向光伏效应是由于载流子在光照区和非光照区的浓度不平衡引起的. 由于载流子的水平迁移,材料表面不同位置处的载流子数目也有区别,如果此时在表面处两点间外接电压表,对应的示数就是两点间的激光感生电压. 激光感生电压法可以用于研究等离子体在岩石表面上的分布^[13].

本文研究了可见和近红激光辐照下 FeS_2 的横向光伏效应. 通过采取不同功率密度的激光辐照 FeS_2 样品,探究激光感生电压随电极方式、电极间距、激光波长和功率密度的变化规律,并分析了相应的物理机制. 该实验内容有助于学生更好地理解横向光伏效应的相关物理机制,锻炼学生的动手实践能力.

1 实 验

实验所用激光器为长春镭仕光电科技有限公司生产,激光中心波长分别为 532 nm 和 808 nm. 532 nm 激光器型号为 MW-SL-532(1~400 mW),808 nm 激光器型号为 MW-RIR-808(1~50 mW). 实验用 FeS_2 样品来自湖南省的上堡,通过切割机

收稿日期: 2022-05-11; **修改日期:** 2022-06-15

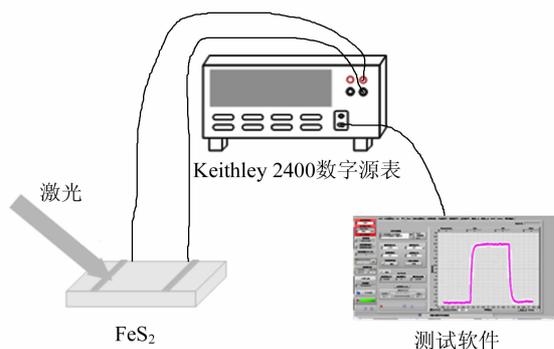
基金项目: 中国石油大学(北京)研究生教育质量与创新工程重点项目(No. yjs2021010)

作者简介: 张雅林(1997-),女,安徽宿松人,中国石油大学(北京)新能源与材料学院 2021 级硕士研究生,研究方向为油气光学. E-mail:1455131368@qq.com

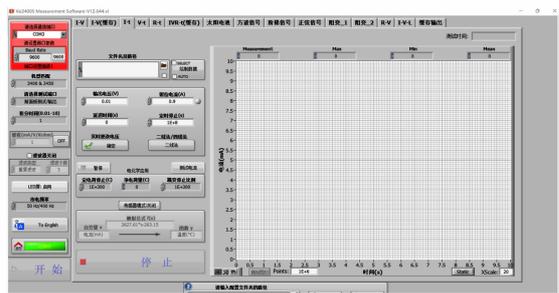
通讯作者: 赵 昆(1971-),男,山东聊城人,中国石油大学(北京)新能源与材料学院教授,博士,研究方向为油气光学. E-mail:zhk@cup.edu.cn

进行机械加工、打磨,制成尺寸为 17 mm×17 mm×3 mm 的长方体。

将表面涂刷 2 个银胶电极的 FeS₂ 样品固定到硬质铝盒(样品盒)上。搭建实验光路,将连续激光器、光阑、样品盒固定到同一直线上,保证激光器出射的激光能够通过光阑照射到 FeS₂ 样品上。激光辐照到 FeS₂ 样品,样品表面会发生光信号到电信号的转变。通过电极和导线将样品表面信号传输到 Keithley 2400 数字源表,通过测试软件实时导出数字源表监测到的电压值,以此来获取电信号。激光感生电压信号检测装置如图 1 所示。在进行横向光伏效应测试时,样品固定在位移平台上,通过光阑辐照在样品表面的光斑大小为 1 mm×9 mm,每次移动样品距离为 1 mm,使光照位置从 FeS₂ 样品的一侧逐步移动到另一侧。



(a) 示意图



(b) 测试软件界面
图 1 实验装置图

图 1(a)所示为实验装置图,图 1(b)所示为自制的测试软件界面图。实验中采用双电极(电极间距 9 mm)和叉指电极(指宽 1 mm、指间距为 3.4 mm)2 种电极方式以及平行辐照电极和垂直辐照电极 2 种方式进行测试,如图 2 所示。图 2 中深灰色部分代表 FeS₂ 样品表面,浅灰色线条表

示电极位置,黄色代表激光通过光阑辐照在 FeS₂ 样品上的光斑位置,白色箭头代表光斑相对于 FeS₂ 样品的移动方向。实验中共设置 4 种测试方式,方式一:平行电极辐照双电极 FeS₂ 样品[图 2(a)];方式二:垂直电极辐照双电极 FeS₂ 样品[图 2(b)];方式三:平行电极辐照叉指电极 FeS₂ 样品[图 2(c)];方式四:垂直电极辐照叉指电极 FeS₂ 样品[图 2(d)]。

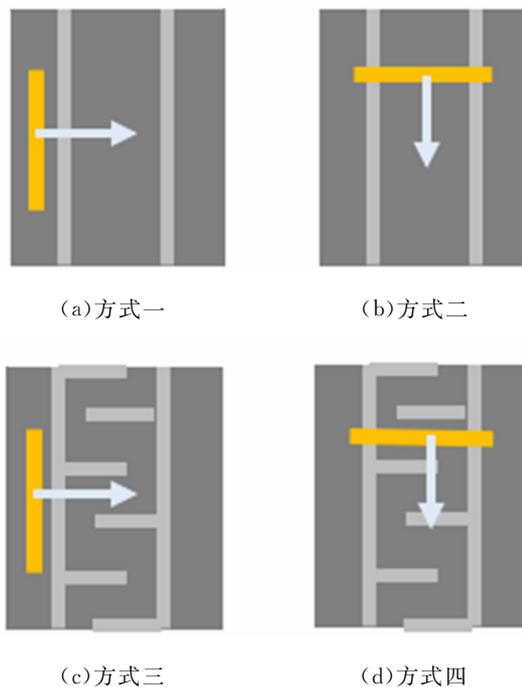


图 2 4 种测试方式示意图

2 结果与讨论

图 3 为按照测试方式一,采用 532 nm 激光(激光功率密度 $\rho=28.89 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-2}$)辐照 FeS₂ 样品得到的激光感生电压 V 随时间 t 的波形图。从图 3 可以看出,FeS₂ 样品被激光照射后,激光感生电压是逐渐达到饱和的过程。激光照射在不同位置时,激光感生电压值均呈现出相似的饱和趋势,但变化率不同。由于电子的扩散运动,饱和时间受激光照射位置到电极之间距离的影响。在激光辐照处的电子浓度高,且激光的热量使电子的运动速度加快,当激光辐照位置距离其中 1 个电极越近时,则运动的电子到达电极的时间越短,从而,到达远电极的电子数目明显少于到达近电极的电子数目。因此,电压达到饱和的时间取决于激光照射点距离电极的远近,距离越小,饱和时

间越短,距离越大,饱和时间越长.当 FeS_2 样品表面在 $t_1=40\text{ s}$ 时被 532 nm 激光辐照时,激光感生电压信号迅速上升,直到 t_2 时达到最大值,然后维持平衡.这表明,当 532 nm 激光辐照 FeS_2 时, FeS_2 内部转移的载流子被 Ag 电极捕获,通过 Ag 电极传输到外电路,激光感生电压相应出现了约 10 s 的上升趋势,被定义为上升时间,表示为 t_2-t_1 .

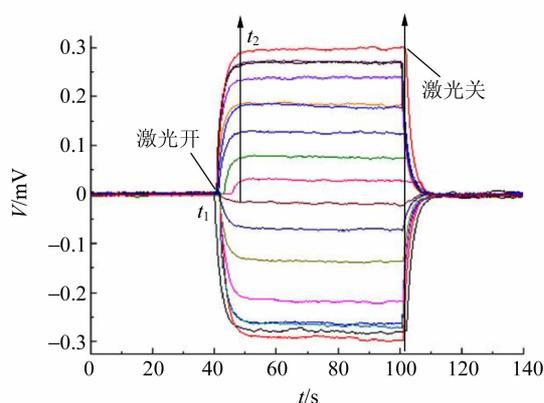
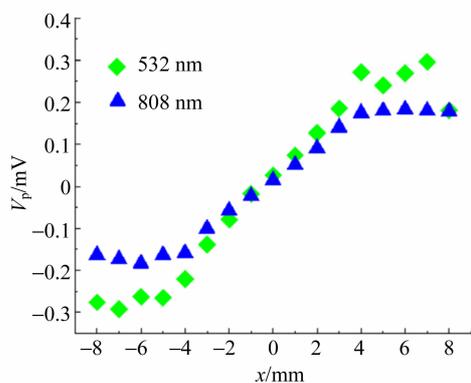
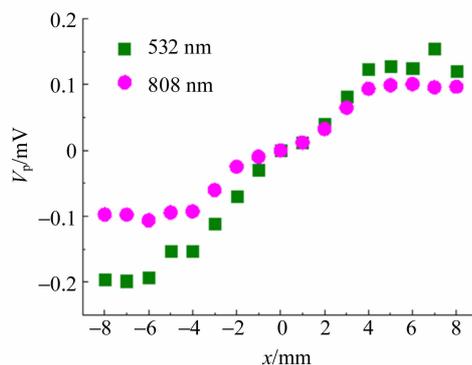


图 3 532 nm 激光辐照 FeS_2 样品(方式一)的 $V-t$ 变化曲线

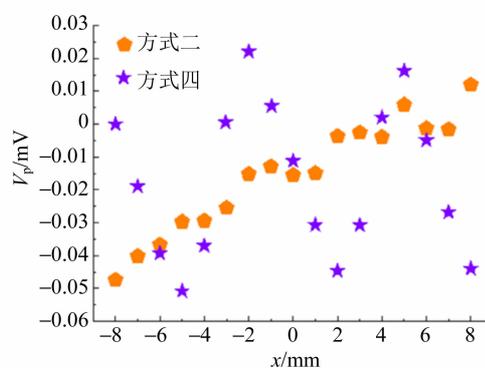
提取处于不同位置 x 时波形图的峰值 V_p , 做如图 4 所示的 V_p-x 散点图. 激光器平行于电极辐照 FeS_2 样品时,双电极的信号响应均大于叉指电极. 由于对称性,在两电极中点位置向 2 个电极方向的载流子(空穴电子对)扩散程度相同. 因此,在两电极中间,激光感生电压是过原点的直线,即 $V_{p1}=k_1x$. 在两电极的中间位置,激光感生电压信号均为 0. 在两电极外侧,信号响应趋于稳定,激光辐照在双电极样品上时,所产生的光电信号响应最大.



(a)方式一



(b)方式三



(c) 532 nm 的激光垂直电极辐照 FeS_2 样品
图 4 不同测试方式的 V_p-x 散点图

532 nm ($\rho=28.89\text{ mW}\cdot\text{mm}^{-2}$) 和 808 nm ($\rho=32.11\text{ mW}\cdot\text{mm}^{-2}$) 激光平行于电极辐照双电极 FeS_2 样品(方式一)时,其信号响应范围分别为 $-0.3\sim 0.3\text{ mV}$ 和 $-0.2\sim 0.2\text{ mV}$ [图 4(a)], k_1 分别为 0.06 mV/mm 和 0.04 mV/mm ; 平行于电极辐照叉指电极 FeS_2 样品(方式三)时,其信号响应范围分别为 $-0.2\sim 0.2\text{ mV}$ 和 $-0.1\sim 0.1\text{ mV}$ [图 4(b)], k_1 分别为 0.04 mV/mm 和 0.02 mV/mm ; 将样品旋转 90° , 用 532 nm 的激光 ($\rho=28.77\text{ mW}\cdot\text{mm}^{-2}$) 按照方式二测试,其信号响应不明显,在 $-0.05\sim 0.01\text{ mV}$ 之间, k_1 为 0.006 mV/mm . 但是,按照方式四测试时,出现了位置周期为 6 mm 的振荡现象[图 4(c)].

为了进一步探究电极间距对 FeS_2 激光感生电压响应的影响. 采用 532 nm 的激光器平行于电极分别辐照电极间距为 9 mm 和 5 mm 的样品,得到如图 5 所示的 V_p-x 散点图. 同样,在两电极之间都是过原点的直线,即 $V_{p2}=k_2x$. 在两电极外侧,趋于稳定,当电极间距为 9 mm 和

5 mm时,稳定值分别为 ± 0.3 mV 和 ± 0.1 mV, k_2 分别为 0.06 mV/mm 和 0.02 mV/mm.

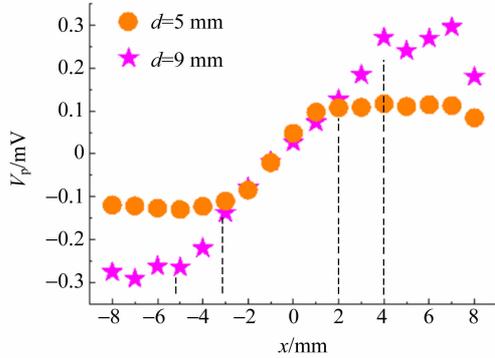


图 5 不同电极间距 V_p - x 散点图(方式一)

固定 532 nm 激光的辐照位置,改变功率密度 ρ (14.44~40.44 $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-2}$),得到如图 6 所示的 V_p - ρ 散点图.可以看出,当激光平行电极或者垂直电极辐照时, V_p 均与 ρ 成线性关系,即 $V_{p3} = k_3 \rho$. 平行电极辐照时,光斑位置在样品电极外侧, k_3 分别为 0.004 4 $\text{mV} \cdot \text{mm}^2/\text{mW}$ 和 0.002 2 $\text{mV} \cdot \text{mm}^2/\text{mW}$;垂直电极辐照时,辐照位置在样品中间, k_3 分别为 -0.001 2 $\text{mV} \cdot \text{mm}^2/\text{mW}$ 和 -0.0004 $\text{mV} \cdot \text{mm}^2/\text{mW}$. 从激发能量来看,增大 ρ ,使得激光照射点处的载流子浓度增大,增强了载流子向非激光照射点的扩散运动,从光热效应的角度考虑,激光带来的热量对载流子的扩散有促进作用. 这导致激光辐照时,电压 V 随 ρ 的增大而增大.

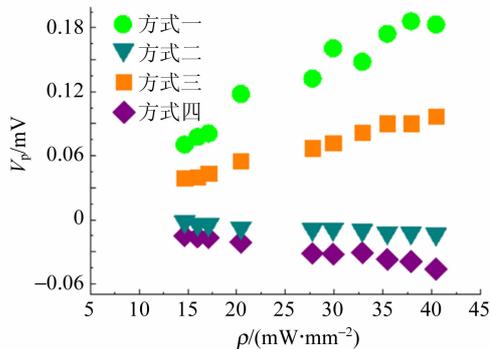


图 6 不同激光功率密度下的 V_p - ρ 散点图

作为对比,用 808 nm 激光辐照双电极 FeS_2 样品的电极外侧(与 532 nm 激光辐照位置相同),得到如图 7 所示 V_p - ρ 散点图.可以看出,当不同波长的激光辐照 FeS_2 样品时,相同 ρ 的 V_p

无明显差异. 这表明在稳态激光辐照时, FeS_2 的光热效应大于光电效应, FeS_2 吸收光辐射能量后,很少一部分能量能直接引起内部电子状态的改变,大部分能量都是把吸收的光能变为晶格的热运动能量,形成极化现象,使晶体两端产生极化电荷,相当于在 FeS_2 的 Ag 电极上构成了电容器. 在温度梯度作用下,极化电荷集结在电容器的两端,产生电压信号.

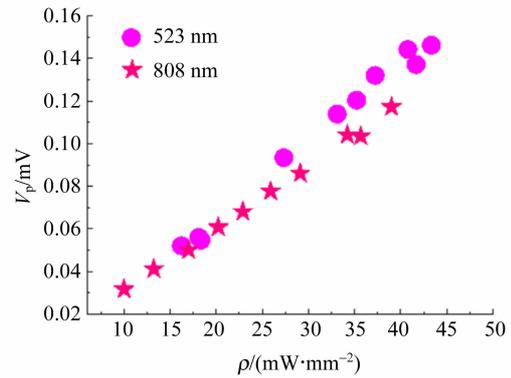
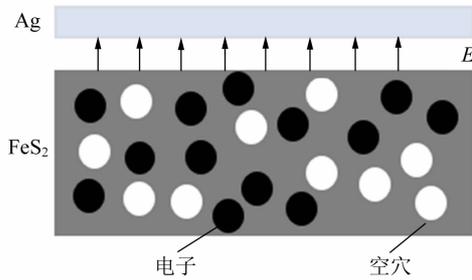


图 7 不同波长下的 V_p - ρ 散点图(方式一)

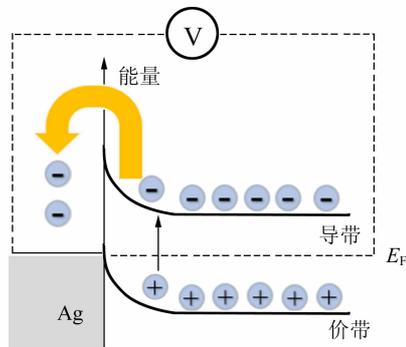
当 Ag 与 FeS_2 接触时,相当于形成了金属半导体结,如图 8(a)所示,会发生载流子的流动. 当 Ag 的费米能级小于 FeS_2 的费米能级时, FeS_2 中的电子能量大,一部分电子很容易进入金属,从而使得 Ag 因携带电子而带负电, FeS_2 因缺少电子而带正电,Ag 的负电荷在 FeS_2 正电荷的吸引下,多余的电子就集中在界面处的金属薄层中,形成空间电荷区,从而形成肖特基势垒. 金属-半导体触点的电流传输主要是由多数载流子实现的,而势垒高度主要由金属和金属-半导体界面特性决定.

图 8(b)所示为 Ag 和 FeS_2 之间界面的能带图. 当激光照射在 FeS_2 表面时,激光能量被 FeS_2 价带的电子吸收,然后通过电子-声子相互作用转移到导带. 在界面处,能带运动平衡了费米能级,使受激电子从 FeS_2 导带转移到 Ag 电极价带. 导带中的电子迁移到外部电路,并被 Keithley 2400 数字源表检测到. 一方面,通过载流子的输运,电子-空穴对的浓度增加,越来越多的电子被吸引到电极上,使 V_p 值增加. 当激光辐照在不同位置时,电子扩散到 Ag 电极的距离不同. 另一方面,在不同 ρ 的激光照射下,由于激光感生电子的迁移率不同,电子以不同的速度扩散到附近的电极,

即在浓度梯度的驱动下,电子可以更快地移动到电极上,使 V_p 值增加.



(a) Ag-FeS₂ 金属半导体结



(b) Ag-FeS₂ 界面之间能带图

图8 Ag-FeS₂ 界面模型

3 结论

本文研究了天然 FeS₂ 的横向光伏效应. 在可见和近红外激光的辐照下,激光感生电压是逐渐达到饱和的过程. 在两电极之间,激光感生电压幅值逐渐由负变正,在两电极的中间位置,激光感生电压信号为0,在两电极外侧,信号响应趋于稳定,激光辐照电极位置处时,激光感生电压信号达到最大值. 当激光平行电极或垂直电极辐照时,激光感生电压信号均与激光功率密度成线性关系. 当不同波长的激光辐射 FeS₂ 样品时,在同一激光功率密度下的激光感生电压峰值无明显差异.

参考文献:

- [1] 韩祺明. 黄铁矿物理化学标型特征研究现状[J]. 中国金属通报, 2019(6):188,190.
- [2] Goodenough J B. Structural chemistry of iron sulfides [J]. Materials Research Bulletin, 1978, 13(12):1305-1314.
- [3] Labiadh L, Oturan M A, Panizza M, et al. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,297(30):34-41.
- [4] Zhang Y Q, Tran H P, Hussain I, et al. Degradation of p-chloroaniline by pyrite in aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,279:396-401.
- [5] Yamamoto A, Nakamura M, Seki A, et al. Pyrite (FeS₂) thin films prepared by spray method using FeSO₄ and (NH₄)₂S_x [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003,75(3/4):451-456.
- [6] Macpherson H A, Stoldt C R. Iron pyrite nanocubes: Size and shape considerations for photovoltaic application [J]. ACS Nano, 2012,6(10):8940-8949.
- [7] Wadia C, Alivisatos A P, Kammen D M. Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment [J]. Environment Science and Technology, 2009,43(6):2072-2077.
- [8] Ennaoui A, Fiechter S, Pettenkofer C, et al. Iron disulfide for solar energy conversion [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1993, 29(4): 289-370.
- [9] Kaur G, Kaur M, Thakur A, et al. Recent progress on pyrite FeS₂ nanomaterials for energy and environment applications: Synthesis, properties and future prospects [J]. Journal of Cluster Science, 2020,31(5):899-937.
- [10] Diao Z H, Xu X R, Liu F M, et al. Photocatalytic degradation of malachite green by pyrite and its synergism with Cr(VI) reduction: Performance and reaction mechanism [J]. Separation & Purification Technology, 2015,154:168-175.
- [11] Liu X C, Li Y D, Wu H Q, et al. Ultrafast deep-ultraviolet laser-induced voltage response of pyrite [J]. Micromachines, 2021,12(12):1555.
- [12] Schottky W. Über den entstehungsort der photoelektronen in Kupferoxydul-photozellen [J]. Physikalische Zeitschrift, 1930,31(93):913-925.
- [13] 孟昭晖,詹洪磊,陈儒,等. 激光诱导等离子体在岩石表面的分布[J]. 物理实验,2020,40(4):8-11.

Lateral photovoltaic effect of pyrite

ZHANG Ya-lin, PENG Xue, WU Meng, WANG Li-jun, XU Xiao-tong,
AN Tian-tian, MIAO Xin-yang, ZHAN Hong-lei, ZHAO Kun

(College of New Energy and Materials, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The lateral photovoltaic effect of natural pyrite(FeS_2) was studied. The change law of laser-induced voltage with electrode mode, electrode spacing, laser wavelength and power were explored, as well as the corresponding physical mechanism of laser irradiation of FeS_2 . The experimental results showed that under the irradiation of visible and near-infrared lasers, the signal response of the dual electrode was greater than that of the fork finger electrode, and the stability value of laser-induced voltage increased with the increase of electrode spacing. The laser induced voltage peak generated by irradiating FeS_2 samples with 532 nm and 808 nm lasers had the similar linear relationship with the laser power density, indicating that photothermal effect was the main reason for the laser-induced voltage response of FeS_2 .

Key words: FeS_2 ; lateral photovoltaic effect; laser-induced voltage

[责任编辑:任德香]

(上接 7 页)

Detection and analysis of optical low-coherent interference frequency domain signals

DONG Jun-xing^a, ZHAO Wei-hong^a, DENG Zi-bin^a,
LI Jiao-yang^{a,b}, WANG Jia-hui^{a,b}, WANG Fu-juan^{a,b}, CAI Zhi-gang^{a,b}

(a. School of Physics; b. National Demonstration Center for Experimental Physics Education (Sun Yat-sen University), Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: An optical low-coherent interference experimental system based on Michelson interferometer was designed and built by using a broadband LED white light source. The spectral signals under a series of optical path differences were collected by an optical fiber spectrometer and the working range of spectral detection was analyzed and measured. A method using diffraction grating to disperse and directly image the spectral signal was proposed. Experiment results showed that the maximum spectral working distance was on the order of hundreds of microns, much larger than the coherence length of the light source. Even if the optical path difference was over the range of the coherence length where the interference pattern could not be observed, the white light interference signal could be quickly found through the periodic modulation characteristics of the spectra, which simplified the application of the interferometer.

Key words: optical coherence tomography; low-coherence; optical path difference; frequency domain signal

[责任编辑:任德香]