

《先进材料综合实验指导书》

实验一 锂离子电池磷酸铁锂极片的制备及电化学性能表征实验

一、实验目的

1. 通过实验掌握锂离子电池正极材料磷酸铁锂极片的制备方法。
2. 通过实验掌握磷酸铁锂锂离子扣式电池的电化学表征方法。

二、实验原理

锂离子电池充放电过程仅仅是通过正、负极材料的拓扑反应（如图 1 所示），即在电池内部，充放电过程中电极材料仅发生锂离子的嵌入和脱出反应，并不产生新相，保持自己原有的结构不变，当反应逆向进行时，又恢复原状，因此也称为“摇椅式电池”。

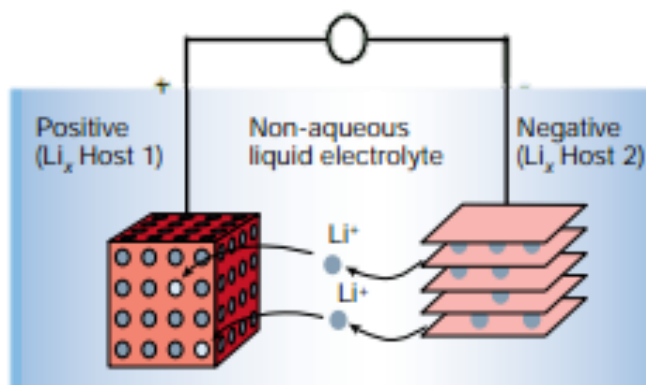
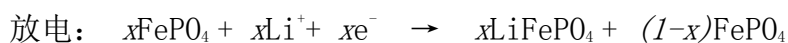
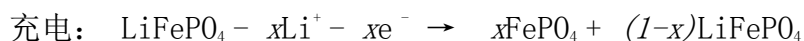


图 1^[1] 锂离子拓扑反应示意图

以磷酸铁锂为例，充电时，Li⁺从正极材料中迁移出来，经过电解质进入负极，Fe²⁺被氧化成为Fe³⁺，电子则经过相互接触的导电剂和集流体从外电路到达负极。放电过程进行还原反应，与上述过程相反，如图2和下面反应式所示：



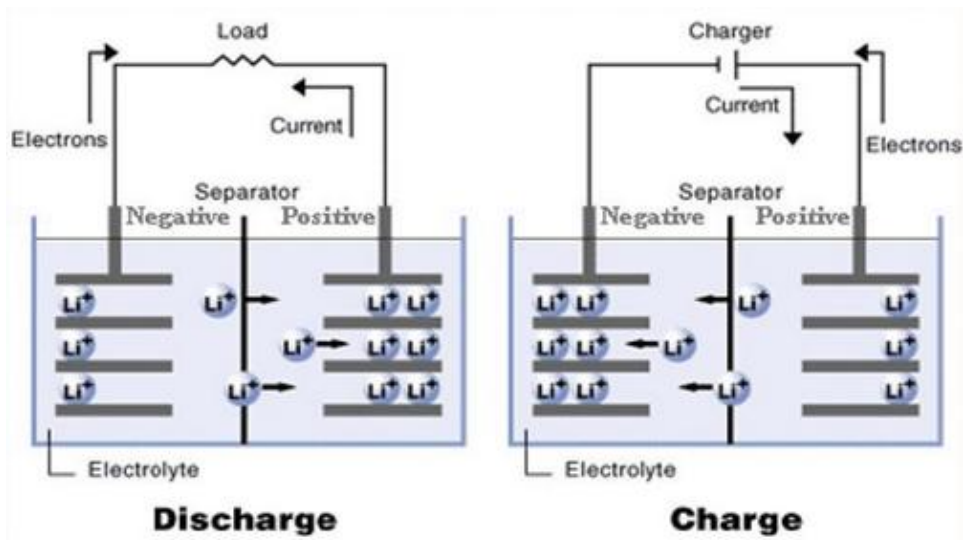


图2 锂离子电池充放电过程示意图

1997年开始引人关注的磷酸铁锂材料，因其无毒、对环境友好、原材料来源丰富、比容量高、循环性能好，被认为可能成为锂电池的理想材料， LiFePO_4 在自然界中以磷铁锂矿的形式存在，通常与 LiMnPO_4 伴生，属橄榄石型结构。其空间群为 Pnmb ，每个晶胞有4个 LiFePO_4 单元。其晶胞参数为 $a = 0.6008 \text{ nm}$ ， $b = 1.0324 \text{ nm}$ 和 $c = 0.4694 \text{ nm}$ 。图3为 LiFePO_4 的立体结构示意图。

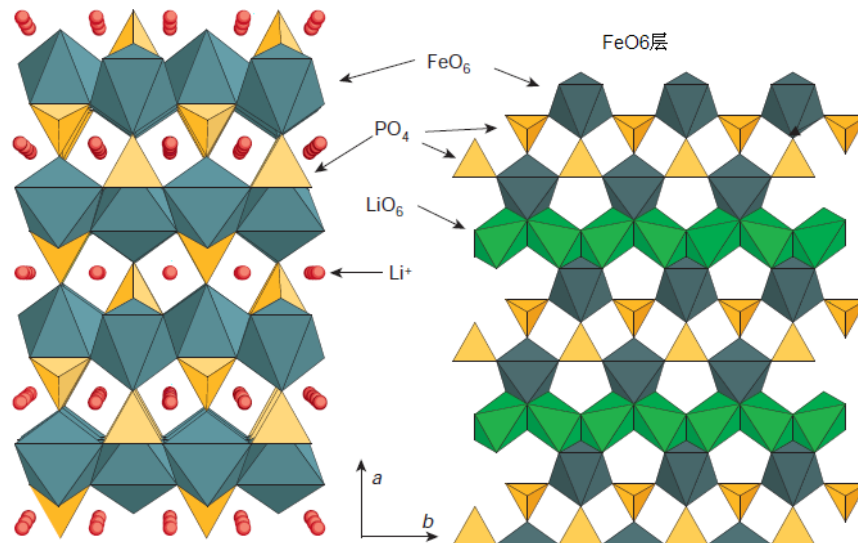


图3 LiFePO_4 晶体结构示意图

晶格中有3个非等价的O，整个晶体可以看成是变形八面体 LiO_6 和 FeO_6 与四面体 PO_4 相互连接。1个八面体分别与1个 PO_4 四面体和2个 LiO_6 八面体共用棱；2个 PO_4 四面体还与2个 LiO_6 八面体共用棱。交替排列的 FeO_6 八面体、 LiO_6 八面体与 PO_4 四面体形成层状脚手架结构。每个 PO_4 四面体与一个 FeO_6 八面体共用棱上的两个氧原

子，同时又与两个 LiO_6 八面体共用棱上的氧原子。这种共用顶点及共用棱的结构便为锂离子的脱出和嵌入提供了理论基础。从结构上看， PO_4 四面体位于 FeO_6 层之间，这在一定程度上阻碍了 Li^+ 的扩散运动。同时，相邻的 FeO_6 八面体通过共顶点连接，具有相对较低的电子传导率。因此，这种结构决定了 LiFePO_4 只适合于在小电流密度下充放电。纯相的 LiFePO_4 理论比容量为 170mAh/g ，实际比容量可到 160mAh/g ，这制约了其在工业上的应用，为了提高其电化学性能，表面包覆导电材料和掺杂金属离子是改善材料电导率的主要方法，目前的研究主要是碳（纳米碳膜）包覆和离子掺杂等手段，表面包覆一方面可增强粒子间的导电性，减少电池的极化；另一方面它还能能为 LiFePO_4 提供电子隧道，以补偿 Li^+ 脱嵌过程中的电荷平衡。掺杂金属离子是一种通过制造材料晶格缺陷从而有效地调节材料电化学性能的途径，掺杂改性效果表明：一方面可以使材料的电子导电性得到明显地提高，同时由于金属离子掺入材料体相，故对材料的堆积密度并无影响。本实验通过用固相烧结法合成碳包覆的 LiFePO_4 ，通过XRD对其结构进行表征，并通过充放电和循环伏安的测试手段，对其电化学性能进行表征。

三、实验仪器及药品

仪器：各种玻璃器皿、压膜机、铝箔、电子天平、管式炉、球磨机、玛瑙研钵、真空烘干箱、辊压机、手套箱、电池封口机、电池测试系统、电化学工作站、具体如表 1、图 4 所示。

药品：碳酸锂，草酸亚铁，磷酸二氢铵，乙炔黑，粘接剂 PVDF、电解液、N,N-二甲基甲酰胺。

表1 实验中所用的主要仪器列表

仪器名称	生产厂家	型号
电子分析天平	上海恒平科学仪器有限公司	FA1004
行星球磨机	南京大学仪器厂	QM-3SP2
真空干燥箱	上海实验仪器厂有限公司	ZKF035
真空管式炉	合肥科晶材料技术有限公司	OTF-1200X
手套箱	南京九门自控技术有限公司	JMS-1X
电池封口机	合肥科晶材料技术有限公司	MT-160D
电池测试系统	武汉蓝电电子有限公司	CT2001A
电化学工作站	上海辰华仪器厂	CH1660B



(a) 手套箱



(b) 真空管式炉



(c) 电池测试系统



(d) 电化学工作站

图4 实验主要设备

四、实验内容及步骤

4.1. LiFePO_4 粉体材料的制备:

1) 前驱体的制备

以 Li_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (分析纯) 为原料, 按摩尔比 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.05:1:1$ 混合, 并加入质量分数为 10wt% (以最终合成的 LiFePO_4 的质量计算) 的葡萄糖, 置于玛瑙球磨罐中以无水乙醇为介质高速球磨 6h, 转速为 180r/min, 球磨结束后将得到的浆料放入烘箱干燥, 之后在研钵中研磨 5min 左右。

2) LiFePO_4 粉体的制备

将研磨好的前驱体置于管式炉中进行烧结, 期间用氩气保护, 在升温前先预通氩气 20min 将石英管中的空气排除, 之后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 360°C 保温 6h, 然后继续升温至 700°C , 保温 12h, 烧结结束后待炉温自然冷却至室温后将样品取出。

4.2. LiFePO_4 电极片的制备

按照活性材料（磷酸铁锂）：乙炔黑（导电添加剂）：PVDF（粘结剂）= 8：1：1 的比例称量制备。

方法 1: (研磨法) 称取活性物质 LiFePO_4 0.8g, 乙炔黑 0.1g, PVDF 溶液 0.1g, 放入玛瑙研钵中, 研磨 5min 后加入数滴 NMP (N,N-二甲基甲酰胺) 继续研磨, 将得到的浆料涂在铝箔上, 随后放入烘箱于 80°C 烘烤 24h。烘烤完毕后将电极片切成直径为 8mm 的圆形极片。

方法 2: (行星重力搅拌法制备浆料) 称取活性物质 LiFePO_4 0.8g, 乙炔黑 0.1g, PVDF 溶液 0.1g, 数滴溶剂 NMP, 将样品管包紧放于塑料料筒中, 开启行星重力搅拌机, 运行程序 8。程序结束后将得到的浆料用玻璃棒均匀涂在铝箔上, 随后放入烘箱于 80°C 烘烤 24h。烘烤完毕后切成极片待用。

4.3. 扣式电池封装

以金属锂片（石墨）为负极，隔膜为进口聚丙烯微孔膜（Celgard 2300），电解液为 LiPF_6 的 EC：DMC：EMC=1:1:1（体积比）溶液，浓度 1.0 mol/L，装成 2032 型扣式电池。



图 5 扣式电池结构示意图

4.4 电池样品电化学性能表征

本实验采用的充放电设备为 LAND 电池测试系统 CT2001A。电池的充放电测试是在室温下（约 25°C ）完成的，充放电倍率均为 1C，即按照磷酸铁锂的理论容量 170mAh/g 计算，充放电电流为 $m \times 1 \times 170$ (mA)。充放电性能的测试按照表 2 的设定条件进行。

循环伏安法 (CV) 是使电极在一定范围内以恒定的变化速度来回循环扫描，记下电流随电压的变化。采用这项技术，一方面能较快的观测到较宽的电势范围内发生的电极过程，可以用来探测物质的电化学性能，测物质的氧化还原电位 E，考察电化学反应的可逆性和反应机理，为电极过程研究提供丰富的信息；另一方

面又能通过对扫描曲线形状的分析,估计电极反应参数,用于反应速率的半定量分析。本实验的循环伏安测试采用两电极体系,金属锂片作为对电极和参比电极。设备:CHI660C型电化学工作站,扫描速度为0.1-0.5mV/s。

表2 磷酸铁锂电池充放电测试程序

步号	工作模式	主参数	限制条件	跳转至
1	静置		步骤时间 ≥ 30 s	下一步
2	倍率充电	0.2C	电压 ≥ 4.2 V	下一步
3	静置		步骤时间 ≥ 30 s	下一步
4	倍率放电	0.2C	电压 ≤ 2.5 V	下一步
5	静置		步骤时间 ≥ 30 s	下一步
6	倍率充电	1C	电压 ≥ 4.2 V	下一步
7	静置		步骤时间 ≥ 30 s	下一步
8	倍率放电	1C	电压 ≤ 2.5 V	
9	如果		充电循环 ≤ 1000	步骤5

五、实验结果分析

1、根据涂敷的极片观察和记录电极物质分布均匀性,计算极片总质量和活性物质含量。

样品编号	极片质量/g	活性物质含量/g
1		
2		
3		

2、改变扫描速度做CV曲线,将测得的CV曲线与文献中报道的进行对比,观察氧化还原峰电位峰电流。

3、观察磷酸铁锂电池的充放电曲线,确定充放电平台,评估电池性能。

六、实验思考题

1. 在前驱体的分解步骤中可能的中间产物是什么?
2. 影响LiFePO₄正极材料电化学性能的因素有哪些?
3. 为什么电池封装过程要在手套箱中进行?

实验二 太阳能电池特性测试

一、实验目的

- 1、了解太阳能电池的工作原理。
- 2、测量有无光照时电压-电流值，作出伏安特性曲线图。
- 3、求得短路电流、开路电压、最大输出功率及填充因子 FF。

二、实验原理

太阳能电池在没有光照时其特性可视为一个二极管，在没有光照时其正向偏压 U 与通过电流 I 的关系式为：

$$I = I_0 \cdot (e^{\beta U} - 1) \quad (1)$$

(1)式中， I_0 和 β 是常数。

由半导体理论，二极管主要是由能隙为 $E_c - E_v$ 的半导体构成，如图 1 所示。 E_c 为半导体导电带， E_v 为半导体价电带。当入射光子能量大于能隙时，光子会被半导体吸收，产生电子和空穴对。电子和空穴对会分别受到二极管之内电场的影响而产生光电流。

假设太阳能电池的理论模型是由一理想电流源（光照产生光电流的电流源）、一个理想二极管、一个并联电阻 R_{sh} 与一个电阻 R_s 所组成，如图 2 所示。

图 2 中， I_{ph} 为太阳能电池在光照时的等效电源输出电流， I_d 为光照时通过太阳能电池内部二极管的电流。由基尔霍夫定律得：

$$I R_s + U - (I_{ph} - I_d - I) R_{sh} = 0 \quad (2)$$

(2) 式中， I 为太阳能电池的输出电流， U 为输出电压。由上式可得，

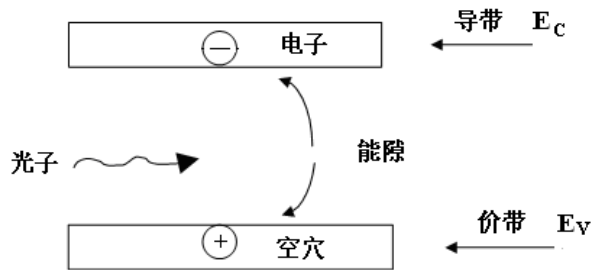


图1 电子和空穴在电场的作用下产生光电流

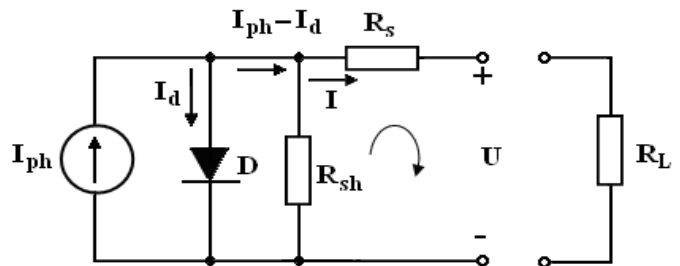


图2 太阳能电池的理论模型电路图

$$I(1 + \frac{R_s}{R_{sh}}) = I_{ph} - \frac{U}{R_{sh}} - I_d \quad (3)$$

假定 $R_{sh} = \infty$ 和 $R_s = 0$ ，太阳能电池可简化

为图3所示电路。

这里， $I = I_{ph} - I_d = I_{ph} - I_0(e^{\beta U} - 1)$ 。

在短路时， $U = 0$ ， $I_{ph} = I_{sc}$ ；

而在开路时， $I = 0$ ， $I_{sc} - I_0(e^{\beta U_{oc}} - 1) = 0$ ；

$$U_{oc} = \frac{1}{\beta} \ln[\frac{I_{sc}}{I_0} + 1] \quad (4)$$

(4) 式即为在 $R_{sh} = \infty$ 和 $R_s = 0$ 的情况下，太阳能电池的开路电压 U_{oc} 和短路电流 I_{sc} 的关系式。其中 U_{oc} 为开路电压， I_{sc} 为短路电流，而 I_0 、 β 是常数。

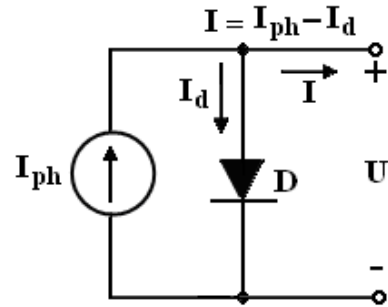


图3 太阳能电池的简化电路图

三、实验仪器及设备

SKB-1 型太阳能电池基本特性实验仪、具有引出接线的太阳能电池板、数字万用表 1 只、电阻箱 1 只、卤钨灯光源 1 只（功率 150W）、导线若干、遮光罩 1 个。

四、实验内容及步骤

1. 在没有光源（全黑）的条件下，按照实验线路图 4 连线，记录实验数据在表格 1 中，用实验测得的正向偏压时 U-I 关系数据，画出 U-I 曲线并求得常数 β 和 I_0 的值。

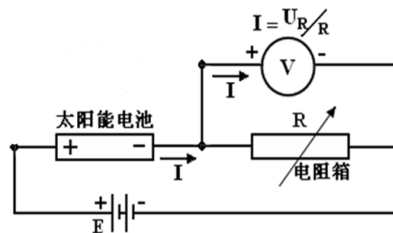


图4 实验线路图

表 1 太阳能电池伏安特性数据记录表

E	R	U_R	$U_1=U_E-U_R$	$I=U_R/R$	$\ln I$	β	I_0

2. 在不加偏压时，用白色光源照射，改变此时光源到太阳能电池距离分别保持为 10cm、20cm、30cm，记录数据。

(1) 画出测量实验线路图。

(2) 测量太阳能电池在不同负载电阻下，I 对 U 变化关系，画出 I~U 曲线图。

(3) 用外推法求短路电流 I_{sc} 和开路电压 U_{oc} 。

(4) 求太阳能电池的最大输出功率及最大输出功率时负载电阻。

(5) 计算填充因子 $[FF=P_m/(I_{sc} \times U_{oc})]$ 。

表 2 恒定光照下太阳能电池不加偏压时伏安特性数据记录表

R(Ω)	U1 (V)	I(mA)	P(mW)	R(Ω)	U1 (V)	I(mA)	P(mW)
500				10000			
1000				15000			
1500				20000			
2000				25000			
2500				30000			
3000				35000			
3500				40000			
4000				45000			
4500				50000			
5000				55000			

5500				60000			
6000				65000			
6500				70000			
7000				75000			
7500				80000			
8000				85000			
8500				90000			
9000				95000			
9500				99000			

五、实验注意事项

- 1、连接电路注意接线接触良好；
- 2、实验时关灯关窗帘尽量保持太阳能电池板无其他光照条件；
- 3、光源使用长时间后温度较高，谨防烫伤。

六、实验报告及要求

- 1、光照强度对太阳能电池特性有何影响？
- 2、特性参数中哪个更能反映电池的性能？

实验三 功能陶瓷材料的介电性能测试

一、实验目的

- 1、掌握用 LCR 仪测试功能陶瓷材料介电性能的方法；
- 2、结合实验结果分析 BaTiO₃ 陶瓷的介电性能与频率及温度的关系。

二、实验原理

2.1 固相反应法制备功能陶瓷

制备功能陶瓷材料的方法有很多种，其中最成熟、应用最为广泛的则是固相反应法。这种方法以高纯度粉末(常为氧化物)为原料，经精确称量后与球磨介质(常为球状，一般用 ZrO₂、Al₂O₃、玛瑙等高硬度材料)及分散液体(通常为水或酒精)混在一起，经球磨、干燥、过筛后得到颗粒细小、混合均匀的粉末。均匀混合的粉末在高温下发生化学反应，合成所需的物相，此过程称为预烧结(又称锻烧)。之后再次进行球磨、干燥、过筛，并将得到的颗粒细小的粉末与少量有机物水溶液(如 PVA、PVB 等)混合在一起、研磨后过筛(此过程称为造粒)，以增加粉末在成型过程中的可塑性和流动性，并减小粉末与模具间的摩擦。将造粒后的粉末放置于金属模具中，并施加高压，即得到具有所需形状的压粉体(又称素胚)，此过程称为成型。压粉体具有一定的强度和致密度，但其中仍存在很多气孔，需通过高温下的烧结过程予以排除。由于粉末颗粒细小，具有较高的表面能，这和高温一起构成了烧结过程的动力。在烧结动力的作用下，颗粒之间发生传质的过程，同时伴随着晶粒的长大、大部分气孔的排除、体积的收缩、密度的增大及强度的提高，最终得到致密的陶瓷材料。

2.2 材料的介电性能及其测试方法

介电性是材料对外加电场的一种反应。介电材料内的电荷在外加电场的作用下会发生位移，导致正、负电荷中心不重合，从而发生电极化、在介质表面形成束缚电荷，并在宏观上表现为电容及介电常数。介电常数是表征材料介电性能的物理量，定义为电位移与外加电场之间的比值。出于方便的考虑，常用相对介电常数来表示。

电极化的微观单元称为电偶极子，而不同的电偶极子则对应不同的极化机制，如转向极化、空间电荷极化、松弛极化、自发极化、离子极化、电子极化等。极化的过程对应电偶极子的重新排布，这需要一定时间来完成。因此，极化对外加电场在时间上有一定的滞后，即材料的介电常数应为一复数，表示为 ε ，而介电损耗则定义为电介质在交变电场作用下，由于介质电导和介质极化的滞后效应，在其内部引起的能量损耗。介电常数与介电损耗放在一起时，通常指介电常数的实部。介电损耗也可理解为电场作用在材料上时由于偶极子的重新排布受到阻碍使得一部分电能以热量的形式损失。同时，由于极化过程需要一定时间来完成，故介电常数和介电损耗对外加电场的频率有着明显的依赖性。又由于温度的改变影响着电偶极子的活跃程度，因此介电性能对温度也有着依赖性。

铁电体是一类特殊的介电材料，存在着可反转的自发极化，即在无外加电场的情况下也存在电极化。铁电性及自发极化的产生源于铁电体特殊的结构(要求为非中心对称的极性晶体)，如钙钛矿结构 BaTiO_3 的铁电性源于中心 Ti^{4+} 离子偏离中心位置。在宏观性能上，铁电体的极化随着外加电场强度的改变出现回线形状的曲线，称为电滞回线，同时其介电常数随温度的变化出现极大值，对应居里温度和居里峰。

根据测试频率范围及原理的不同，材料介电性能的测试方法可分为很多种。一般情况下，人们比较关注材料在 1MHz 以下的介电性能。在此频率范围，试样通常做成片状，并在两端镀上金属电极。这样，试样即可看作一平板电容，通过测试试样的电容即可计算得到其介电性能。而 1MHz 以下电容的测试则可用阻抗分析法或电桥法。前者在试样两端施加一交流电压，通过测量通过试样的电流得到试样的复阻抗，并由此求出电容和介电损耗。而电桥法则是将试样置于由两个臂组成的电桥的一个臂上，通过调节电桥上的电容、电感及电阻使电桥达到平衡，此时两个臂上的阻抗相同，通过已知的其它电容、电感及电阻的值即可计算得到试样的电容和介电损耗。阻抗分析法和电桥法均有成套的仪器可供直接使用，分别为阻抗分析仪和 LCR 仪(L、C、R 分别为英文电感、电容、电阻的首字母)。

本实验中使用的测试方法为电桥法，对应的仪器为固纬 LCR8101G 型高精度 LCR 仪。LCR 仪可直接读出试样的电容和介电损耗，并可由公式

$$\varepsilon = 4\pi k d C / s$$

计算出材料的相对介电常数。其中， C 为试样电容， ϵ 为相对介电常数， k 为静电常数， s 为电极面积， d 为试样厚度。

三、实验设备与材料

试剂：表面镀银 BaTiO₃ 试样、中温导电银浆，毛笔。

设备：LCR 仪、小型箱式电阻炉，测试夹具。



图 1 实验设备及试样

四、实验方法及步骤

1. 用毛笔小心蘸取导电银浆，涂在钛酸钡试样上，至于烧结炉中 550℃ 烧银、20min。（已完成）
2. 开启 LCR 仪，预热 20min。
3. 对 LCR 仪进行开路、短路校准，提高仪器的测试精度；
4. 将 BaTiO₃ 陶瓷试样小心安装在频谱测试夹具上，在 LCR 仪上读出试样在室温下、1kHz~1MHz 的频率范围内的电容及介电损耗；
5. 将 BaTiO₃ 陶瓷试样安装在测试夹具上，并放置于可控温的实验箱式炉内。设置箱式炉的控温程序，以 2℃/min 的速度由室温升至 200℃。从 30℃ 开始，每隔 2℃ 记录一次试样在 100kHz 下的电容及介电损耗。
6. 记录实验数据

频率 (KHz)	1	2	5	10	50	100	200	300	400	500	...	1000
电容 (pF)												
介电损耗 (D)												

温度 (°C)	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	98	...	200
电容 (pF)																	
介电损耗 (D)																	

五、实验报告要求

- 1、制备功能陶瓷材料的固相反应法中每个步骤的目的是什么？
- 2、BaTiO₃ 陶瓷的介电性能随频率和温度的变化该如何解释？

实验四 光敏电阻特性测试

一、实验目的

了解一些常见的光敏电阻器件类型，了解光敏电阻在日常生活中的基本应用，熟悉光敏电阻工作原理，了解光敏电阻的基本特性，掌握光敏电阻的基本特性测试方法。

二、实验内容

- 1、光敏电阻的暗电阻、暗电流测试实验；
- 2、光敏电阻的亮电阻、亮电流测试实验；
- 3、光敏电阻光电流测试实验；
- 4、光敏电阻的伏安特性测试实验；
- 5、光敏电阻的光电特性测试实验；
- 6、光敏电阻的时间响应特性测试实验。

三、实验原理

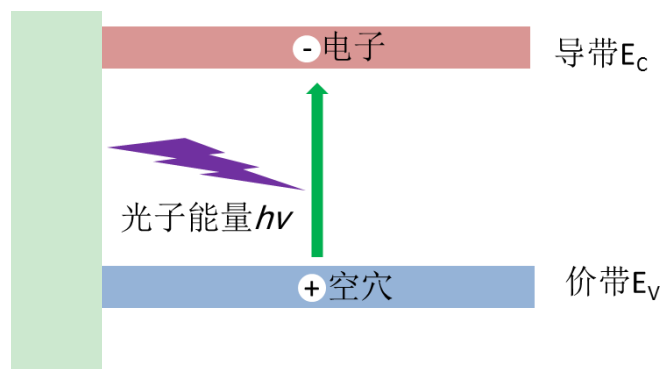


图 1 光电流产生示意图

光敏电阻又称光导管，它是用半导体材料制成的光电器件。常用的制作材料为硫化镉，另外还有硒、硫化铝、硫化铅和硫化铋等材料。这些制作材料具有在特定波长的光照射下，其阻值迅速减小的特性。光敏电阻没有极性，纯粹是一个

电阻器件，使用时既可加直流电压，也可以加交流电压。无光照时，光敏电阻值（暗电阻）很大，一般在兆欧量级，电路中电流（暗电流）很小。当光敏电阻受到一定波长范围的光照时，它的阻值（亮电阻）急剧减小，降至几千欧，电路中电流迅速增大。实际应用中一般希望暗电阻越大越好，亮电阻越小越好，此时光敏电阻的灵敏度高。

光敏电阻的工作原理是基于内光电效应，根据半导体理论，光敏材料的能隙 $E_c - E_v$ ， E_c 为导带， E_v 为价带，如图 1 所示。当入射光子能量 ($h\nu$) 大于材料能隙时，光子将被半导体吸收，产生电子空穴对。光照产生的电子和空穴都将参与导电，在外加电场的作用下作漂移运动，电子奔向电源的正极，空穴奔向电源的负极，从而使光敏电阻器的阻值迅速下降。实际使用时，在两端装上电极引线，并将其封装在带有透明窗的管壳里就构成光敏电阻，为了增加受光面积，提高灵敏度，两电极常做成梳状，如图 2 所示。为了防止周围介质的影响，在半导体光敏层上覆盖了一层漆膜，漆膜的成分应使它在光敏层最敏感的波长范围内透射率最大。入射光消失后，由光子激发产生的电子-空穴对将复合，光敏电阻的阻值也就恢复原值。

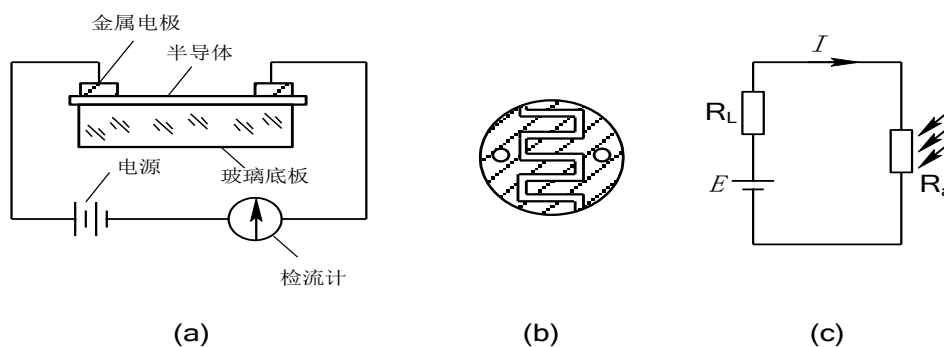


图 2 (a) 光敏电阻结构；(b) 光敏电阻电极；(c) 光敏电阻接线图

1、光敏电阻的主要参数有：

暗电阻：在不受光照射时的阻值称为暗电阻，此时流过的电流称为暗电流。

亮电阻：在受光照射时的电阻称为亮电阻，此时流过的电流称为亮电流。

光电流：亮电流与暗电流之差称为光电流。

2、光敏电阻的基本特性

伏安特性：在一定照度下，流过光敏电阻的电流与光敏电阻两端的电压的关

系称为光敏电阻的伏安特性。光敏电阻在一定的电压范围内,其 I-U 曲线为直线。

光照特性: 光敏电阻的光照特性是描述光电流 I 和光照强度之间的关系,不同材料的光照特性是不同的,绝大多数光敏电阻光照特性是非线性的。

光谱特性: 光敏电阻对入射光的光谱具有选择作用,即光敏电阻对不同波长的入射光有不同的灵敏度。光敏电阻的相对光灵敏度与入射波长的关系称为光敏电阻的光谱特性,亦称为光谱响应。对应于不同波长,光敏电阻的灵敏度是不同的,而且不同材料的光敏电阻光谱响应曲线也不同,应根据实际需要选择合适波段的光敏电阻。

时间特性: 由于电子空穴复合有一定的延迟性,光敏电阻的光电流不能随着光强改变而立刻变化,即光敏电阻产生的光电流有一定的惰性,这种惰性通常用时间常数表示。大多数的光敏电阻时间常数都较大,这是它的缺点之一。不同材料的光敏电阻具有不同的时间常数(毫秒数量级),因而它们的频率特性也就各不相同。

四、实验仪器及设备

光源 1 台(射灯结构,功率可调)、示波器 1 台、直流稳压电源 1 台、安培表 1 只(可测微安级电流)、电压表 1 只、数字万用表 1 只、电阻箱 1 只、光敏电阻若干、光功率计、导线若干、带测量尺支架、遮光罩 1 个等。

五、实验步骤

1、光敏电阻的暗电阻、暗电流、亮电阻、亮电流、光电流测试实验

(1) 将光敏电阻完全置入黑暗环境中(可以在遮光罩下),使用万用表测试光敏电阻引脚输出端,即可得到光敏电阻的暗电阻 R_d 。

(2) 按图 3 组装好光通路组件,选择合适负载 R。

(3) 打开电源,记录电压表的读数,使用欧姆定理 $I=U/R$ 得出支路中的电流值 I_d 。

(注:在测量光敏电阻的暗电流时,应先将光敏电阻置于黑暗环境中 30 分钟以上,否则电压表的读数会较长时间后才能稳定)

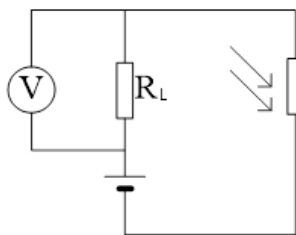


图 3 光敏电阻暗电流测试电路

(4) 打开电源，缓慢调节光照度调节电位器，直到达到测试功率要求，将光源光轴垂直于光敏电阻受光面，固定光源与光敏电阻之间距离，使用万用表测试光敏电阻引脚输出端，即可得到光敏电阻的亮电阻 R_1 。

(5) 光照下测试按图 4 组装好光通路组件，将光源光轴垂直于光敏电阻受光面，将直流电源两极与电压表两端相连，调节直流电源，调整负载 R 。

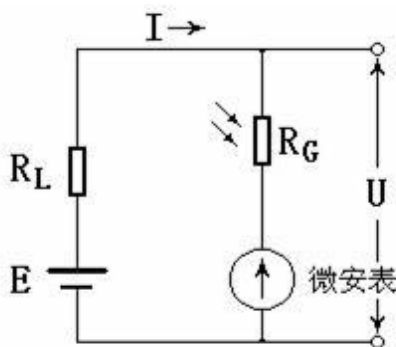


图 4 光敏电阻测量电路

(6) 记录此时电流表的读数，即为光敏电阻在额定功率照射下的亮电流。

(7) 亮电阻与暗电阻之差即为光电阻， $R_g = R_d - R_1$ ，光电阻越大，灵敏度越高。

(8) 亮电流与暗电流之差即为光电流， $I_g = I_1 - I_d$ ，光电流越大，灵敏度越高。

(9) 实验完成，关闭电源，拆除各导线。

2、光敏电阻的伏安特性测试

光敏电阻伏安特性即为光敏电阻两端所加的电压与光电流之间的关系。伏安特性显示出光敏电阻与外光电效应光电元件间的基本差别。这种差别是当增加电压时，光敏电阻的光电流没有饱和现象，因此，它的灵敏度正比于外加电压。

(1) 采用图 4 组装好光通路组件，直流电源电位器调至最小。

(2) 打开电源，保持光源功率、光源与光敏电阻之间距离不变，记为光电流 I，调节电源电压，分别测得电压表显示为 0V、2V、4V、6V、8V、10V 时的光电流，填入下表。

(3) 按照上述步骤，改变光源的输出功率(通过调节照射距离)，记为光电流 II，再次测得偏压为 0V、2V、4V、6V、8V、10V 时的光电流并填入下表；

(4) 根据表中所测得的数据，在同一坐标轴中做出 V-I 曲线，并进行分析比较。

(5) 实验完成，关闭电源，拆除各导线。

偏压	0V	2V	4V	6V	8V	10V
光电流 I						
光电流 II						

3、光敏电阻的光电特性测试实验

在一定的电压作用下，光敏电阻的光电流与光功率密度的关系称为光电特性。

(1) 按照图 4 连接电路图，选取合适 R 值，组装好光通路组件，

(2) 固定光源与光敏电阻间距离，

(3) 打开电源，将保持光敏电阻两端电压不变（例如 5V），读出暗电流

(4) 测试时先将光功率计探测器置于光敏电阻之位，读取功率数值，根据探测器受光面积计算光功率密度 ($W \cdot cm^{-2}$)，然后换上光敏电阻，读取亮电流，由此计算光电流值，依次测量多组数据并填入下表。

(5) 根据测试所得到数据，描出光敏电阻的光电特性曲线。

(6) 实验完成，关闭电源，拆除各导线。

数据组别	1	2	3	4	5	6	7	8	9
光功率密度									
电压 U									
光电流 I									

4、光敏电阻时间特性测试

(1) 如图 4 连接电路图，组装好光通路组件，光源轴线与光敏电阻受光面垂直，固定两者间距，关闭光源，保持光敏电阻黑暗环境中 15 分钟以上。

(2) 选择合适的电流值（需达到示波器的电压测试范围），关闭电源。

(3) 示波器的测试点应为光敏电阻两端，为了测试方便，可把示波器的测试

点连接测试信号（测试信号为电压值）。

（4）打开电源，缓慢调节直流电源电位器，用示波器的第一通道接 TP 和 GND（即为输入的脉冲光信号）。

（5）开始试验后一段时间开启光源，经过预定时间后遮蔽光源，如此反复多次。

（6）观察示波器通道信号的变化，并作出实验记录（描绘出 I-T 曲线）。

（7）计算上升时间和下降时间，拆去导线，关闭电源。

六、实验报告要求

- 1、偏压会对光敏电阻的响应特性产生哪些影响？
- 2、光敏电阻的光电流随光照强度是否一直增长？

实验五 染料敏化太阳能电池光阳极的制备及光电

性能测试

一、实验目的

1. 了解染料敏化太阳能电池的工作原理及性能特点。
2. 掌握配制纳米 TiO_2 浆料的方法、染料敏化二氧化钛光阳极的制备方法以及 DSSC 电池的组装工艺。
3. 了解影响染料敏化太阳能电池性能的因素。

二、实验原理

瑞士科学家 Graetzel 于 1991 年在 nature 上报道了一种价格低廉的染料敏化太阳能电池 (Dye-sensitized solar cell, 简称 DSSC)。染料敏化太阳能电池价格相对低廉, 制作工艺简单, 拥有潜在的高光电转换效率, 所以极有可能取代传统硅系太阳能电池, 成为未来太阳能电池的主导。

染料敏化太阳能电池的结构组成主要由纳米多孔半导体薄膜、染料敏化剂、氧化还原电解质、对电极和导电基底等几部分组成。纳米多孔半导体薄膜通常为金属氧化物 (TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 等), 聚集在有透明导电膜的玻璃板上作为 DSSC 的负极。对电极作为还原催化剂, 通常在带有透明导电膜的玻璃上镀上铂。敏化染料吸附在纳米多孔二氧化钛膜面上。正负极间填充的是含有氧化还原电对的电解质, 最常用的是 I_3^-/I^- 。(图 1)

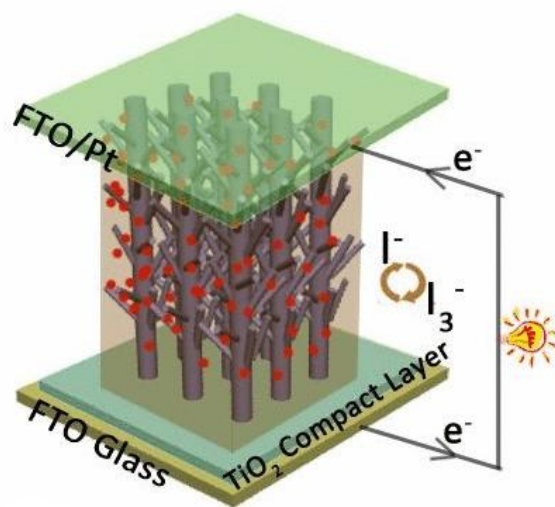


图 1 DSSC 结构示意图

DSSC 的工作原理如图 2 所示，其中， E_{cb} 为半导体的导带边， E_{vb} 半导体的价带边， D^* 、 D_0 和 D^+ 分别为染料的激发态、基态和氧化态；Red 和 Ox 为电解质中的氧化还原电对。

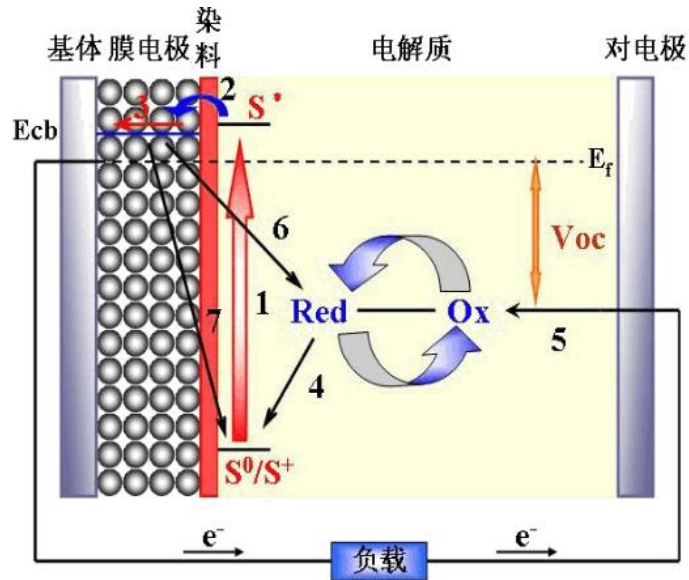


图 2 DSSC 工作原理图

1) 当能量低于半导体的禁带宽度且大于染料分子特征吸收波长的入射光 ($h\nu$) 照射到电极上时，吸附在电极表面的基态染料分子 (D) 中的电子受激跃迁至激发态。



2) 激发态染料分子 (D^*) 将电子注入到半导体导带中，此时染料分子自身转变氧化态。



3) 处于氧化态的染料分子 (D^+) 则通过电解质 (I^-/I^3^-) 溶液中的电子给体 (I^-)，自身恢复为还原态，使染料分子得到再生。



4) 注入到半导体导带中的电子与氧化态的染料发生复合反应：



5) 注入半导体导带的电子被收集到导电基片，并通过外电路流向对电极，

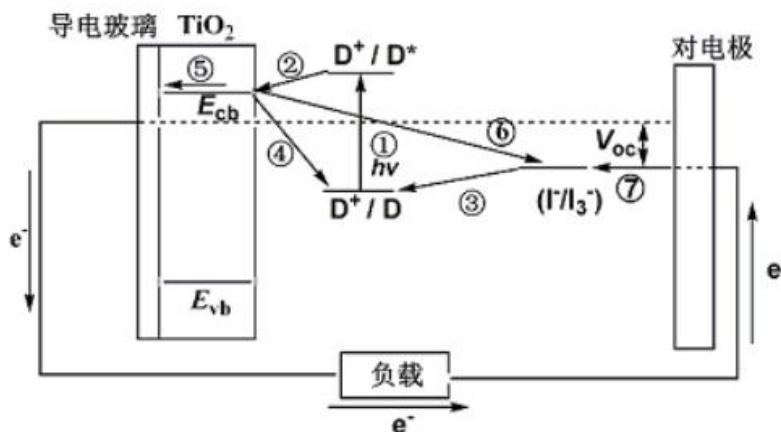


图 3 DSSC 的反应过程示意图

6) 注入到半导体导带中的电子与电解液中的 I^3- 发生复合反应:



7) 电解质溶液中的电子供体 I^- 提供电子后成为 I_3^- , 扩散到对电极, 在电极表面得到电子被还原:



其中, 反应 (1-4) 的反应速率越小, 电子复合的机会越小, 电子注入的效率就越高; 反应 (1-6) 是造成电流损失的主要原因。

因此, 抑制第 (1-6) 步——导带电子与 I^3- 离子的复合和第 (1-4) 步——导带电子与氧化态染料的复合是研究电解质溶液的核心内容之一。

在整个光电化学反应循环过程中, 各反应物种总状态不变, 光能转化为电能。电池的开路电压 (V_{oc}) 取决于半导体的费米能级和电解质中氧化还原可逆电对的能斯特电势之差, 用公式可表示为: $V_{oc} = 1/q (E_f - E_0)$ (1-7)

式中, q 为完成一个氧化还原过程所需要的电子总数。

三、仪器与试剂

1、仪器设备

FTO 导电玻璃、多功能万用表, 2B 铅笔, 研钵, 滴管, 马弗炉, 可控强度调光仪、光功率计, 紫外-可见分光光度计、电化学工作站, 超声波清洗器、电动料理机, 电子天平, 镊子, 夹子, 药勺, 3M 胶带, 导线等。

2、试剂材料

无水乙醇、石油醚、碘、碘化钾、菠菜叶片、火龙果、N719 染料、纳米二氧化钛粉 (P25), 乙基纤维素, 松油醇等。

四、实验步骤

1、染料敏化剂的提取和表征

(1) 有机染料的配制

采集新鲜绿色菠菜嫩叶，洗净晾干，去主脉，称取 10g 剪碎放入研钵，加入少量石油醚-乙醇混合溶剂（1:1），充分研磨，然后转入烧杯，超声 10min 后过滤，收集滤液。即得到含叶黄素、叶绿素等色素的醇溶液，作为敏化染料 A 待用。

称取火龙果果皮，加入无水乙醇适量，放入果蔬机打碎，淹没浸泡 5min 后，继续加入约 50mL 乙醇，超声波提取 5min，尼龙布过滤，得到花青素的乙醇溶液，作为敏化染料 B 待用。

取棕色试剂瓶中的 N719 染料的乙醇溶液做对比试验。N719 染料的分子式是 $C_{72}H_{101}N_{1104}RuS_2$ 。这种染料具有吸收太阳光能力强，光电转化效率高的特点，是一种含有钌金属离子的有机染料。

(2) 染料敏化剂的 UV-Vis 吸收光谱测定

以有机溶剂（乙醇）做空白，测定敏化染料 A、敏化染料 B 和 N719 敏化染料的紫外-可见光吸收光谱。由此确定染料敏化剂的电子吸收波长范围。

2、纳米二氧化钛浆料的制备

以松油醇为溶剂，乙基纤维素为粘结剂和表面活性剂，纳米二氧化钛粉体，粘结剂和有机载体的质量比为 1.8 : 0.8 : 7.2，在研钵中搅拌使其分散均匀。

3、染料敏化二氧化钛电极制备

取导电薄膜 FTO 使其导电面朝上，四周用胶带固定在一张白纸上，表面开始涂覆二氧化钛浆料，用玻璃棒轻轻地一个方向推平。然后，烘干二氧化钛导电玻璃。

经过 450℃ 煅烧 30min 后的 4 片 TiO_2 电极冷却到 80℃ 左右，分别浸入上述 4 类染料溶液中，浸泡 10min 后取出，清洗、晾干，即获得经过染料敏化的 4 个 TiO_2 电极。

4、DSSC 的组装及光电性能测试

用滴管吸取电解质 KI/I_2 溶液，滴入到染料敏化二氧化钛电极和碳对电极的中间的隔膜层，之后用夹子夹紧两侧制备成“三明治”结构的单电池。

使用上海辰华电化学工作站 CHI660 进行开路电压测试，然后线性扫描测试电流-电压特性曲线。

五、数据记录和处理

(1) 染料敏化剂的 UV-Vis 吸收曲线。

(2) 记录光电流密度-电压特性曲线。

六、提问和思考

- 1、影响染料敏化太阳能电池光-电转化效率的因素有哪些？
- 2、敏化剂在 DSSC 电池中的作用有哪些？
- 3、光阳极的哪些性质会影响电池性能？

实验六 半导体材料电阻率测量实验

一、实验目的

- 1、掌握四探针测试电阻率的原理和方法。
- 2、学会如何对特殊尺寸样品的电阻率测试结果进行修正。
- 3、了解影响电阻率测试结果的因素。

二、实验原理

1、实验原理

假定在一块半无穷大的均匀电阻率样品上，放置两个点电流源 1 和 4。电流由 1 流入，从 4 流出，如图 1 所示。另外，图中 2 和 3 代表的是样品上放置的两个测电压的探针，它们相对于 1 和 4 两点的距离分别为 r_{12} 、 r_{42} 、 r_{13} 、 r_{43} 。在半无穷大的均匀电阻率样品上点电流源所产生的电场具有球面对称性，那么电场中的等势面将是一系列以点电流源为中心的半球面。

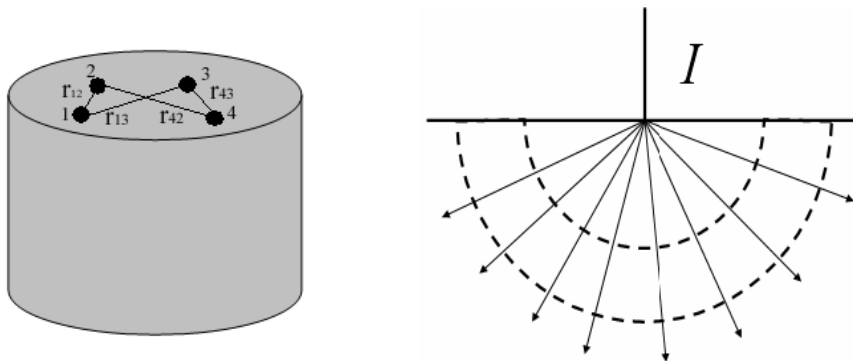


图 1 位置任意的四探针示意图和半无穷大样品上点电流源的半球等势面

设样品电阻率为 ρ ，样品电流为 I ，则在距离点电流源为 r 处的电流密度 J 为：

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (1)$$

又根据欧姆定理的微分表达式：

$$J = \frac{\varepsilon}{\rho} \quad (2)$$

其中， ε 为 r 处的电场强度。由 (1)、(2) 式得：

$$\varepsilon = \frac{I\rho}{2\pi r^2} \quad (3)$$

另外，电场强度的定义式为：

$$\varepsilon = -\frac{dV}{dr} \quad (4)$$

取 r 为无穷远处的电势 V 为0，则有：

$$\int_0^{V(r)} dV = \int_{\infty}^r -\varepsilon dr \quad (5)$$

$$V(r) = \frac{I \cdot \rho}{2\pi} \cdot \frac{1}{r} \quad (6)$$

式(6)代表一个点电源在距其为 r 处一点产生的电势。在图1的情况，2、3两点的电势应为1、4两个极性相反的电流源的共同贡献，即：

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{42}} \right) \quad (7)$$

$$V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{43}} \right) \quad (8)$$

2、3两点的电势差为：

$$V_{23} = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{42}} - \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{43}} \right) \quad (9)$$

由此可以得出样品的电阻率为：

$$\rho = \frac{2\pi V_{23}}{I} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{42}} - \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{43}} \right)^{-1} \quad (10)$$

这是四探针法测电阻率的基本原理公式。从式(10)可以看出，只需测出流过1、4探针的电流，2、3探针间的电势差 V_{23} 以及四根探针之间的距离，就可求出样品的电阻率。

2、实验装置及测试方法

ST-2258A型四探针测试仪原理是四根探针放在同一直线上，并且等间距排列，距离为 S ，如图2所示。

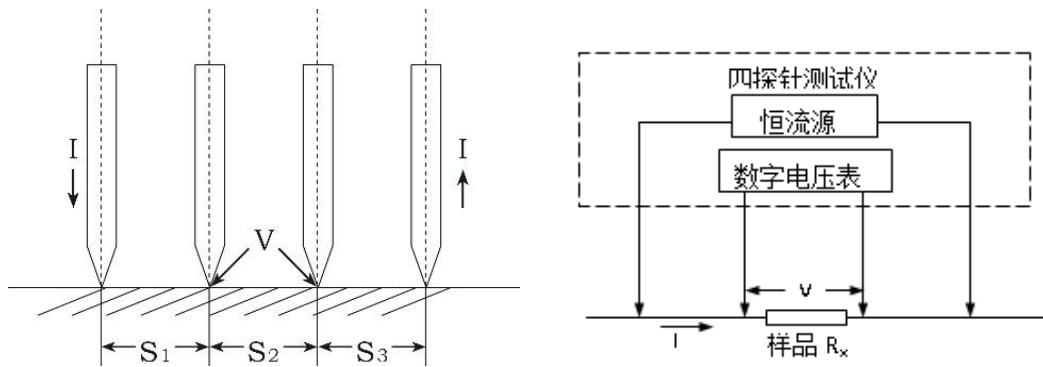


图2 直线型四探针示意图

当1、2、3、4四根金属探针排成一直线时，并以一定压力压在半导体材料上时，在1、4两根探针间通过电流I，则在2、3探针间产生电位差V。

材料电阻率：

$$\rho = c \cdot \frac{V}{I} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (11)$$

式中C为探针修正系数，由探针的间距决定。

当试样电阻率分布均匀，试样尺寸满足半无穷大条件时

$$c = \frac{2\pi}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_2 + S_3}} \quad (\text{cm}) \quad (12)$$

式中： S_1 、 S_2 、 S_3 分别为探针1与2，2与3，3与4之间的距离，探头系数由制造厂对探针间距进行测定后确定，并提供给用户。每个探头都有自己的系数C。如下表：

表1 探头系数速查表

直线四探针 $C=2\pi S$		矩形四探针	
$S_1=S_2=S_3=1\text{mm}$	$C=0.628$	针距 $1.0\text{mm} \times 1.0\text{mm}$	$C=1.072$
$S_1=S_2=S_3=2\text{mm}$	$C=1.256$	针距 $2.0\text{mm} \times 2.0\text{mm}$	$C=2.144$

*若取电流值 $I=C$ 时，则 $\rho=V$ ，可由数字电压表直接读出。

(a) 块状或棒状样品电阻率测量：

由于块状或棒状样品外形尺寸远大于探针间距，符合半无穷大的边界条件，电阻率值可以直接由(11)式求出。

(b) 薄片电阻率测量(以 $S_1=S_2=S_3=1\text{mm}$ 时, $C\approx 0.628\text{ cm}$ 为例)。

薄片样品因为其厚度与探针间距相近, 不符合半无穷大边界条件, 测量时要附加样品的厚度、形状和测量位置的修正系数。其电阻率值可由下面公式得出:

$$\rho = c \cdot \frac{V}{I} \cdot G\left(\frac{W}{S}\right) \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) = \rho_0 \cdot G\left(\frac{W}{S}\right) \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) \quad (13)$$

式中: ρ_0 : 为块状体电阻率测量值

$G\left(\frac{W}{S}\right)$: 为样品厚度修正函数, 可由附录 1A 或附录 1B 查得。表中 W

为样品厚度 (μm 或 mm); S 为探针间距 (mm)

$D\left(\frac{d}{S}\right)$: 为样品形状与测量位置的修正函数, 可由附录 2 查得。

当圆形硅片的厚度满足 $\frac{W}{S} < 0.5$ 条件时, 电阻率为:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{S} \cdot \frac{1}{2 \ln 2} \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) \quad (14)$$

式中 $\ln 2$ 为 2 的自然对数。W: 样品厚度 (cm); S: 探针间距 (cm)。

当忽略探针几何修正系数时, 即认为 $C=2\pi S$ 时:

$$\rho = \frac{\pi VW}{I \cdot \ln 2} \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) = 4.53 \frac{V \cdot W}{I} \cdot D\left(\frac{d}{S}\right) \quad (15)$$

式中 $\ln 2$ 为 2 的自然对数。W: 样品厚度 (cm);

三、实验仪器及设备

实验设备: ST-2258A 型四探针测试仪。

实验材料: 硅片, FTO 导电玻璃、ITO 导电玻璃、无水乙醇等。

四、实验步骤

(1) 测试准备:

电源开关置于断开位置, 将电源插头插入电源插座。将测试探头的插头与主机的输入插座连接起来, 半导体类测试样品应进行清洁处理, 将样品放在测试台

上，电阻测量，用四端子测量线作输入线，调节室内温度使之达到要求的测试条件。将电源开关置于开启位置，数字显示窗亮。

(2) 参数设定：

仪器开机默认状态为“设定”模式，窗口左侧“设定”模式灯亮，通过键盘输入需要的修正系数。按电阻测量方式，默认修正系数 $F=1.000$ ，故测量电阻可直接切换到“测量”模式而不需设定修正系数。电阻率测量时，需要根据样品的形状和位置、厚度等查表得出修正系数值，在仪器参数设定界面输入修正值，然后进行测量。

(3) 测量：

设定完毕，切换仪器到“测量”模式。窗口左侧“测量”模式灯亮，将探针与样品良好接触，注意压力要适中；电阻测量，注意良好接触，电压测试端在内侧；由数字显示窗直接读出测量值和分选结果。

(3) 实验数据记录：

每种材料测试三次，结果取平均值。

五、实验思考题

1. 半导体的电导率，电阻率和电阻有什么区别和联系？
2. 为什么测量单晶样品电阻率时测试平面要求为毛面，而测试扩散片扩散层薄层电阻时测试面可为镜面？

实验七 变温霍尔效应

一、实验目的

- 1、了解半导体霍尔效应原理及霍尔元件有关参数的含义和作用。
- 2、了解应用霍尔元件测量半导体材料霍尔系数、电阻率、载流子浓度和迁移率的原理和方法。

二、实验原理

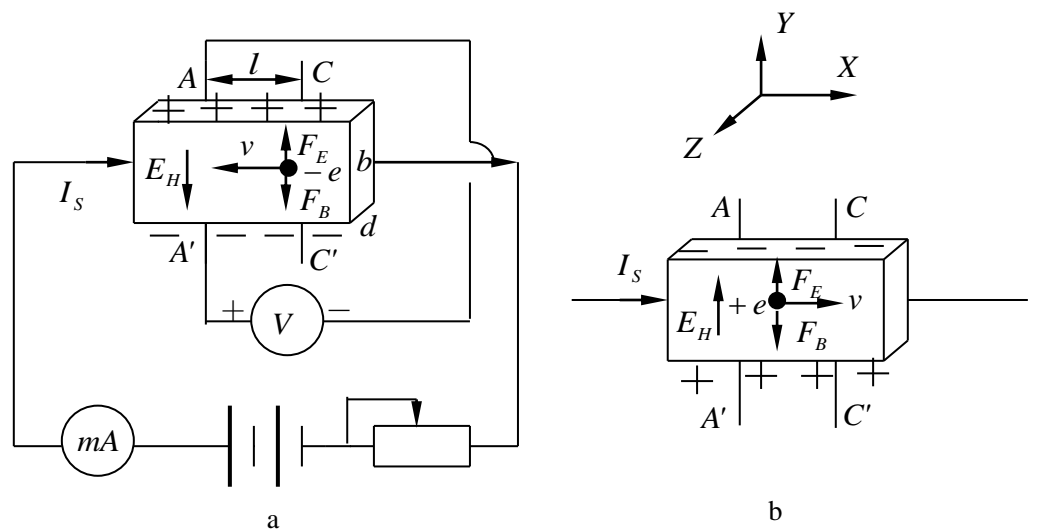


图 1 霍尔效应实验原理示意图 a) 载流子为电子 (N 型) b) 载流子为空穴 (P 型)

1. 霍尔效应

霍尔效应从本质上讲是运动的带电粒子在磁场中受洛仑兹力作用而引起的偏转。当带电粒子（电子或空穴）被约束在固体材料中，这种偏转就导致在垂直电流和磁场方向上产生正负电荷的聚积，从而形成附加的横向电场，即霍尔电场 E_H 。如图 1 所示的半导体试样，若在 X 方向通以电流 I_S ，在 Z 方向加磁场 B ，则在 Y 方向即试样 A-A' 电极两侧就开始聚集异号电荷而产生相应的附加电场。电场的指向取决于试样的导电类型。对图 1 (a) 所示的 N 型试样，霍尔电场逆 Y 方向，(b) 的 P 型试样则沿 Y 方向。即有

$$E_H(Y) < 0 \Rightarrow (\text{N型})$$

$$E_H(Y) > 0 \Rightarrow (\text{P型})$$

显然，霍尔电场 E_H 是阻止载流子继续向侧面偏移，当载流子所受的横向电

场力 eE_H 与洛仑兹力 $e\bar{v}B$ 相等，样品两侧电荷的积累就达到动态平衡，故

$$eE_H = e\bar{v}B \quad (1)$$

其中 E_H 为霍尔电场， \bar{v} 是载流子在电流方向上的平均漂移速度。

设试样的宽为 b ，厚度为 d ，载流子浓度为 n ，则

$$I_S = ne\bar{v}bd \quad (2)$$

由 (1)、(2) 两式可得：

$$V_H = E_H b = \frac{1}{ne} \frac{I_S B}{d} = R_H \frac{I_S B}{d} \quad (3)$$

即霍尔电压 V_H (A 、 A' 电极之间的电压) 与 $I_S B$ 乘积成正比与试样厚度 d 成反比。比例系数 $R_H = \frac{1}{ne}$ 称为霍尔系数，它是反映材料霍尔效应强弱的重要参数。只要测出 V_H (伏) 以及知道 I_S (安)、 B (高斯) 和 d (厘米) 可按下列式计算 R_H (厘米³/库仑)：

$$R_H = \frac{V_H d}{I_S B} \times 10^8 \quad (4)$$

上式中的 10^8 是由于磁感应强度 B 用电磁单位 (高斯) 而其它各量均采用 CGS 实用单位而引入。

2. 霍尔系数 R_H 与其它参数间的关系

根据 R_H 可进一步确定以下参数：

(1) 由 R_H 的符号 (或霍尔电压的正负) 判断样品的导电类型。判别的方法是按图 1 所示的 I_S 和 B 的方向，若测得的 $V_H = V_{A'A} < 0$ ，即点 A 点电位高于点 A' 的电位，则 R_H 为负，样品属 N 型；反之则为 P 型。

(2) 由 R_H 求载流子浓度 n 。即 $n = \frac{1}{|R_H|e}$ 。应该指出，这个关系式是假定所有载流子都具有相同的漂移速度得到的，严格一点，如果考虑载流子的速度统计分布，需引入 $\frac{3\pi}{8}$ 的修正因子 (可参阅黄昆、谢希德著《半导体物理学》)。

(3) 结合电导率的测量，求载流子的迁移率 μ 。电导率 σ 与载流子浓度 n 以及迁移率 μ 之间有如下关系：

$$\sigma = ne\mu \quad (5)$$

即 $\mu = R_H / \sigma$ ，测出 σ 值即可求 μ 。

3. 霍尔效应与材料性能的关系

根据上述可知，要得到大的霍尔电压，关键是要选择霍尔系数大（即迁移率高、电阻率 ρ 亦较高）的材料。因 $R_H = \mu \rho$ ，就金属导体而言， μ 和 ρ 均很低，而不良导体 ρ 虽高，但 μ 极小，因而上述两种材料的霍尔系数都很小，不能用来制造霍尔器件。半导体 μ 高， ρ 适中，是制造霍尔元件较理想的材料，由于电子的迁移率比空穴迁移率大，所以霍尔元件多采用 N 型材料，其次霍尔电压的大小与材料的厚度成反比，因此薄膜型的霍尔元件的输出电压较片状要高得多。就霍尔器件而言，其厚度是一定的，所以实用上采用 $K_H = \frac{1}{ned}$ 来表示器件的灵敏度， K_H 称为霍尔灵敏度，单位为 $\text{mV}/(\text{mA}\cdot\text{T})$ 。

4. 实验方法

(1) 霍尔电压 V_H 的测量方法

值得注意的是，在产生霍尔效应的同时，因伴随着各种副效应，以致实验测得的 A、A' 两极间的电压并不等于真实的霍尔电压 V_H 值，而是包含着各种副效应所引起的附加电压，因此必须设法消除。根据副效应产生的机理可知，采用电流和磁场换向的对称测量法，基本上能把副效应的影响从测量结果中消除。即在规定了电流和磁场正、反方向后，分别测量由下列四组不同方向的 I_S 和 B 组合的 $V_{A'A}$ （A'、A 两点的电位差）即：

$$\begin{array}{ll} +B, +I_S & V_{A'A} = V_1 \\ -B, +I_S & V_{A'A} = V_2 \\ -B, -I_S & V_{A'A} = V_3 \\ +B, -I_S & V_{A'A} = V_4 \end{array}$$

然后求 V_1 、 V_2 、 V_3 和 V_4 的代数平均值。

$$V_H = \frac{V_1 - V_2 + V_3 - V_4}{4} \quad (6)$$

通过上述的测量方法，虽然还不能消除所有的副效应，但其引入的误差不大，可以略而不计。

(2) 电导率 σ 的测量

电导率 σ 可以通过图 1 所示的 A、C（或 A'、C'）电极进行测量，设 A、C 间的距离为 l ，样品的横截面积为 $S = bd$ ，流经样品的电流为 I_s ，在零磁场下，若测得 A、C 间的电位差为 V_σ （即 V_{AC} ），可由下式求得：

$$\sigma = \frac{I_s l}{V_\sigma S} \quad (7)$$

三、实验仪器及设备

CVM200霍尔效应测试系统。

实验材料：标准试样 S_2 （碲镉汞单晶，厚度1.11mm）

四、实验方法与步骤

1 室温下的霍尔测量：

将 19 芯电缆与恒温器连接好，样品开关选择样品 S_2 ，调整样品电流到 50.00mA，开机预热半小时。测量时，将恒温器放置在磁场正中心，按下开关 V_H ，测霍尔电压 V_{H1} ，如果电压较小，改到 200mV 或 20mV 档；按电流换向开关，测 V_{H2} ；将黑色的永磁磁铁转 180°后再测 V_{H3} ；电流换向，测 V_{H4} ；将恒温器水平左移，使样品处的磁场为 0，按 V_M 开关，测 V_{M1} ；按电流换向开关，测 V_{M2} 。按 V_N 开关，测 V_{N1} ；按电流换向开关，测 V_{N2} 。

2 变温测量

取出恒温器中心杆，注入液氮（依测量点的多少决定加液氮量）。随液氮加入，样品室温度慢慢降低，实验可以从 80K 测起，也可先将控温设定在 270K，再加液氮并及时插入中心杆，进行较高温度的控温实验。控温时顺时针转动中心杆至最低位置，再回旋约 180° ~ 720° 即可通过控温仪设定控温。等温度控制稳定后，重复测量过程 2，测得此温度点的各项霍尔参数。改变设定温度，测另一个温度点的霍尔参数。

注意：中心杆旋高则冷量增大，适于快速降温和较低温度的实验。控温精度与 PID 参数有关，请适当调整中心杆高度，以提高不同温区的控温精度，实验过程中必要时可再加入一些液氮。

3、实验步骤

- 查看样品：拧开真空开关，打开卡箍，小心地取下恒温器的细尾部，观看恒温器的结构、样品的电极焊线。查看完后，按上恒温器的细尾部并用卡箍卡紧。
- 对恒温器抽真空 10min。
- 检查，确定接线正确后，打开控温仪的电源开关，设定恒温器温度。
- 取出恒温器的中心杆，分 3 次向杜瓦瓶里加灌液氮，插入恒温器的中心杆，拧到底再回转一圈。
- 打开 CVM-200 霍尔效应测试仪的电源开关，等待样品温度稳定时，开始测量并记录数据：将恒温器插入可换向永磁磁铁中心，在磁场正反向，电流正反向的情况下分别测量并记录下 4 个 V_H ；将插入可换向永磁磁体中的恒温器顺着滑槽移到一边，使样品位于磁场之外，在电流正反向的情况下分别测量并记录下 V_M 、 V_N 。
- 改变设定温度，等待温度稳定后，重复步骤 6；从液氮温度到室温之间选定二十个实验点，测量并记录下数据。
- 根据已知的样品厚度，将上述数据代入相应的公式即可得出所需测量样品的电阻、电阻率、霍尔系数、霍尔迁移率、载流子浓度等随温度变化的特性。

五、实验数据处理

1 霍尔系数和载流子浓度：

霍尔电压的方向与电流方向、磁场方面和载流子类型有关。本系统所提供的碲镉汞（MCT）单晶样品在室温下为 n 型载流子导电，在液氮温度为 p 型载流子导电。请于实验前用指南针确定电磁铁磁极性与电流方向的关系，供实验判断载流子类型用。

进行霍尔测量时，由于存在热电势、电阻压降等副效应，故要在不同电流方向和磁场方面下进行四次霍尔电压测量，得到四个值： V_{H1} 、 V_{H2} 、 V_{H3} 、 V_{H4} 。最后，霍尔电压：

$$|V_H| = \frac{1}{4} (|V_{H1}| + |V_{H2}| + |V_{H3}| + |V_{H4}|) \quad (1)$$

霍尔系数：
$$R_H = \frac{V_H t}{IB} \quad (2)$$

式中： V_H 是霍尔电压，单位为伏特； t 是样品厚度，单位为米；

I 是通过样品的电流，单位为安培；

B 是磁通密度，单位为韦伯/米²；

霍尔系数的单位是：米³/库仑

对于单一载流子导电的情况：

载流子浓度为：
$$n = \frac{10^{19}}{1.6R_H} \text{ (米}^{-3}\text{)} \quad (3)$$

2 电阻率：

标准样品的电阻率：

$$\rho = \frac{t w V_\sigma}{IL} \text{ (欧姆.米)} \quad (4)$$

其中： V_σ 为电导电压（正反向电流后测得的平均值），单位为伏特； t 是样品厚度，单位为米； w 是样品宽度，单位为米； L 是样品电位引线 N 和 C 之间的距离，单位为米；而 I 是通过样品的电流，单位为安培。

对范德堡样品：

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\pi t}{2f \ln 2} (R_{mp.on} + R_{mn.op}) \\ &= \frac{\pi t}{4If \ln 2} (|V_{M1}| + |V_{M2}| + |V_{N1}| + |V_{N2}|) \end{aligned} \quad (5)$$

其中： I 为通过样品的电流（假设在测量过程中使用了同样的样品电流）， f 为形状因子。对于对称的样品引线分布， $f \approx 1$ 。

3 霍尔迁移率：

霍尔迁移率：
$$\mu = R_H / \rho \quad (6)$$

对于混合导电的情况，按照上式计算出来的结果无明确的物理意义。它们既不代表电子的迁移率，也不代表空穴的迁移率。

说明：还可以用此系统测量磁场，即在室温下调节恒流源电流使微伏表上显示的数字和已标定的磁场数字相一致时，样品杆和测量系统即可用作室温下的高

斯计。

六、实验注意事项

- (1) 检查仪器接线是否正常，仪器开机预热。
- (2) 湿手不能触及过冷表面、液氮漏斗，防止皮肤冻粘在深冷表面上，造成严重冻伤！灌液氮时应带棉手套。
- (3) 实验完毕，务必拧松、提起中心杆，防止热膨胀胀坏恒温器。

七、实验思考题

- 1、什么叫做霍尔效应?为什么此效应在半导体中特别显著?
- 2、怎样判定载流子电荷的正负?
- 3、如何测定霍尔灵敏度?
- 4、影响实验结果准确性的因素有哪些? 如何改进，谈谈你的实验体会和建议?

实验八 球形纳米银的制备与表征

一、实验目的

- 1、了解多元醇还原法制备金属纳米粒子的基本原理；
- 2、了解纳米粒子的基本性质；
- 3、了解紫外可见分光光度计在贵金属纳米粒子表征中的应用。

二、实验原理

2.1 纳米银的应用与制备方法

纳米材料是指微观结构至少在一维方向上受纳米尺度（1~100nm）调制的各种固态材料，其晶粒或颗粒尺寸在1~100nm数量级。纳米材料主要由纳米晶粒和晶粒界面两部分组成，其晶粒中除原子的长程有序排列外还存在大量的无序界面成分，界面原子占了极大的比例，且原子排列互不相同，界面周围的晶格原子结构也互不相关，由此使得纳米材料处于介于晶态与非晶态之间的一种新的结构状态。此外，由于纳米晶粒中的原子排列已不能按无限长程有序来看待，使得通常大晶体材料中表现出的连续能带产生分裂而成为接近分子轨道的能级。高浓度界面原子及原子的特殊能级结构，导致纳米材料的力学性能、磁性、介电性能、超导性能、乃至光学性能发生改变，使其具有不同于常规材料和单个分子的性质如表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等。

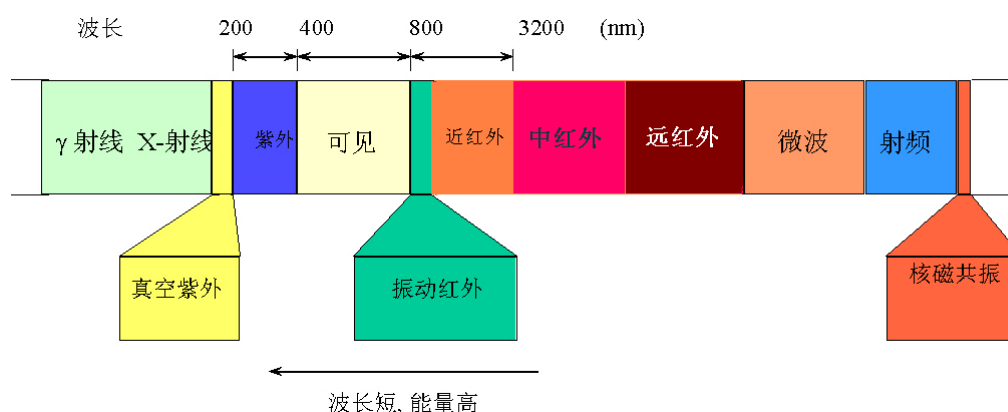
由于量子尺寸效应，纳米银具有独特的非线性光学效应。这种非线性光学效应取决于纳米银晶粒的尺寸和形状。其中，UV-Vis吸收光谱是纳米银的一个重要特性。利用UV-Vis吸收光谱可以很好的研究银纳米晶粒的形成和生长。然而，银纳米粒子的形貌、粒径和它们所处的化学物理环境会对UV-Vis吸收光谱的共振峰的位置和共振峰的数目产生明显影响,其主要与银粒子表面的等离子共振或带间跃迁有关。所谓表面等离子共振（Surface Plasmon Resonance, SPR），就是在光照的条件下，随着光线的改变，变化的电场驱动金属表面的电子发生同相谐振。在共振的环境下，同相谐振能有效地对光进行散射和吸收，使得金属发出不同的颜色。受电子振动的启发，在光的激发下，金属表面的电荷也会发生极化。与块状金属不同的是，受激发的电荷并不能传播，而是被限制和集中在金属

的表面，这就是局部表面等离子共振（Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR）。据报道，不同的金属颗粒有着不同的局部表面等离子共振特性，主要归纳于以下三个方面：1) 共振峰的数目取决于颗粒表面电场密度以多少种方式被极化；2) 调整颗粒的棱边的尖锐程度和形状的多样性，能够改变局部表面等离子共振的峰位，对比相同尺寸的纳米银颗粒和纳米银立方块，最大吸收峰发生了红移；3) 局部表面等离子共振的强度受制于颗粒形貌的对称性。

近年来，纳米银的应用日益广泛，纳米银的制备方法和合成技术也得到了极大的发展。纳米银的制备方法按反应条件可分为化学还原法（在水性或非水性溶剂中银离子的化学还原）、微乳液法、模板法、电化学法、光诱导或光催化还原法、微波辅助或超声辅助法、辐射还原法等。

2.2 紫外可见分光光度计原理

光是一种电磁波



紫外可见分光光度法

紫外可见分光光度法是利用物质分子对紫外可见光谱区的辐射的吸收来进行分析的一种仪器分析方法。这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁，它广泛用于无机和有机物质的定性和定量分析。

朗伯一比耳定律(Lambert—Beer)是光吸收的基本定律，俗称光吸收定律，是分光光度法定量分析的依据和基础。当入射光波长一定时，溶液的吸光度A是吸光物质的浓度C及吸收介质厚度I(吸收光程)的函数。其常用表达式为：

$$A=E \times I \times C \quad (\text{式中, } C \text{ 为系数})$$

紫外可见分光光度计

紫外可见分光光度计是基于紫外可见分光光度法的原理操作的常规分析仪

器。根据光路设计不同，紫外可见分光光度计可分为单光束分光光度计、双光束分光光度计和双波长分光光度计。各种型号的紫外可见分光光度计，就其基本结构来说，都是由5个基本部分组成，即光源、单色器、吸收池、检测器及信号指示系统。

三、实验仪器及设备

XO-SM50m 超声波微波紫外组合反应系统、低温冷却水循环系统、UV-670 紫外可见光分光光度计、电子天平、离心机、多口烧瓶、移液枪、移液管、量筒、烧杯等玻璃器皿。

实验主要原料：硝酸银、氯化钠、硫化钠、乙二醇、吡咯烷酮（简称 PVP）

四、实验内容与步骤

称取 0.68g PVP 溶解于 40mL 乙二醇溶液中，用磁力搅拌器搅拌至澄清，记为溶液 A，待用。

称取 0.34g AgNO_3 溶解于 40mL 乙二醇溶液中，用磁力搅拌器搅拌溶解至澄清，记为溶液 B，待用。

配制 250 $\mu\text{mol/L}$ 的氯化钠溶液，待用。

配制 250 $\mu\text{mol/L}$ 的硫化钠溶液，待用。

4.1 利用多元醇法与微波相结合制备球形纳米银

用移液管移取 10ml 溶液 A 放入烧杯中，在磁力搅拌条件下，边搅拌边用移液管加入 10ml 溶液 B，控制滴加时间，搅拌均匀后移至组合反应器中，设置温度 160 度，时间 6min，控制加热功率为 300W。

反应完后取出，冷却到室温，观察所得溶液颜色。将内容物转移至离心试管中，加入由少量乙醇、超纯水组成的洗涤液中，进行超声分散 10min，使得产物均匀分散在洗涤液中。分散后放入离心机，以 3000r/min 离心 5min，之后将离心管中的上层清液倒掉；继续加入洗涤液，重复离心洗涤 3 次，得到产物。

紫外-可见光谱图：将产物充分清洗后，取少量产物分散于无水乙醇中，置于石英比色皿，进行 250-800nm 波长范围的扫描，观察特征吸收峰判断纳米银产量。

4.2 利用多元醇法和微波结合制备纳米银立方块

用移液管移取 10ml 溶液 A 放入烧杯中，并用移液枪移取 40ulNa₂S 加入溶液 A 中，在磁力搅拌条件下，移液管移取 10ml 溶液 B，滴加时间控制在 1 min 左右。搅拌均匀后移至组合反应器中，设置第一段温度 180 度，时间 5min。

反应完后取出，观察溶液颜色，待其冷却。在石英比色皿中用紫外可见分光光度计检测。选择合适的波长范围，观察吸收光谱的峰值。

4.3 利用多元醇法制备纳米银纳米银线

用移液管移取 10ml 溶液 A 放入烧杯中，并用移液枪移取 40ulNaCl 加入溶液 A 中，在磁力搅拌条件下，移液管移取 10ml 溶液 B，滴加时间控制在 1 min 左右。搅拌均匀后移至组合反应器中，设置第一段温度 150 度，时间 5min，第二段温度 180 度，t=3min。

反应完后取出，观察溶液颜色，待其冷却。在石英比色皿中用紫外可见分光光度计检测。选择合适的波长范围，观察吸收光谱的峰值。

4.3 紫外可见吸收光谱观察

将 4.1, 4.2 制备的纳米银产物用无水乙醇分散，然后在石英比色皿中用紫外可见分光光度计检测。以波长为横坐标，吸光度为纵坐标，改变条件多次测量，用点线图将多个曲线累加在一个谱图中。利用紫外可见光光谱比较制得粒子的吸收光谱谱图中吸收峰形状、个数、对称性等，推测纳米银颗粒可能的形状。

五、思考题

1. 不同粒径与形貌的纳米银的紫外、可见光光谱有什么不同？
2. Na₂S在制备纳米银块实验中的作用是什么？