

2021-02-28

Combined Applications of Photocurrent Spectroscopy, Photoluminescence Spectroscopy and UV-Vis Spectroscopy for Nano-Semiconductor Based Photoelectric Devices

Si-Da Bian

Jian-Zhang Zhou

Department of Chemistry, College of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; jzzhou@xmu.edu.cn

Zhong-Hua Lin

Recommended Citation

Si-Da Bian, Jian-Zhang Zhou, Zhong-Hua Lin. Combined Applications of Photocurrent Spectroscopy, Photoluminescence Spectroscopy and UV-Vis Spectroscopy for Nano-Semiconductor Based Photoelectric Devices[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(1): 45-55.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200728

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss1/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

光电流谱、光致发光光谱和紫外可见吸收光谱在 纳米半导体光电器件研究中的联用

卞斯达, 周剑章*, 林仲华

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 在纳米半导体中由于纳米效应(如量子尺寸效应),其电子结构与块体半导体有所不同。进一步地,当纳米半导体与基底和其他组分结合制成器件后,其性质又受到基底或其他组分的影响,这两点导致了基于纳米半导体的光电器件的性能以及相应表征方法也大不相同。将光电流谱、光致发光光谱和紫外可见吸收光谱三种技术有机地结合起来,可以更好地表征纳米半导体的电子性质和光电性能。本文根据纳米半导体材料与电极的电子性质特点及其测量,结合本课题组前期工作,举例介绍三种谱学方法相结合应用于探究光伏电池和电致发光器件的纳米半导体材料的性能,以及纳米半导体材料表面态的表征。

关键词: 光电流谱;光致发光光谱;紫外可见吸收光谱;纳米半导体

1 引言

光电流谱(photo-current spectroscopy, 又称光电流作用谱, photocurrent action spectroscopy)、光致发光光谱(photoluminescence spectroscopy, 常简称 PL 谱)和紫外可见吸收光谱(UV-vis adsorption spectroscopy)是三种在研究半导体的电子结构、光电性能时的常用技术。光电流谱反映的是半导体在光子激发下光生载流子流量对光子能量的分布, 常用来研究半导体电极光吸收后产生的非定域态载流子的行为及电极或膜电子结构等(文中所指的光电流谱技术包含了在一定波长激发下的光电流-电位关系曲线和暂态光电流响应曲线的测定)^[1-2]。光致发光光谱是无损灵敏检测物质的基本电子信息以及评估半导体表面信息的重要方法,反映光子激发下电子从激发态返回基态,发射光子流量的能量分布。对半导体而言,光致发光光谱为光生电子-空穴复合所发射光子流量的能力分布,光致发光光谱常用来研究半导体电极或膜的表

面态复合^[3-4]。而紫外可见光谱则是光子激发下电子跃迁产生吸收对光子能量的分布,常用来研究金属和半导体材料及电极的电子结构^[5-6]。我们课题组长期以来在不同纳米结构半导体的制备、纳米半导体材料和器件光电性能表征方面开展了一系列研究,在这三种谱学方法的运用方面有一定的基础,有必要对这三种谱学方法在纳米半导体光电性能研究中的综合运用进行介绍。

2 纳米半导体电子结构的特点

2.1 纳米半导体与块体半导体在电子结构上的不同点

纳米半导体的电子结构与其尺寸紧密相关。随着半导体尺寸的下降,半导体费米能级附近的电子能级由连续能级逐渐变为分散能级,能带量子化。当纳米半导体的尺寸小于第一激子的玻尔(Bohr)半径时,将产生显著的量子约束尺寸效应^[7]。其中大量表面原子、电子的存在所引起的表

引用格式: Bian S D, Zhou J Z, Lin Z H. Combined applications of photocurrent spectroscopy, photoluminescence spectroscopy and UV-vis spectroscopy for nano-semiconductor based photoelectric devices. *J. Electrochem.*, 2021, 27(1): 45-55.

面效应,对纳米材料的光学特性有很大影响,甚至使纳米粒子具有同质块体材料所不具备的光学特性。之所以用激子作为纳米半导体尺寸量子约束的判据是因为激子的能量稍低带隙能 E_g , 且激子受空间约束时,载流子(电子、空穴)也受空间约束。根据 Brus 提出的半径为 R 的球形纳米半导体带隙能公式,如公式^[8]:

$$E_g(R) = E_g(R=\infty) + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R}$$

式中,右边第一项为块体半导体的带隙能;右边第二项 $\left(\frac{\hbar^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \right)$, 是电子-空穴空间受限动能,它引起 $E_g(R)$ 的蓝移;右边第三项 $\left(\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \right)$, 为纳米球中电子与空穴的库仑吸引能,它引起带隙能 $E_g(R)$ 的红移。一般情况下,第二项大于第三项,注意该式忽略表面极化能的贡献。因此,通常情况下,量子约束尺寸效应使纳米半导体电极导带电位变得更负,而价带电位变得更正,带隙变宽,即 E_g 发生蓝移。

必须指出的是,当半导体纳米粒子沉积到基底上制得半导体电极时,其形貌可能发生较大的变化,有可能重新密集堆积构成块体材料,不再体现出尺寸效应,也可能构成介孔结构,其光学性质不同于块体材料,但也跟分散分布于溶液中的纳米粒子有所不同。

2.2 如何运用三种技术测定纳米半导体材料的电子结构参数

2.2.1 带隙能(禁带宽度) E_g 的测定

半导体带隙 E_g 的测定最常用紫外可见吸收光谱技术。根据吸收光谱上基本吸收带边位置开始吸收会急剧升高的特点,可由起始位置对应的波长(onset wavelength)来推算带隙能。在实践中,更多的是采用 Tauc 提出的方法处理吸收光谱,来推算带隙能,并推断半导体带间跃迁的类型是直接跃迁还是间接跃迁^[9]。Tauc 方程为 $\alpha = A(h\nu - E_g)^n/h\nu$, 当指数 n 为 1/2 时对应的是直接跃迁, n 为 2 时为间接跃迁。当 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线成线性,可从线性段截距得到 E_g ,并推知该半导体为直接带隙;当 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线成线性,可从线性段截距得到 E_g ,并推知该半导体为间接带隙或无定形。

对于化学法合成的纳米半导体胶体溶液或沉

积在透明基底上的半导体薄膜,可以通过透射光谱法测定吸收光谱。而对于一些粉末样品或已经沉积到不透明基底上的纳米半导体,可采用漫反射光谱的方式得到其等效吸收谱。Kubelka-Munk 公式: $F(R) = [1-R]^2/2R$, 其中 R 为测得的相对反射率, $F(R)$ 即等效于吸收系数^[10]。

对于有明显光电流的半导体电极,可以通过测定光电流谱来得到吸收谱,具体有两种做法。首先,可根据稳态光电流的 Gärtner 方程^[11] $i_{ph} = qI_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1+\alpha L} \right]$, 控制不同电极电位下(已知平带电位)测定单波长下的稳态光电流,令 $\phi = \frac{i_{ph}}{qI_0}$ 根据 $-\ln(1-\phi) = \ln(1+\alpha L) + \alpha(2\epsilon\epsilon_0/qN_D)(1/2)(\phi - \phi_{fb})^{1/2}$, 做 $-\ln(1-\phi) - (\phi - \phi_{fb})^{1/2}$ 曲线,由线性段的斜率和截距可得到该波长下半导体电极的吸收系数和准中性层厚度。

其二,对于一些纳米半导体薄膜电极,若少数载流子扩散长度 $L \ll 1/\alpha$ (半导体光穿透深度 $1/\alpha$ 多在 100 ~ 1000 nm), L 一般为几十纳米, $W \ll 1/\alpha$ (半导体空间电荷层厚度 W 多在 5 ~ 200 nm), 此时稳态光电流的 Gärtner 方程可简化为 $\phi = \alpha W$, 即光电流谱($\phi - \lambda$)可等效于吸收光谱($\alpha - \lambda$)。另外,当半导体薄膜厚度很薄,小于光穿透深度和空间电荷层厚度,光电流谱也等同于吸收光谱,此时的 $-\phi$ 数值约等于吸收系数乘以空间电荷层厚度。可以根据光电流谱起峰的启动位置来判断其 E_g 的大小。为了更好地评估光电转换效率,在太阳能电池研

究中,往往都要根据 $IPCE = \frac{I_{sc}(A)}{P(W)} \times \frac{1240}{\lambda(nm)} \times 100\%$

一式将测量的光电流转化为入射光光电转化效率(incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE)。IPCE 与入射波长的关系曲线称为 IPCE 谱,也是光电流谱的一种表现形式。

2.2.2 量子约束尺寸效应的测定

半导体材料的量子尺寸效应的测定最早是 Canham 在研究多孔硅材料时采用光致发光光谱实现的,多孔硅的可见光发光是量子尺寸(约束)效应的证明^[12]。也就是说可利用光致发光光谱中谱峰位置的移动来测定量子尺寸效应。在实际体系中,研究者也常通过测定紫外可见吸收光谱,根据吸收带边或者激子吸附峰的蓝移来判断量子尺寸

效应。

3 三种谱结合研究纳米半导体电子结构和光电性能的应用例子

3.1 用于光伏电池的纳米半导体电极材料的表征

第一个例子是我们课题组采用了无模板法电沉积制备 CdSe 纳米线电极材料,并成功用于光伏电池^[13]。太阳能电池光电转换过程中光生电子-空穴对(激子)的产生以及电子和空穴的有效分离是两个关键步骤。而激子的产生首先决定于光的吸收及纳米半导体的光学性能,电子和空穴的分离则决定于纳米半导体的界面电荷(主要是电子)转移性能。为提高光生电荷的传输效率、减少反向复合,可以利用纳米线/棒/管阵列一维有序结构构建一种高空间取向的半导体光阳极^[14-16]。II-VI 族半导体尤其是 CdSe、CdTe 具有合适的禁带宽度和较大的光吸收系数,是一类优良的光吸收材料。图 1(A)为制备电沉积法(ECD)、溶液-液-固(SLS)方法制备

的 CdSe 纳米线以及在较低温度下电沉积制备的 CdSe 纳米粒子作为光吸收层的固态光伏电池光电流密度-电压关系曲线,由图可知 ECD 方法制备的 CdSe 纳米线为光吸收层的光伏电池可达到较为理想的填充因子和较大的短路光电流。根据 IPCE 谱图(图 1B)可知,以 ECD 方法制备的 CdSe 纳米线为光吸收层的电池在 300 ~ 700 nm 的宽广的紫外-可见区都有最好的光电转换效率,SLS 方法制备的 CdSe 纳米线其次,CdSe 纳米粒子的光电转换效率则最低,在 300 ~ 450 nm 下的 IPCE 值仅有以 ECD 合成的 CdSe 纳米线为光吸收层的电池的一半。为了探究光电转换效率提高的原因,首先观察三种材料的紫外-可见吸收光谱(图 1C)。吸收光谱可大致分为 2 个区间:在 300 ~ 400 nm 区间,吸收效率从 SLS 制备的 CdSe 纳米线、CdSe 纳米粒子到 ECD 制备的 CdSe 纳米线依次增大,这与 IPCE 谱的高低排序并不一致。在 450 ~ 800 nm 区间,三种材料的吸收性质差别不大,CdSe 纳米粒子层的

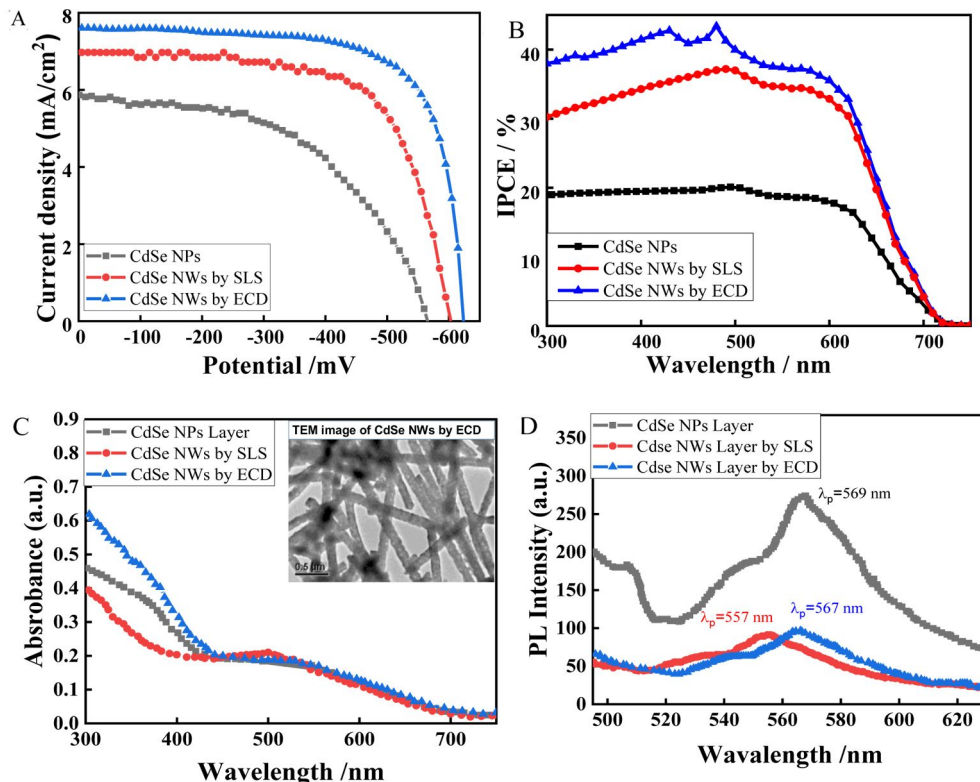


图 1 以 ECD、SLS 合成的 CdSe 纳米线以及 CdSe 纳米粒子组装的光伏电池的(A)光电流密度-电压谱图;(B) IPCE 谱;(C) 紫外可见吸收光谱;(D) 光致发光光谱(激发光波长:325 nm),光伏电池的有效面积为 1 cm^2 ^[13]。(网络版彩图)

Figure 1 (A) Current density-voltage ($J-V$) spectra; (B) IPCE spectra; (C) UV-vis absorption spectra; (D) photoluminescence spectra (excited wavelength at 325 nm) for photovoltaic cells based on CdSe nanowires by ECD, SLS and CdSe nanoparticles, the active area is 1 cm^2 ^[13]. (color on line)

起始吸收波长约为 712 nm, 对应的吸收光子能量为 1.74 eV, 表现为块体的吸收性质。而 ECD 制备的 CdSe 纳米线由于直径比较大, 吸收蓝移不明显, 起始吸收为 708 nm。SLS 方法制备的 CdSe 纳米线起始吸收为 701 nm, 蓝移了约 10 nm。在 300 ~ 400 nm 的光谱区域, ECD 合成的 CdSe 纳米线表现出较强的吸收, 这可能是由于其较大的尺寸所引起的散射, 增加了光子在样品表面的光程而使其近紫外吸收增强, 因此以 ECD 制备的 CdSe 纳米线为光吸收层的电池 IPCE 谱在 300 ~ 450 nm 的近紫外区有比另外两种方法制备的 CdSe 光吸收层电池更好的光电转换。对于 CdSe 纳米粒子, 虽然其光吸收性能并不差, 但是由纳米粒子紧密堆积形成的膜层, 粒子晶界间存在着大量的复合位点, 光电转换效率反而比 SLS 制备的纳米线更低。为了进一步验证上述分析, 测定了三种样品的光致发光光谱, 如图 1(D) 所示。相比起 CdSe 纳米粒子, 其他两种方法制备的 CdSe 纳米线其特征荧光峰强度要弱许多, 可知 CdSe 纳米粒子存在较多的辐射跃迁复合, 降低了其光电转换效率。由于尺寸较大, ECD 方法制备的 CdSe 纳米线荧光峰也基本不发生蓝移, SLS 方法制备的 CdSe 纳米线荧光峰分别蓝移了约 10 nm 和 30 nm, 这与吸收光谱的结果也是一致的。此外, ECD 制备的 CdSe 纳米线相对于 SLS 制备的具有更好的晶型结构, 光生电荷转移到电极基底复合损失较少, 这可能是其在可见光区具有更大光电流的主要原因。上述结果表明, 在表征纳米半导体材料时, 需要同时采用吸收光谱、荧光发光光谱和光电流谱法来表征材料的光学和光电性能, 有利于全面分析提高或制约光电转换效率的主要因素, 便于指导进一步的材料合成。

利用半导体量子点代替传统染料用于提高基于 ZnO 的敏化光伏电池的问题和提高其光电转换效率具有较大的意义。半导体量子点作为敏化剂有许多优点, 其中 II-VI 族直接带隙的窄禁带的量子点例如 CdS, 由于其独特的光电性能、大的消光系数、好的稳定性和显著的量子尺寸效应被较多地应用在提高纳米半导体的光电性能的研究中^[17-20]。我们课题组利用化学浴和连续离子层吸附反应法制备了 CdS 量子点和纳米颗粒敏化的 ZnO 纳米棒阵列电极, 并探究光电化学性质^[21]。图 2(A) 是单纯的 ZnO 纳米棒阵列电极、单纯的 CdS 量子点电

极和不同 CdS 沉积次数所得 CdS 量子点 /ZnO 纳米棒阵列复合电极的光电流密度-电压关系曲线, 由图可见, 单纯的 ZnO 纳米棒阵列仅在紫外光部分有响应, 同时单纯 CdS 量子点在可见光区的响应也较小, 都表现出较差的光电性能, 饱和光电流分别为 $0.07 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而样品分别经过多次(5、10、15)连续离子层吸附反应浸泡循环后, CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒阵列电极的饱和光电流变大, 其中 15 次循环的饱和光电流达到 $1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。进一步通过 IPCE 谱(图 2B) 也可获知, CdS QDs/ZnO NRs 复合电极在 380 nm 处的 IPCE 相较于单纯 ZnO 纳米棒阵列和 CdS 量子点电极有所提高, 从 5 次浸泡循环制备样品的 IPCE 值为 18%, 增加到 15 次循环制备样品的 76%, 同时响应的范围也拓宽至 550 nm。

分析 CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒阵列电极光电响应增强的原因, 主要有以下几点: 首先从吸收光谱得知 CdS 量子点敏化后复合电极吸收的光谱更宽, 对光的吸收能力增大, 如图 2(C) 所示。从单纯的 ZnO 仅仅在小于 400 nm 的紫外光波段下吸收扩展到了可见光区域, 从而提高了对太阳光的利用率, 使 IPCE 增加。其次 CdS 量子点敏化后, 由于 ZnO 纳米棒阵列具有很大的接触面, CdS 量子点可充分与之紧密接触, 形成大的界面, 有利于光生载流子的分离, 从而使光电流增大。为了进一步证明光电响应增强的原因, 对其测量 320 nm 波长的光激发下, 不同浸泡次数的 CdS 量子点敏化的 ZnO 纳米棒阵列复合电极的光致发光光谱。由图 2(D) 可见, 单纯 ZnO 纳米棒阵列电极在 380 nm 和 538 nm 处的荧光很强, 分别归属于 ZnO 纳米棒的激子表面态或者缺陷发光^[22]。单纯 CdS 量子点的荧光包括两个谱带, 主要包含强的发光谱带(400 ~ 500 nm) 和较弱的发光谱带(510 ~ 600 nm), 其分别归属于 CdS 的带边发光和表面缺陷发光^[23]。随着 CdS 量子点在 ZnO 纳米棒表面沉积次数增加, 荧光信号逐渐减弱。在 380 nm 处 ZnO 激子复合的荧光减弱可以归结为 CdS 量子点层对激发光能量的吸收和荧光共振能量转移所引起。另外, 在 538 nm 处 ZnO 纳米棒表面态或缺陷的发光信号衰减也较大, 同时 CdS 量子点的带边荧光和表面缺陷荧光也减弱了很多, 这说明 CdS 量子点生长在 ZnO 纳米棒的周围后, 两者间形成的界面中表面态大大减少, 减少光生电子和空穴的复合, 使光

电流增大。通过发光光谱和吸收光谱进一步证明光电流显著增大的原因。

3.2 用于电致发光器件的纳米半导体材料的表征

近年来,一维纳米 ZnO 复合材料在光电器件中的研究和应用已经引起了人们很大的关注^[24]。其中主要应用于光伏电池和发光二极管^[25-26]。我们课题组开展了关于 ZnO 纳米管和 ZnO 纳米棒的电化学制备和发光二极管的构建研究^[27]。对比两种形貌的 ZnO 组装的发光二极管的电致发光光谱如图 3(A)所示,发现在 20 V 下利用 ZnO 纳米管制备的发光二极管相较于 ZnO 纳米棒的在 400 nm 附近的激子发光和 450 ~ 600 nm 范围内的可见发光的发光谱带信号增强,且两个发光波段间没有了明显的界限,450 ~ 600 nm 范围内的可见发光信号强度提高了近 100 倍。为了探究电致发光增强的内

在机制,测量制备的 ZnO 纳米管和纳米棒的吸收光谱,如图 3(B)所示。制备的 ZnO 纳米管和纳米棒的吸收都在低于 400 nm,其中 ZnO 纳米棒的 onset 波长在 390 nm、ZnO 纳米管的 onset 波长在 330 nm。在 ZnO 纳米棒中于 350 nm 观测到了自由激子的吸收峰,表明制备的 ZnO 薄膜具有较高的质量。而 ZnO 纳米管中的自由激子的吸收峰消失,是由于 ZnO 纳米管的晶体结构变差,缺陷增多所造成的^[28]。进一步测定 ZnO 纳米棒和纳米管的光致发光光谱(图 3C),可以观测到 ZnO 纳米棒和纳米管的荧光谱带主要有两个波段,分别是 400 nm 处的激子发光和 500 ~ 600 nm 处的宽的可见发光。ZnO 纳米管和 ZnO 纳米棒相比,ZnO 纳米管的激子发光强度大大减少,谱峰也由原来的较尖锐的峰变成小宽峰,而由缺陷跃迁而引起的可见发光强度却明显提高,谱带也有所拓宽^[29]。光致发光

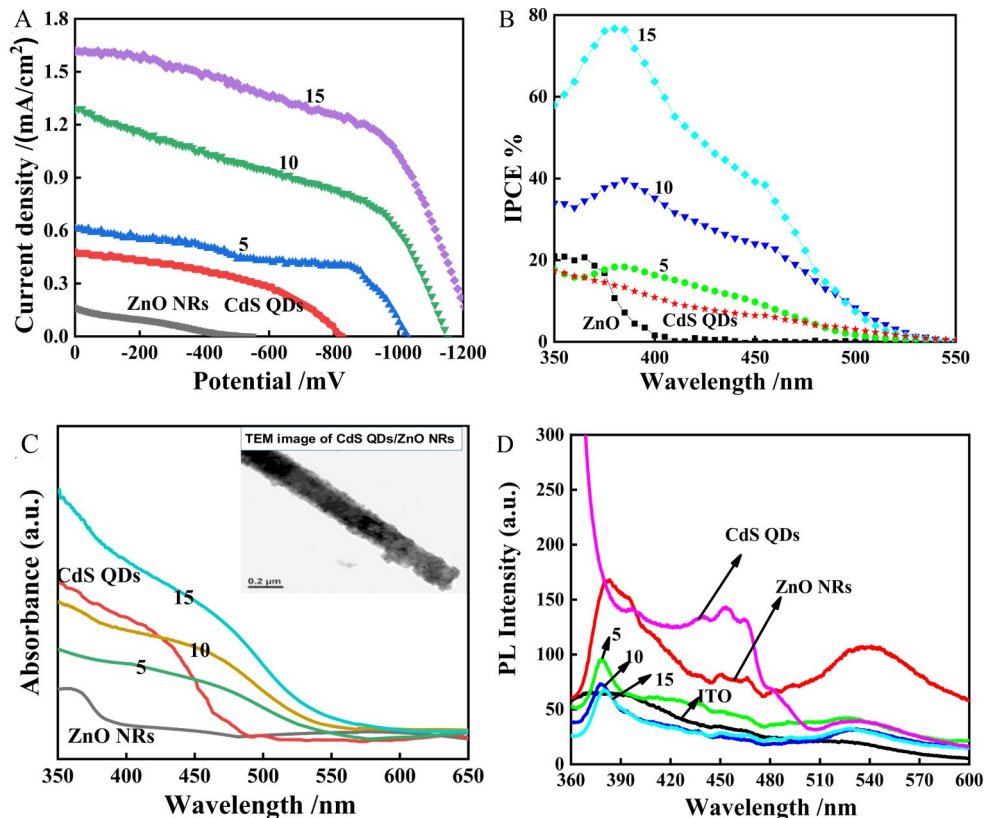


图 2 单纯 CdS 量子点电极和单纯 ZnO 纳米棒阵列电极及不同 CdS 沉积次数下得到的 CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒薄膜复合电极的(A)光电流密度-电压谱图;(B) IPCE 谱;(C) 紫外可见吸收光谱图;(D) 光致发光光谱图(激发波长 320 nm),电极有效面积:0.1 cm^{2[21]}。(网络版彩图)

Figure 2 (A) Current density-voltage (J - V) spectra; (B) IPCE spectra; (C) UV-vis absorption spectra; (D) Photoluminescence spectra (excited wavelength at 320 nm) of the CdS quantum dots electrode and ZnO nanorods array film before and after different deposition cycles of CdS quantum dots composite electrodes, the active area is 0.1 cm^{2[21]}. (color on line)

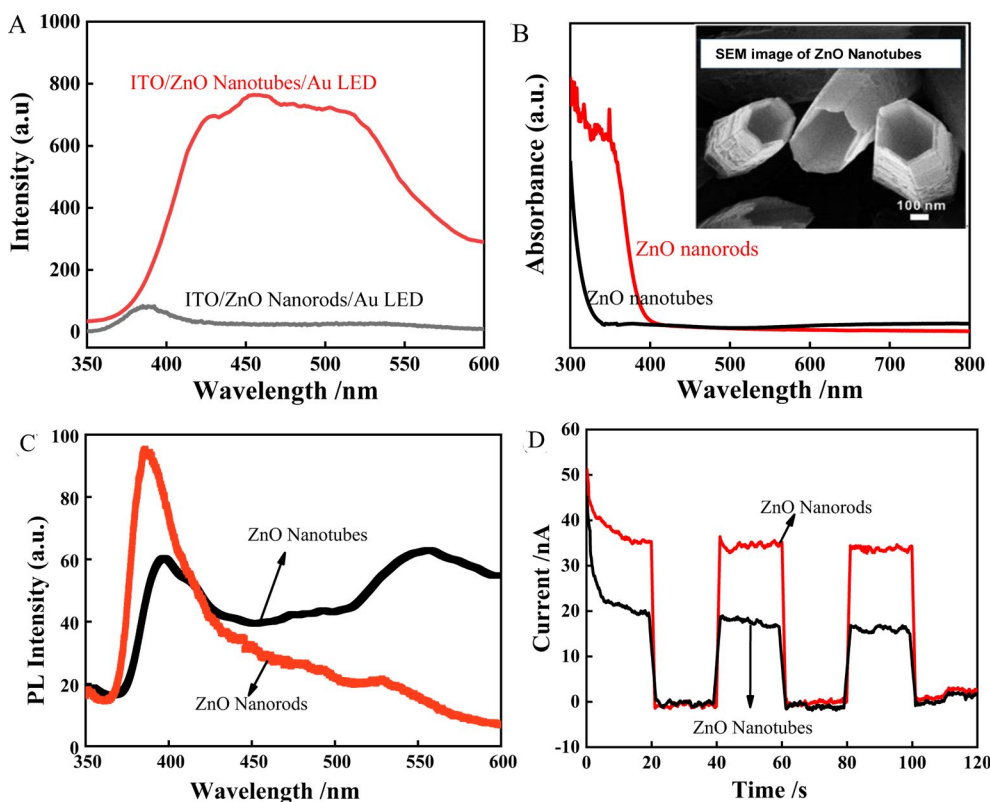


图 3 ZnO 纳米管和 ZnO 纳米棒(A)组装的二极管在 25 V 下的电致发光光谱图;(B) 紫外可见吸收光谱;(C)光致发光光谱(激发光波长为 320 nm);(D) 在 340 nm 光下的光电流响应,施加电位:0.2 V (vs. SCE)^[27]。(网络版彩图)

Figure 3 (A) Electroluminescence spectra of the assembled diode at 25 V; (B) UV-Vis absorption spectra; (C) photoluminescence spectra (excited wavelength at 320 nm); (D) photocurrent responses irradiated with 340 nm light under a potential of 0.2 V (vs. SCE) for ZnO nanotubes and ZnO nanorods^[27]. (color on line)

光谱的结果也进一步印证了上述吸收光谱的推论,说明 ZnO 纳米管不是完美的单晶,而是存在着大量的缺陷^[30]。

为了进一步证明 ZnO 纳米管中存在大量的缺陷,我们测量了 ZnO 纳米管和 ZnO 纳米棒的暂态光电流响应(图 3D)。与 ZnO 纳米棒产生的光电流相比,ZnO 纳米管的光电流明显变小。这表明得到的 ZnO 纳米管的缺陷显著增加,这些缺陷捕捉光生载流子,复合大大增加,最终导致光电流的降低。暂态光电流响应的结果与光致发光光谱的相一致,由此可以推论,ZnO 纳米棒在刻蚀成纳米管的过程中,产生了许多体相缺陷和表面态,且这些缺陷能级分布较宽,在较高的正向偏压下,更多的有效辐射的复合中心被激发,使得 ZnO 纳米管发光二极管的电致发光光谱带变宽,更有利于发射白光。

我们利用 p 型 CuSCN 的空穴传输特性与 n 型的 ZnO 纳米棒相结合,进行构建 p-n 型的异质结发光二极管的研究^[31]。首先对比 ITO/ZnO//Au LED 以

及 ITO/ZnO/CuSCN/Au LED 在 20 V 下的电致发光光谱,如图 4(A)所示。可以看到,以 ZnO 纳米棒/CuSCN 复合膜组装的发光二极管的电致发光光谱带覆盖了从 350 nm 到 600 nm 的波段,主要是由 400 nm 附近弱的紫外峰和 530 nm 附近强的可见发光构成,但是两个发光谱带间没有明显的界限,且在 530 nm 处的发光强度约为以 ZnO 纳米棒组装的发光二极管的 4 倍。为了探究可见发光增强的机制,对比了 ZnO 纳米膜、纯 CuSCN 纳米膜以及 ZnO 纳米棒/CuSCN 复合膜的吸收光谱。由图 4(B)可以看出,ZnO 纳米棒/CuSCN 复合膜在 350 nm 附近吸收可归属为复合膜中 ZnO 纳米棒的吸收,而整个复合膜的吸收光谱包含了 ZnO 纳米棒和 CuSCN 的吸收。相对于纯的 ZnO 纳米膜,复合膜在紫外光区吸收有所减少,但可见光区吸收显著增加了。图 4(C)对比了 ZnO 纳米棒和 ZnO 纳米棒/CuSCN 复合膜的光致发光光谱图,可见复合膜在 380 nm 处的 ZnO 激子发

光减弱,峰形变宽,而在可见光的发光区域有所拓宽,在 420 ~ 600 nm 范围内都有荧光信号,强度较单纯的 ZnO 纳米棒的发光显著增强。综合吸收光谱和发光光谱的结果,可推测,当 CuSCN 电沉积在 ZnO 纳米棒的表面时,增加了 ZnO 纳米棒的表面态的组分。

图4(D)是 ZnO 纳米棒以及 ZnO 纳米棒/CuSCN 复合膜在 340 nm 波长光照下,控电位 0 V (vs. SCE)的暂态光电流响应。从图中可以看出,ZnO 纳米棒在电沉积了一层 CuSCN 膜后,阳极光电流强度略变小。但相比 ZnO 纳米棒的暂态光电流,ZnO 纳米棒/CuSCN 复合膜在光照时还出现了尖锐的前后尖峰,表明 ZnO 纳米棒与 CuSCN 膜复合之后,表面态有所增加,这一结果与 ZnO 纳米棒/CuSCN 复合膜的光致发光光谱图的结果也是相对应的。光电流谱、吸收光谱以及光致发光光谱的结合可以很好地说明 ZnO 和 CuSCN 复合形成

p-n 结的发光增强的本质。

3.3 纳米半导体材料表面态的表征

表面态对于半导体界面光生电荷的转移和复合过程有较大的影响^[32]。关于表面态的在光催化体系中的作用存在不同的论述和机制,有的研究表明表面态可有效捕捉载流子到界面上从而提高电荷分离效率^[33,34],但也有研究表明表面态的存在促进了激子的复合过程^[35,36]。光电转换过程中,半导体上光生载流子复合有辐射跃迁复合和非辐射跃迁复合两类。如果材料受光激发后回到基态,发生辐射跃迁复合,此时获得的荧光光谱信息可以用于分析材料的电子结构^[3]。而半导体表面态的增加有可能增加基于表面态的荧光发射,也可能增加了非辐射跃迁的复合的过程。

我们合成了 TiO₂ 纳米粒子以及 Ag-TiO₂ 复合体系,并通过三种谱学技术联用表征其光电性能并探究表面态的影响。TiO₂ 锐钛矿的禁带宽度约

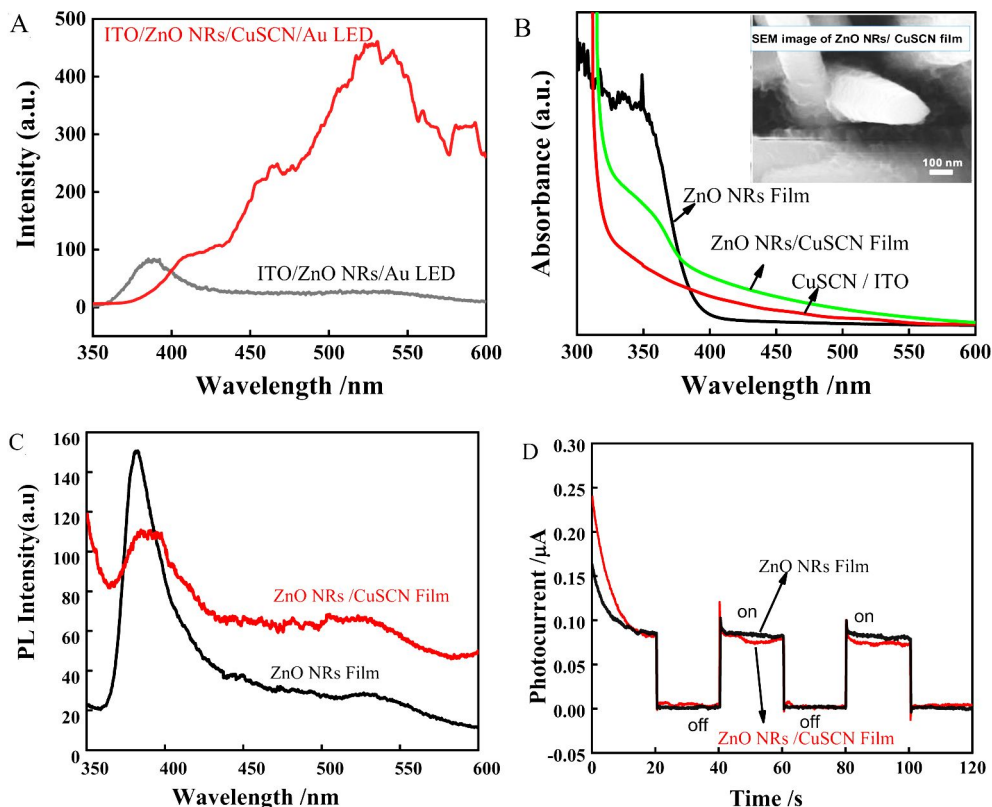


图 4 ZnO 纳米棒以及 ZnO 纳米棒/CuSCN 复合膜的(A)组装的二极管在 25 V 下的电致发光谱图;(B)紫外可见吸收光谱;(C)光致发光光谱(激发波长:340 nm);(D)在 340 nm 光下的光电流响应,施加电位:0 V (vs. SCE)^[31]。(网络版彩图)

Figure 4 (A) Electroluminescence spectra of the assembled diode at 25 V; (B) UV-Vis absorption spectra; (C) photoluminescence spectra (excitation wavelength at 320 nm); (D) Photocurrent responses irradiated with 340 nm UV light under a potential of 0 V (vs. SCE) for ZnO nanorods and ZnO nanorods/CuSCN film^[31]. (color on line)

为 3.2 eV, 主要光吸收在紫外光区域, 为了让 TiO_2 可以更好利用太阳能资源, 提高在可见光区域的吸收和电荷分离效率, 通常需要对 TiO_2 进行改性^[57]。将具有表面等离子共振 SPR 性质的纳米结构金属改性 TiO_2 是被较多研究的改性手段, 不仅可以有效提高了 TiO_2 光催化性能, 也可以更有效地实现等离子催化反应性能提高和调控等^[38-41]。我们以 TiCl_4 为前驱体合成了椭圆形的 TiO_2 纳米颗粒, 并进一步将 Ag 纳米颗粒负载在 TiO_2 纳米上, 通过图 5(A) 可知, TiO_2 纳米粒子的吸收在小于 400 nm 的紫外光区, 其中 onset 的波长在 385 nm 左右, 而修饰了 Ag 纳米粒子之后将 TiO_2 光吸收扩展到了可见光区域, 最大的吸收波长在 420 nm。为了表征复合以后的表面态情况, 测定了 TiO_2 和 Ag- TiO_2 复合体系的光致发光光谱(激发光波长 385 nm)。如图 5(B) 所示, 在 469 nm、490 nm 以及 605 nm 处观测到了属于 TiO_2 氧空位以及捕获光

电电子的表面态能级的荧光信号^[42]。相对比纯 TiO_2 , Ag- TiO_2 复合体系的光致发光明显猝灭。荧光信号猝灭的原因可能是氧空位缺陷处的自陷态激子 (self-trapped excitons) 与修饰的 Ag 相互作用后, 转变为自由激子的电子和空穴。荧光信号的猝灭表明在光生电子空穴可能更容易地分离, 进而提高光催化性能^[43,44]。单纯从荧光信号变化来分析, 复合后材料的表面态密度应该是减少, 但事实是这样的吗? 我们进一步开展了 TiO_2 纳米粒子和 Ag- TiO_2 复合膜电极在单波段光(带光和亚带光两种激发条件) 下的暂态光电流响应测试。在 385 ~ 390 nm 波段光下两个电极的稳态光电流强度较接近(如图 5C), 但在 Ag- TiO_2 复合膜电极上观测到了前后尖峰, 这表明 Ag 负载后在 TiO_2 上增加了表面态密度。图 5A 的吸收谱表明 380 nm 附近两种材料的吸收系数差不多, 且生成的稳态光电流强度也接近(图 5C), 说明两者的光生载流子复合

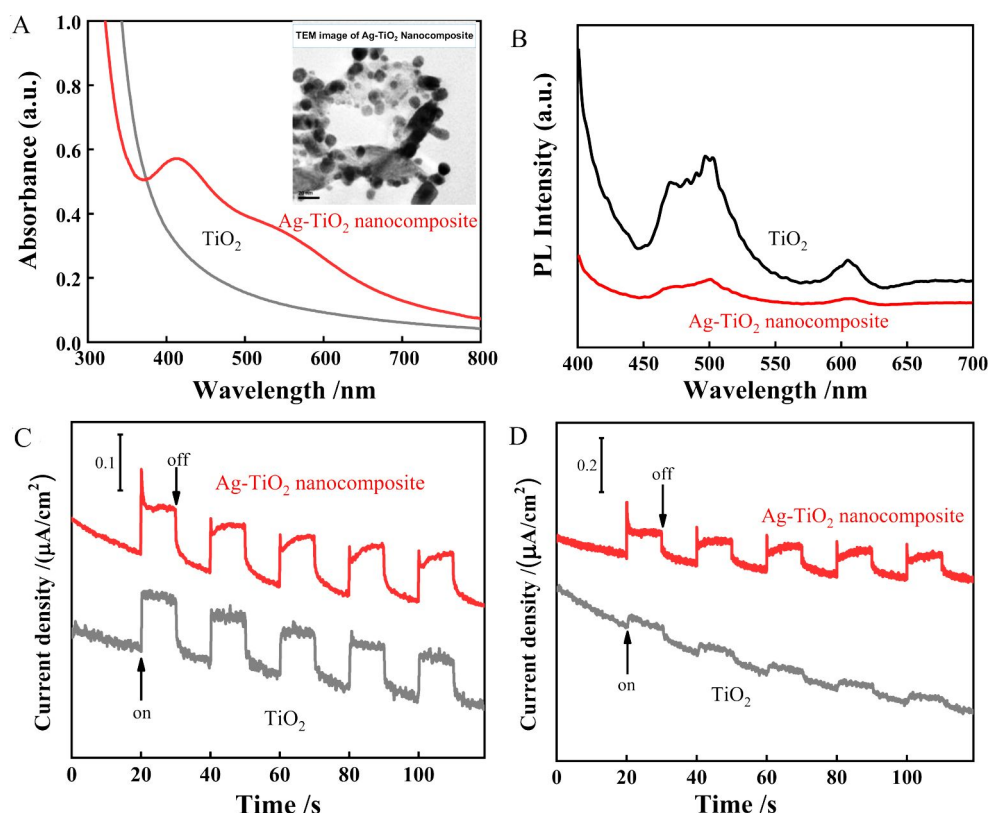


图 5 TiO_2 和 Ag- TiO_2 复合体系: (A) 紫外可见吸收光谱; (B) 光致发光光谱(激发波长: 385 nm); (C) 在 385 ~ 390 nm 光下的光电流响应, 施加电位: 0.3 V (vs. Ag/AgCl (sat. KCl)); (D) 460 ~ 470 nm 光下的光电流响应, 施加电位: 0.3 V (vs. Ag/AgCl (sat. KCl))。(网络版彩图)

Figure 5 (A) UV-Vis absorption spectra; (B) photoluminescence spectra (excitation wavelength at 385 nm); (C) photocurrent responses irradiated with 385 ~ 390 nm light under a potential of 0.3 V (vs. Ag/AgCl (sat. KCl)); (D) photocurrent responses irradiated with 460 ~ 470 nm light, under a potential of 0.3 V (vs. Ag/AgCl (sat. KCl)) for TiO_2 and Ag- TiO_2 nanocomposites. (color on line)

数量也应接近。结合上面的荧光光谱结果,Ag-TiO₂复合膜受光激发后的辐射跃迁减少,而非辐射跃迁增加。而在 460 ~ 470 nm 光下,此时 Ag-TiO₂复合体系有较强的吸收(归功于 Ag 的 SPR 效应),因此光电流强度明显大于 TiO₂ 纳米粒子上的响应(如图 5D)。而在 460 ~ 470 nm 激发光下,TiO₂ 纳米粒子电极上能观测到较弱的光电流,表明所制备的 TiO₂ 纳米粒子也具有一定的缺陷态或表面态密度。这说明在探究半导体电子结构以及改性之后的变化时,需要将光致发光光谱与光电流和紫外可见吸收光谱结合,才能获得更为完整和准确的信息。另外值得一提的是,亚带光激发的暂态光电流响应是研究纳米半导体表面态的一个常为人所忽略的有效手段。

4 总结与展望

综上所述,作者通过五个具体研究实例展示了如何将光电流谱、光致发光光谱和紫外可见吸收光谱三种谱学方法联用,用于光伏电池和电致发光器件的半导体材料光电性能的系统表征。紫外可见吸收光谱研究的是光电转换过程的第一步—光吸收的情况,是光电性能表征的基础。光致发光光谱和光电流谱技术分别是表征发光器件和光伏电池材料性能的基本手段。同时采用这两种方法进行表征的还不普遍,特别是发光材料的表征较少用到光电流谱技术。但是正如我们在以上实例中所展示的那样,光致发光光谱和光电流谱技术可以从不同角度提供半导体界面光生电荷复合的信息,对于研究半导体界面光生电荷转移机制,尤其是探究表面态的影响非常有用。因此,在实际工作中,很有必要同时采用三种谱学方法对于半导体材料进行表征,以指导纳米半导体光电器件中材料的选取与机理探究。

参考文献(References):

- [1] Jackson H E, Smith L M. Chapter two - Optical properties of semiconductor nanowires: insights into band structure and carrier dynamics[M]//Semiconductors and Semimetals Elsevier, 2016, 94: 17-74.
- [2] Wojtyla S, Baran T. Photosensitization and photocurrent switching effects in wide band gap semiconductors: CuI and TiO₂ functionalized with iron and nickel complexes: from semiconductors to logic devices[J]. J. Inorg. Organomet. Poly. Mater., 2017, 27(2): 436-445.
- [3] Gfroerer T H. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006: 1-2.
- [4] Wang F, Liu X K, Gao F. Chapter 1-Fundamentals of solar cells and light-emitting diodes[M]//Advanced nanomaterials for solar cells and light emitting diodes, Amsterdam: Elsevier, 2019: 1-35.
- [5] Makuła P, Pacia M, Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-vis spectra[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9(23): 6814-6817.
- [6] Koziol R, Łapiński M, Syty P, Koszelow D, Sadowski W, Sienkiewicz J E, Koscielska B. Evolution of Ag nanostructures created from thin films: UV-vis absorption and its theoretical predictions[J]. Beilstein J. Nanotechnol., 2020, 11: 494-507.
- [7] Hagfeldt A, Graetzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems[J]. Chem. Rev., 1995, 95(1): 49-68.
- [8] Brus L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state [J]. J. Chem. Phys., 1984, 80(9): 4403-4409.
- [9] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. Phys. Stat. Sol. (b), 1966, 15(2): 627-637.
- [10] Kubelka P, Munk F. A Contribution to the optics of pigments[J]. J. Techn. Phys., 1931, (12): 593-599.
- [11] Gärtner W W. Depletion-layer photoeffects in semiconductors[J]. Phys. Rev., 1959, 116(1): 84-87.
- [12] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 57(10): 1046-1048.
- [13] Feng Z F, Zhang Q B, Lin L L, Quo H H, Zhou J Z, Lin Z H. <0001>-preferential growth of cdse nanowires on conducting glass: Template-free electrodeposition and application in photovoltaics[J]. Chem. Mater., 2010, 22(9): 2705-2710.
- [14] Yuhas B D, Yang P. Nanowire-based all-oxide solar cells [J]. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(10): 3756-3761.
- [15] Jiang Q L, Sheng X, Li Y X, Feng X J, Xu T. Rutile TiO₂ nanowire-based perovskite solar cells[J]. Chem. Commun., 2014, 50(94): 14720-14723.
- [16] Consonni V, Briscoe J, Kärber E, Li X, Cossuet T. ZnO nanowires for solar cells: a comprehensive review[J]. Nanotechnology, 2019, 30(36): 362001.
- [17] Yang X, Li H, Zhang W, Sun M X, Li L Q, Xu N, Wu J D, Sun J. High visible photoelectrochemical activity of Ag nanoparticle-sandwiched CdS/Ag/ZnO nanorods[J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2017, 9(1): 658-667.

- [18] Lam K T, Hsiao Y J, Ji L W, Fang T H, Hsiao K H, Chu T T. High-sensitive ultraviolet photodetectors based on ZnO nanorods/CdS heterostructures[J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, 12(1): 31.
- [19] Sheng P T, Yao L, Yang P, Yang D F, Lu C K, Cao K S, Li W L. The origin of enhanced photoelectrochemical activity in metal-ion-doped ZnO/CdS quantum dots[J]. *J. Alloy. Compd.*, 2020, 822: 153700.
- [20] Ben Taieb S, Pham Truong T N, Chaguetmi S, Ben Naceur J, Bardaoui A, Gannouni M, Decorse P, Mouton L, Nowak S, Mammeri F, Chtourou R, Ammar S. An easy-to achieve approach for the fabrication of CdS QDs sensitized TiO₂ nanotubes and their enhanced photoelectrochemical performance [J]. *J. Photochem. Photobiol. -Chem.*, 2017, 332: 337-344.
- [21] Zhang Q B(张桥保), Feng Z F(冯增芳), Han N N(韩楠楠). Preparation and photoelectrochemical performance of CdS quantum dot sensitized ZnO nanorod array electrodes[J]. *Acta Phys.-Chem. Sin.(物理化学学报)*, 2010, 26(11): 2927-2934.
- [22] Lu J F, Zhu Q X, Zhu Z, Liu Y J, Wei M, Shi Z L, Xu C X. Plasmon-mediated exciton-phonon coupling in a ZnO microtower cavity[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(33): 7718-7723.
- [23] Wang J J, Wu X J, He Y H, Guo W, Zhang Q H, Wang Y, Wang Z H. Investigation of the electronic structure of CdS nanoparticles with sum frequency generation and photoluminescence spectroscopy[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(45): 27712-27716.
- [24] Wang Z L. Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(10): 1987-1992.
- [25] Voss T, Waldvogel S R. Hybrid LEDs based on ZnO nanowire structures[J]. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2017, 69: 52-56.
- [26] Qiao S, Liu J H, Fu G S, Ren K L, Li Z Q, Wang S F, Pan C F. ZnO nanowire based CIGS solar cell and its efficiency enhancement by the piezo-phototronic effect [J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 508-514.
- [27] Guo H H, Lin Z H, Feng Z F, Lin L L, Zhou J Z. White-light-emitting diode based on ZnO nanotubes[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(28): 12546-12550.
- [28] Peng W Q, Qu S C, Cong G W, Wang Z G. Synthesis and structures of morphology-controlled ZnO nano- and microcrystals[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2006, 6(6): 1518-1522.
- [29] Xu L F, Liao Q, Zhang J P, Ai X C, Xu D S. Single-crystalline ZnO nanotube arrays on conductive glass substrates by selective dissolution of electrodeposited ZnO nanorods[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(12): 4549-4552.
- [30] Van Dijken A, Meulenkaamp E A, Vanmaekelbergh D, Meijerink A. The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission[J]. *J. Lumines.*, 2000, 87-89: 454-456.
- [31] Zhang Q B, Guo H H, Feng Z F, Lin L L, Zhou J Z, Lin Z H. n-ZnO nanorods/p-CuSCN heterojunction light-emitting diodes fabricated by electrochemical method[J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55(17): 4889-4894.
- [32] Zheng J W, Mo L E, Chen W C, Jiang L, Ding Y, Li Z Q, Hu L H, Dai S Y. Surface states in TiO₂ submicrosphere films and their effect on electron transport[J]. *Nano Res.*, 2017, 10(11): 3671-3679.
- [33] Sachs M, Pastor E, Kafizas A, Durrant J R. Evaluation of surface state mediated charge recombination in anatase and rutile TiO₂[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(19): 3742-3746.
- [34] Zawadzki P, Laursen A B, Jacobsen K W, Dahl S. Oxidative trends of TiO₂—hole trapping at anatase and rutile surfaces[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5(12): 9866-9869.
- [35] Gao C, Peng Y Q, Hu L H, Mo L E, Zhang X X, Hayat T, Alsaedi A, Dai S Y. A comparative study of the density of surface states in solid and hollow TiO₂ microspheres [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2018, 5(9): 2284-2290.
- [36] Sudhagar P, Devadoss A, Nakata K, Terashima C, Fujishima A. Enhanced photoelectrocatalytic water splitting at hierarchical Gd³⁺:TiO₂ nanostructures through amplifying light reception and surface states passivation[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 162(3): H108-H114.
- [37] Guo Q, Zhou C Y, Ma Z B, Yang X M. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges[J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(50): 1901997.
- [38] Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices[J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(2): 95-103.
- [39] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(12): 911-921.
- [40] Liu Z, Hou W, Pavaskar P, Aykol M, Cronin S B. Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination[J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(3): 1111-1116.
- [41] Liu E Z, Kang L M, Wu F, Sun T, Hu X Y, Yang Y H, Liu H C, Fan J. Photocatalytic reduction of CO₂ into methanol over Ag/TiO₂ nanocomposites enhanced by surface plasmon resonance[J]. *Plasmonics*, 2014, 9(1): 61-70.
- [42] Bian S D(卞斯达). Spectroscopic and photoelectrochem-

- ical characterizations of plasmon photocatalytic reaction in Ag-TiO₂ nanocomposites[D]. Xiamen University(厦门大学), 2020.
- [43] Varma R S, Thorat N, Fernandes R, Kothari D C, Patel N, Miotello A. Dependence of photocatalysis on charge carrier separation in Ag-doped and decorated TiO₂ nanocomposites[J]. Catal. Sci. Technol., 2016, 6(24): 8428-8440.
- [44] Ge M Z, Cao C Y, Li S H, Tang Y X, Wang L N, Qi N, Huang J Y, Zhang K Q, Al-Deyab S S, Lai Y K. *In situ* plasmonic Ag nanoparticle anchored TiO₂ nanotube arrays as visible-light-driven photocatalysts for enhanced water splitting[J]. Nanoscale, 2016, 8(9): 5226-5234.

Combined Applications of Photocurrent Spectroscopy, Photoluminescence Spectroscopy and UV-Vis Spectroscopy for Nano-Semiconductor Based Photoelectric Devices

Si-Da Bian, Jian-Zhang Zhou*, Zhong-Hua Lin

(Department of Chemistry, College of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The electronic structures and properties of nano-semiconductors are quite different from those of bulk semiconductors due to the nano-size effect (such as quantum size effect). Moreover, when the nano-semiconductor materials are deposited onto the substrate to construct a device, their electronic properties are also affected by the substrate or other components, which may lead to different performances of nano-semiconductors based photoelectric devices, and consequently, different corresponding characterization methods are needed. The combination of photocurrent spectroscopy, photoluminescence spectroscopy with UV-Vis absorption spectroscopy can provide a more comprehensive characterization for the electronic properties and photoelectrochemical performances of nano-semiconductors in photoelectric devices. Our research group has long devoted to the studies in the preparations and characterizations of different nano-semiconductors for photoelectric devices. In this review, we firstly introduce the main different features in electronic properties of nano-semiconductors and the corresponding characterization methods, and then describe how to combine the abovementioned three spectroscopic methods to investigate the electronic properties and photoelectrochemical performances of the nano-semiconductors for photovoltaic cells, electroluminescent diodes, and other photocatalytic systems by detailed examples. Photoluminescence spectroscopy is a common method to characterize the surface states of the semiconductors, while photocurrent spectroscopy can provide the supplementary information of surface states. Especially, the photoluminescence efficiency is low for the nonradiative recombination dominated materials such as indirect-bandgap semiconductors. The results of photocurrent spectroscopy are more useful under these circumstances. Furthermore, the combined characterization in surface states of the nano-semiconductors by photocurrent spectroscopy with photoluminescence spectroscopy is specially discussed. The combined applications of these three spectroscopic methods for the nano-semiconductors in photoelectric devices are not only beneficial to obtain intensive understanding the electric properties and the photo-induced charge transfer mechanism at the interface of the nano-semiconductors, but also useful to guide the preparation of nano-semiconductor materials for photoelectric devices and optimal to the photoelectrochemical performances.

Key words: photocurrent spectroscopy; photoluminescence spectroscopy; UV-Vis absorption spectroscopy; nano-semiconductors