

ZnSe 量子点敏化纳米 TiO₂ 薄膜光电子特性研究

任伦 李葵英 崔洁圆 赵杰

Photoelectron characteristics of ZnSe quantum dots-sensitized mesoporous La-doped nano-TiO₂ film

Ren Lun Li Kui-Ying Cui Jie-Yuan Zhao Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 067301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.067301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

镧掺杂 BaSnO₃ 薄膜的电学和光学特性

Electrical and optical behaviors of La-doped BaSnO₃ thin film

物理学报.2015, 64(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207303>

不同织构 CVD 金刚石膜的 Hall 效应特性

Hall effect of different textured CVD diamond films

物理学报.2015, 64(11): 117301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.117301>

纳米 TiO₂ 多孔膜的微结构对染料敏化纳米薄膜太阳电池性能的影响

Influence of microstructure of nanoporous TiO₂ films on the performance of dye-sensitized solar cells

物理学报.2005, 54(4): 1914-1918 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.54.1914>

ZnSe量子点敏化纳米TiO₂薄膜光电子特性研究*

任伦 李葵英† 崔洁圆 赵杰

(燕山大学, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2016年11月21日收到; 2016年12月24日收到修改稿)

利用改进的直接吸附法制备核-壳 ZnSe 量子点敏化介孔掺镧 nano-TiO₂ 复合薄膜. 通过瞬态光伏和稳态表面光伏技术以及相应的检测手段, 探测复合薄膜的微结构、光电子特性以及光生载流子在异质结薄膜中的传输机制. 研究证实, 包覆在 ZnSe 量子点外层的配体 L-Cys 主要通过其羧基与介孔 nano-TiO₂ 表面未饱和的 Ti 原子键合, 并完成量子点敏化复合薄膜的制备, 由此实现对量子点在薄膜上沉积量的有效控制. 实验结果表明: ZnSe 量子点敏化 nano-TiO₂ 薄膜的表面光伏响应出现在 300—800 nm(紫外-可见-近红外) 波长范围内, 敏化后 nano-TiO₂ 薄膜的光学带隙远小于敏化前薄膜以及 ZnSe 量子点的光学带隙; 与具有 p-型光伏特性的 ZnSe 量子点不同, 敏化后薄膜显示出明显的 n-型光伏特性, 这有利于光生电子由薄膜的外表面向阳电极基底方向迁移和注入; 敏化后薄膜中光生载流子寿命、电子-空穴对分离速度和扩散长度的提高导致了瞬态光伏响应强度的增加和响应范围的扩大.

关键词: ZnSe 量子点, 纳米 TiO₂, 量子点敏化薄膜, 表面光伏技术

PACS: 73.40.Lq, 73.50.-h, 73.50.Pz, 73.63.Kv

DOI: 10.7498/aps.66.067301

1 引言

量子点敏化太阳能电池是在染料敏化太阳能电池基础上发展起来的第三代太阳能电池 [1-6]. 与后者相比, 其最大特点是具有很高的理论光电转化效率和较低的制作成本 [7-12]. 在量子点敏化光阳极材料中, 二氧化钛由于其宽的带隙和高的化学稳定性而备受青睐 [13-16]. 为了提高其比表面积, 二氧化钛多采取纳米管阵列、超长纳米棒阵列以及纳米晶等微观形貌 [17-21]. 近年来, 敏化采用的量子点包括 CuInS₂, Ag₂S, CdTe, CdSe, PbS 等相关系列的化合物 [22-26]. 但是, 这些量子点多含有 Cd 或其他重金属元素, 容易造成环境污染. 目前, 制备量子点敏化光阳极的方法主要有: 1) 利用量子点前驱液在二氧化钛薄膜上原位成核生长制备量子点, 即化学浴沉积法 [27,28]; 2) 预先合成量子点, 借助双功能分子连接剂将其连接至二氧化钛纳米粒子表面,

即直接吸附 (direct adsorption, DA) 法 [29,30]. 研究发现, 前一种方法是原位合成法, 它可以保证量子点在二氧化钛薄膜上形成较高的覆盖率 [31,32]; 后一种方法则能够有效控制量子点尺寸和微观形貌等特征, 从而实现了对量子点光学性能的有效调控, 该方法目前存在量子点沉积量较低的问题 [33,34].

考虑到目前量子点敏化太阳能电池光电转化效率还存在较大的提高空间, 本文利用溶胶-凝胶法制备介孔掺镧 nano-TiO₂ 作为基底材料, 核-壳结构 ZnSe 量子点作为敏化剂, 采用双功能官能团分子连接剂将量子点沉积在纳米二氧化钛薄膜上的 DA 法制备光阳极. 研究异质结构薄膜表面形貌和光吸收特性, 通过稳态表面光伏和瞬态光伏技术探测并研究制备光阳极材料中光生载流子的输运机制, 目的是在保护环境和节约能源的前提下, 进一步延长光生载流子寿命和扩散长度, 提高电池的光电转换效率.

* 河北省自然科学基金 (批准号: E2013203296) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kuiyingli@ysu.edu.cn

2 实验部分

2.1 样品制备

2.1.1 介孔掺镧 nano-TiO₂ 薄膜和 ZnSe 量子点敏化液制备

本文采用溶胶-凝胶法,以钛酸丁酯为钛源,以聚乙二醇(PEG)为模板剂,以硝酸镧作为掺杂剂制备介孔掺镧 TiO₂ 纳米晶^[35,36]. 通过刮涂法^[37]制备介孔掺镧 nano-TiO₂ 薄膜. 主要步骤包括: 1) 介孔掺镧 nano-TiO₂ 浆料的配制,称取一定量乙基纤维素溶入无水乙醇,超声分散和磁力搅拌至乙基纤维素完全溶解;加入适量介孔掺镧 nano-TiO₂ 粉末和 α -松油醇,超声分散一定时间后,将其暴露于空气中磁力搅拌至合适的黏稠度为止,浆料密封备用即得到浓度较稀的浆料; 2) 介孔掺镧 nano-TiO₂ 薄膜制作,将清洗后的 FTO (SnO₂:F) 导电玻璃置于表面水平实验台上,滴加适量介孔掺镧 nano-TiO₂ 浆料于刮涂区域并迅速刮涂后,得到一层均匀的介孔掺镧 nano-TiO₂ 浆料层,晾干后将其置于真空干燥箱内烘干,再将其在 500 °C 下煅烧一定时间后待用. 重复上述方法制备下一层薄膜. 本文采用的刮涂层数为 3 层.

采用水相合成法在常温条件下制备 ZnSe 量子点敏化液^[38,39]. 我们早期研究已经证实,制备量子点的平均晶粒尺寸为 2—3 nm,量子点具有 ZnSe/ZnS/L-Cys(L-半胱氨酸)核-壳结构.

2.1.2 ZnSe 量子点敏化 nano-TiO₂ 薄膜的制备

本文采用 DA 法制备量子点敏化薄膜:将上述介孔掺镧 nano-TiO₂ 薄膜浸于量子点敏化液中,60 °C 条件下敏化 5 h 后取出,用去离子水洗涤多次,除去附着在薄膜表面的多余成分;晾干后置于真空干燥箱中 60 °C 烘干 2 h,即得到 ZnSe 量子点敏化介孔掺镧 nano-TiO₂ 薄膜.

2.2 样品表征

2.2.1 微结构和光学性能表征

利用台阶仪(美国, Ambios Technology, XP-2)测定介孔掺镧 nano-TiO₂ 薄膜厚度(不加特殊说明,本文中均称作介孔 nano-TiO₂ 薄膜); Brunauer-Emmett-Teller(BET) 比表面仪(美国, Micromerit-

ics 公司, ASAP 2020 HD88)检测样品的比表面积和孔隙率;利用扫描电子显微镜(SEM, 日本, Shimadzu, SSX-550)检测并分析介孔 nano-TiO₂ 薄膜及 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的表面微观形貌;采用傅里叶变换红外(FT-IR)吸收光谱仪(德国, Bruker, EQUINOX55)检测并分析物质成分和微结构;利用紫外-可见(UV-VIS)吸收光谱仪(德国, Perkin Elmer, Lambda 35)检测并分析样品的光学和光电子特性.

2.2.2 表面光电电压谱和瞬态光电电压谱测定

本文利用稳态表面光伏(surface photovoltage, SPV)和瞬态表面光伏(transient photovoltage, TPV)技术测定样品的表面光电电压谱和瞬态光电电压谱. 二者的检测原理如文献^[40—42]报道. 由于极高的检测灵敏度和非接触式检测方式^[43],表面光伏技术已经成为半导体材料光电子特性的一种非常有用的物理检测手段. 图 1(a)给出了稳态表面光电电压测试系统. 该系统是由氙灯光源、单色仪、斩波器、样品池、锁相放大器和数据采集等部分组成.

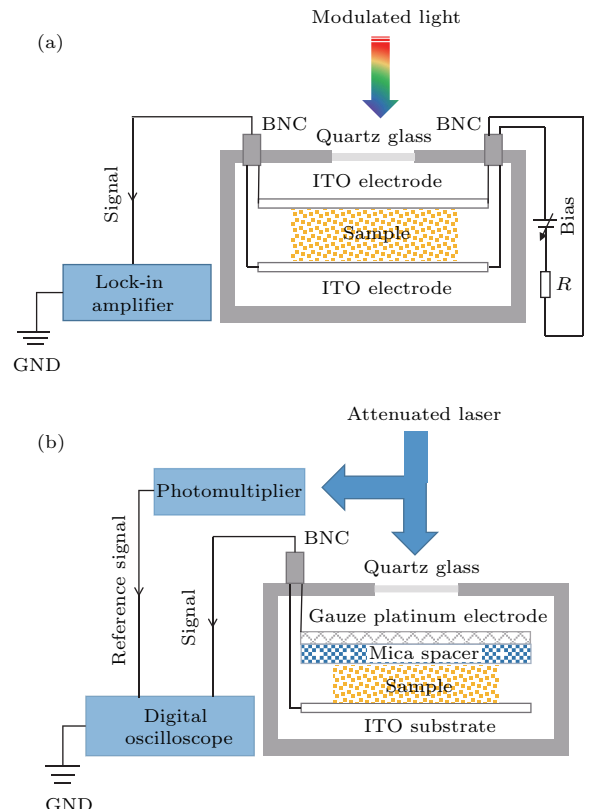


图 1 (网刊彩色) (a) 稳态表面光电电压测试系统示意图; (b) 瞬态光电电压测试系统示意图

Fig. 1. (color online) Schematic diagrams of (a) stationary photovoltaic spectroscopy and (b) transient photovoltaic spectroscopy.

瞬态光伏技术可直接反映出光生电荷分离的动力学信息,如自由载流子寿命、电子-空穴对扩散长度、表面态对光生载流子俘获和释放时间以及半导体表面与相界面处电子结构等信息.图1(b)给出了瞬态光电电压测试系统示意图.瞬态光电电压测试系统使用YAG:Nd激光器作为光源,其脉冲宽度为5 ns,基频为1064 nm,通过倍频晶体得到波长为355 nm激光,激发强度为20 μJ .

3 结果与讨论

3.1 微观形貌和微结构分析

图2给出了掺镧和未掺镧TiO₂纳米晶粉末的吸附-脱附等温曲线.该曲线完全符合介孔材料产生的IV型等温线形状[44].根据BET方程计算结果,未掺镧nano-TiO₂样品的比表面积为32.3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,掺镧nano-TiO₂样品的比表面积为163 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,后者的比表面积是前者的五倍多.我们早期的实验结果证实[45],制备的nano-TiO₂样品的平均粒径在10 nm左右.图2中插图是未掺镧与掺镧nano-TiO₂粉末的孔径分布曲线.未掺镧与掺镧样品的孔径分别集中在10.8 nm和12.4 nm附近.结果表明,镧掺杂nano-TiO₂样品孔体积(0.46 cm^3/g)比未掺镧样品孔体积(0.22 cm^3/g)增加了一倍多.这说明镧掺杂后的纳米晶TiO₂粒子不仅可以为后续的量子点敏化过程提供巨大的比表面积和孔隙率,其中丰富的表面态还会为敏化后光阳极中的自由载流子提供更多有利的输运通道.

图3(a)和图3(b)分别为介孔nano-TiO₂薄膜和核-壳结构ZnSe/ZnS/L-Cys量子点敏化介孔nano-TiO₂薄膜的SEM图,图3(a)插图为利用台阶仪检测介孔掺镧nano-TiO₂薄膜厚度的分布情况.由该图可以看出,刮涂层数为3层时薄膜的平均厚度约为7.5 μm ,制备薄膜表面起伏度不大,具有较好的均匀度.同样从图3(a)可以清晰地看到,采用刮涂法制备的薄膜表面均匀平整,镧掺杂nano-TiO₂晶体颗粒均匀分布在FTO导电玻璃基底上.图3(b)为采用直接吸附法,在温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应5 h制得ZnSe量子点敏化介孔纳米晶TiO₂薄膜的SEM照片.由图3(b)可以看到,ZnSe量子点沉积之后的nano-TiO₂薄膜中原有孔隙被填充,薄膜表面已被颗粒更小的ZnSe量子点所取代,敏化后复合薄膜的表面变得更加致密.图3(c)

为ZnSe量子点敏化介孔nano-TiO₂薄膜的能谱色散X射线谱(EDS)及其元素分析.结果表明,ZnSe量子点与nano-TiO₂薄膜相互作用后形成了稳定的复合薄膜,其中S元素由配体中巯基提供.

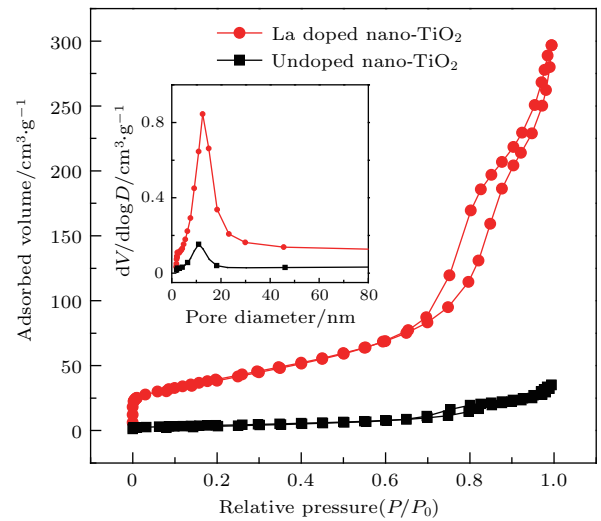


图2 (网刊彩色)介孔掺镧和未掺镧nano-TiO₂粉末吸附脱附等温曲线,插图为未掺镧与掺镧nano-TiO₂粉末孔径分布曲线

Fig. 2. (color online) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of mesoporous La-doped and undoped nano-TiO₂ powder samples. The corresponding pore size distribution curves are illustrated in the inset.

图4给出了介孔nano-TiO₂薄膜、L-Cys配体、ZnSe量子点以及ZnSe量子点敏化nano-TiO₂薄膜样品的FT-IR吸收光谱.根据文献[46],介孔nano-TiO₂薄膜在1640 cm^{-1} 和3300 cm^{-1} 处吸收峰代表Ti原子与水分子之间的相互作用;500—800 cm^{-1} 范围内较宽的峰主要是由于Ti—O键的伸缩振动和Ti—O—Ti键的扭曲振动引起.对比L-Cys配体、ZnSe量子点以及ZnSe量子点敏化nano-TiO₂薄膜的FT-IR曲线可以发现,在1065 cm^{-1} 处窄的吸收峰为C—N的伸缩振动峰,1400 cm^{-1} 处为烷基链中亚甲基(—CH₂)的弯曲振动峰.值得注意的是,在ZnSe量子点敏化nano-TiO₂薄膜位于2552 cm^{-1} 处—SH键的伸缩振动峰已消失,说明在ZnSe量子点合成过程中S—H键发生断裂,配体L-Cys中巯基与Zn原子发生键合作用,这与核-壳型ZnSe量子点FT-IR情况完全一致;同时,1600 cm^{-1} 处—COOH的伸缩振动峰在量子点敏化薄膜的FT-IR中也未出现,证明在敏化过程中,ZnSe量子点通过包覆其表面配体L-Cys中的羧基与TiO₂表面的Ti原子发生了键合作用,

这与图3(c)中复合薄膜的EDS分析结果相符合。FT-IR分析结果一方面证实ZnSe纳米晶与L-Cys配体形成了ZnSe/ZnS/L-Cys核-壳结构,另一方面

说明由于包覆在ZnSe量子点核外层配体L-Cys的作用,ZnSe量子点已经与介孔nano-TiO₂形成了稳定的复合光阳极薄膜材料。

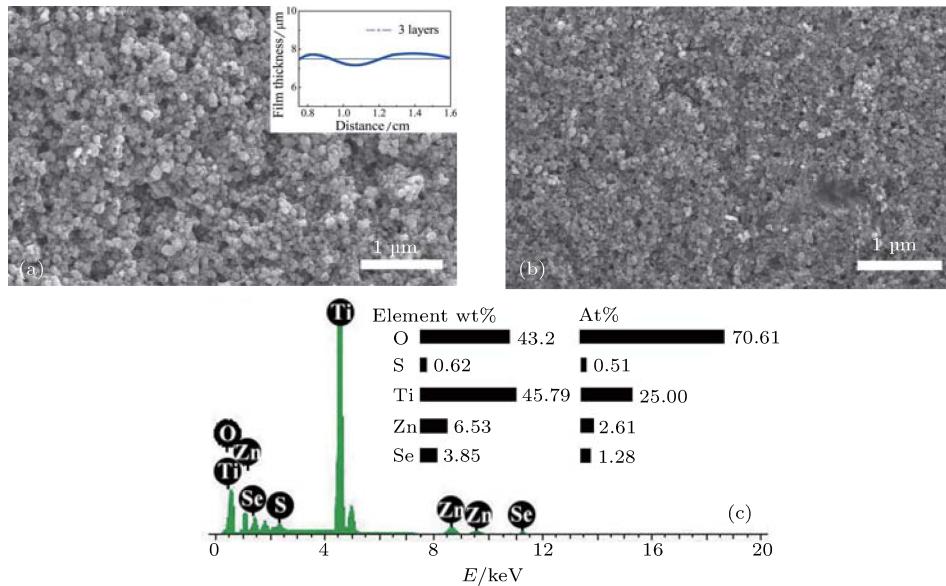


图3 (网刊彩色) (a) 介孔 nano-TiO₂ 薄膜 SEM 图, 插图为台阶仪检测 3 层介孔 nano-TiO₂ 薄膜厚度分布曲线; (b) 在 60 °C 反应 5 h 条件下得到的 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的 SEM 图; (c) 60 °C 反应 5 h 条件下得到的 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的 EDS 分析

Fig. 3. (color online) (a) SEM of mesoporous nano-TiO₂ film, and inset is the thickness distribution curve of the mesoporous nano-TiO₂ film with 3 layers measured by stylus profilometer; (b) and (c) are SEM and EDS of ZnSe QDs-sensitized nano-TiO₂ film prepared at the sensitization temperature of 60 °C for 5 h, respectively.

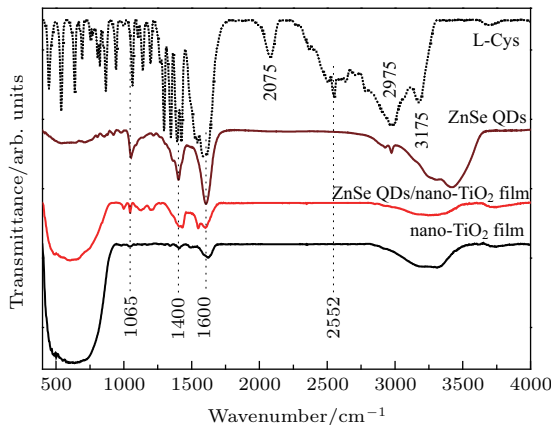


图4 (网刊彩色) Nano-TiO₂ 薄膜、L-Cys 配体、核-壳 ZnSe 量子点以及 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 复合薄膜的 FT-IR 吸收光谱

Fig. 4. (color online) FT-IR spectra of mesoporous nano-TiO₂ film, pure L-Cys, L-Cys-capped core-shell ZnSe QDs, and ZnSe QDs-sensitized nano-TiO₂ film.

3.2 光学性能分析

介孔 nano-TiO₂ 薄膜、ZnSe 量子点和核-壳结构 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱分别在图5(a)–(c)中给出。图5(a)

中介孔 nano-TiO₂ 薄膜吸收光谱的吸收带边约 400 nm, 利用 Tauc 公式^[47] 计算其光学带隙为 3.16 eV; 图5(b)中 ZnSe 量子点吸收光谱的吸收带边约 650 nm, 利用 Tauc 公式^[47] 计算其光学带隙为 2.56 eV; ZnSe 量子点敏化 nano-TiO₂ 薄膜吸收曲线的吸收带边位于 650 nm 附近, 由 Tauc 公式得出其光学带隙为 2.23 eV (见图5(b)). 与介孔 nano-TiO₂ 薄膜吸收曲线对比可知, 量子点敏化后薄膜的吸收曲线的吸收带边明显红移. 量子点敏化薄膜最明显的光学特征是: 经核-壳 ZnSe 量子点敏化后的介孔 nano-TiO₂ 薄膜最大吸收波长由 350 nm 紫外区扩展到了 650 nm 可见光区; 敏化后 nano-TiO₂ 薄膜的光学带隙分别小于敏化前 nano-TiO₂ 薄膜和 ZnSe 量子点的光学带隙; 与此同时, 敏化后薄膜光吸收强度较敏化前也有大幅度提高. 分析上述结果我们认为, 与体相 ZnSe 和 TiO₂ 相比, 造成 ZnSe 量子点敏化后纳米 TiO₂ 薄膜光学带隙明显变小(即吸收波长明显红移)的主要原因有两个: 1) 纳米材料中激子能级导致的量子限域效应; 2) ZnSe 量子点与 nano-TiO₂ 薄膜之间异质结中存

在大量的界面态能级. 这些假设将通过下面样品的表面光伏特性予以证实. 显然, 上述优异的光吸收特性不仅有利于扩大薄膜对于可见光的吸收范围, 同时有助于量子点敏化薄膜光电转换效率的提高.

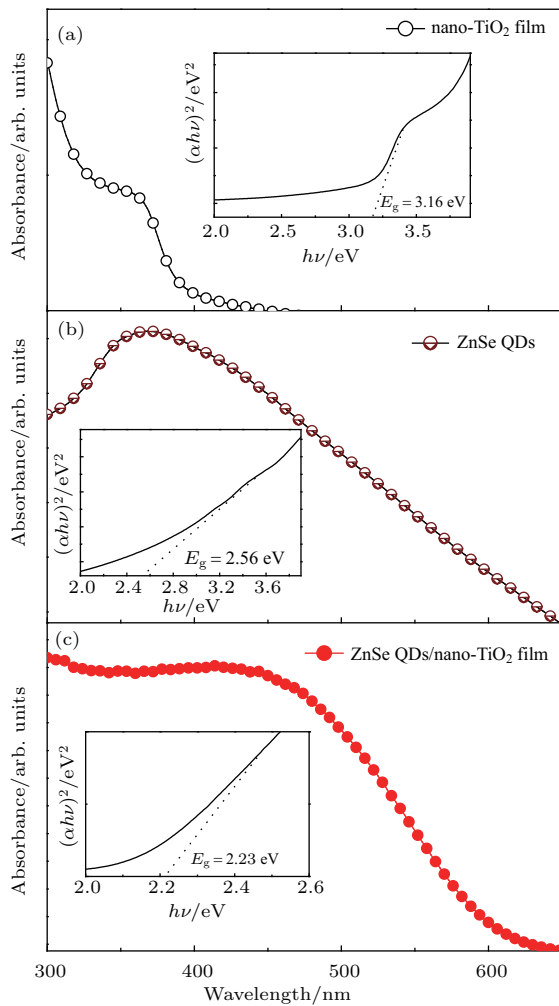


图5 (a)介孔 nano-TiO₂ 薄膜、(b) ZnSe 量子点以及 (c) 在 60 °C 敏化 5 h 条件下制备得到 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的 UV-VIS 吸收光谱; (a), (b) 和 (c) 中插图分别为通过 Tauc 公式得到三者的 $h\nu-(\alpha h\nu)^2$ 关系曲线
 Fig. 5. Room-temperature UV-VIS adsorption spectra of (a) mesoporous nano-TiO₂ film, (b) ZnSe QDs, and (c) ZnSe QDs-sensitized nano-TiO₂ film prepared at the sensitization temperature of 60 °C for 5 h. Their corresponding $h\nu-(\alpha h\nu)^2$ curves obtained from Tauc formula are illustrated in the insets of (a), (b), and (c), respectively.

3.3 光电子特性分析

3.3.1 稳态 SPV 谱分析

图 6 给出了介孔 nano-TiO₂ 薄膜、核-壳 ZnSe 量子点以及核-壳 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的稳态 SPV 谱. 图中介孔 nano-TiO₂ 薄膜的

表面光伏响应出现在 300—400 nm 波长范围内, 其光电阈值(表面光伏响应峰在横坐标上的最大外切)为 3.14 eV. 该值与上述 UV-VIS 吸收光谱确定介孔 nano-TiO₂ 薄膜的光学带隙(3.16 eV)基本相同. 核-壳 ZnSe 量子点的表面光伏响应波长在 350—750 nm 范围内. 根据我们早期的研究结果^[48], 核-壳结构 ZnSe 量子点在光伏响应范围内出现的三个小的肩峰分别与外层配体 L-Cys、壳层 ZnS 以及核 ZnSe 的带-带跃迁有关. 由图 6 可以看到, ZnSe 核-壳量子点的光电阈值为 1.7 eV. 图 6 中实心圆代表核-壳 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的稳态 SPV 谱. 可以看到, 量子点敏化后薄膜的表面光伏响应出现在 300—800 nm 整个检测波长范围内. 如图 6 所示, 量子点敏化薄膜在这一范围内的表面光伏响应出现了四个明显的肩峰响应. 由于肩峰 1 对应的波长约为 350 nm, 因此肩峰 1 很可能与敏化后薄膜中 nano-TiO₂ 的带-带跃迁有关; 肩峰 2 恰好与核-壳结构 ZnSe 量子点表面光伏响应中配体 L-Cys 的带-带跃迁能量相对应. 尤其值得注意的是, 肩峰 1 与肩峰 2 表面光伏响应的衔接情况可以证实: 核-壳结构 ZnSe 量子点与介孔 nano-TiO₂ 薄膜之间发生了明显的光生电荷转移跃迁过程, 这与上述量子点敏化 nano-TiO₂ 薄膜的 FT-IR 吸收光谱结果完全一致. 另外, 这一跃迁过程导致 ZnSe 量子点外层配体一侧的表面光伏响应明显增强, 而 nano-TiO₂ 薄膜一侧的表面光伏响应略有降低. 这不仅导致与量子点的壳层-ZnS 和核-ZnSe 有关的肩峰 3 和 4 的光伏响应强度明显提高, 还使得核-壳 ZnSe 量子点敏化 nano-TiO₂ 薄膜的光电阈值下降至 1.57 eV; 其表面光伏响应范围比介孔 nano-TiO₂ 薄膜增加了 400 nm, 比 ZnSe 量子点增加了 150 nm. 这些现象很可能与量子点敏化薄膜中介孔 nano-TiO₂ 和 ZnSe 量子点之间的界面态参与光生载流子转移跃迁过程有关. 这些界面态能级大部分位于带隙中. 所以, 与这些界面态能级有关的亚带隙跃迁所需能量应小于带隙, 结果导致图 6 中敏化后薄膜的表面光伏响应发生红移, 光电阈值变小, 而且其光伏响应范围明显大于介孔 nano-TiO₂ 薄膜和 ZnSe 量子点, 从而提高电子向光阳极的注入水平, 凸显出 ZnSe 量子点对 nano-TiO₂ 薄膜的敏化作用. 这些也证实了上述关于图 5 中样品 UV-VIS 吸收光谱的推论.

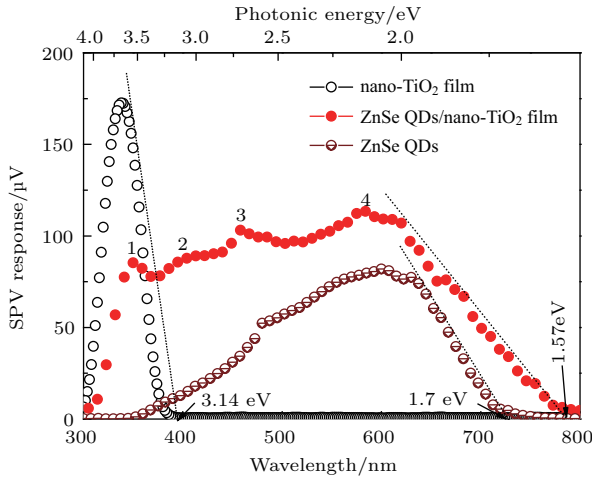


图6 (网刊彩色) 介孔 nano-TiO₂ 薄膜、ZnSe 量子点以及在 60 °C 敏化 5 h 条件下制备得到 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的稳态 SPV 谱

Fig. 6. (color online) SPV of mesoporous nano-TiO₂ film, core-shell ZnSe QDs, and ZnSe QDs-sensitized nano-TiO₂ film prepared at the sensitization temperature of 60 °C for 5 h.

3.3.2 TPV 谱分析

由于时间分辨光伏技术可以直接给出光生电荷分离、载流子寿命、电子-空穴对扩散常数以及光生载流子输运机制等信息, 本文尝试利用时间分辨光伏技术进一步探究核-壳 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜中光生载流子的微观动力学行为. 瞬态光伏测试过程是以洁净的 FTO 导电玻璃作为上电极, 以生长在 FTO 基底上的量子点敏化薄膜样品为下电极, 中间用云母片隔开, 照光方式为正面照光, 即从上电极照光, 详见图 7 中插图所示. 检测用激发波长为 355 nm, 激发强度为 20 J. 图 7 给出了介孔 nano-TiO₂ 薄膜、核-壳结构 ZnSe 量子点以及 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的 TPV 谱.

根据文献 [49, 50] 可知, 当瞬态光伏响应极性为正值时表明带有正电荷的光生空穴向上电极方向迁移, 即表现出 n-型光伏特性; 当极性为负值时, 则表明带有负电荷的光生电子向上电极方向迁移, 表现出 p-型光伏特性. 从介孔 nano-TiO₂ 薄膜的瞬态光伏响应曲线可以看到, 其光伏响应的极性为正值. 这说明介孔 nano-TiO₂ 薄膜本身具有 n-型光伏特性. Nano-TiO₂ 薄膜瞬态光伏响应强度在 7.9×10^{-8} s 处迅速上升, 并在 4.1×10^{-7} s 处达到极值. 说明在这一时间范围内, 光生载流子的分离速度远大于复合速度. 从该极值到 3.0×10^{-3} s 时

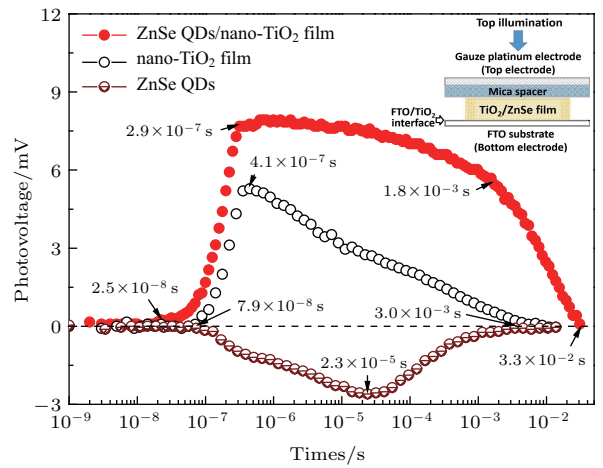


图7 (网刊彩色) 介孔 nano-TiO₂ 薄膜、ZnSe 量子点以及在 60 °C 敏化 5 h 条件下制备得到 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的 TPV 谱图

Fig. 7. (color online) TPV spectra of mesoporous nano-TiO₂ film, core-shell ZnSe QDs, and ZnSe QDs-sensitized nano-TiO₂ film prepared at the sensitization temperature of 60 °C for 5 h.

间范围内光生载流子的复合速度大于分离速度, 结果导致光伏响应强度迅速下降至零. 图 7 中核-壳 ZnSe 量子点的瞬态光伏响应曲线表明: 与介孔 nano-TiO₂ 薄膜不同, 由于负的瞬态光伏响应极性, ZnSe 量子点表现出 p-型光伏特性. 由图 7 可以看到, 虽然其瞬态光伏响应的起始和终止时间基本与介孔 nano-TiO₂ 薄膜相同, 但是其光伏响应的极值出现在 2.3×10^{-5} s, 即 ZnSe 量子点中光生载流子的寿命大于在 nano-TiO₂ 薄膜中光生载流子的寿命约两个数量级. 图 7 中 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的瞬态光伏响应曲线表明, 敏化后薄膜具有 n-型光伏特性. 正如图 8 (a) 所示, 敏化后薄膜在光照后光生空穴向上电极方向迁移, 光生电子则由 ZnSe 量子点一侧穿过 nano-TiO₂ 薄膜向下电极 FTO 方向迁移. 另外, 敏化后薄膜光伏响应出现的时间是 2.5×10^{-8} s, 与介孔 nano-TiO₂ 薄膜和 ZnSe 量子点相比略有提前. 与介孔 nano-TiO₂ 薄膜和 ZnSe 量子点相比, 量子点敏化薄膜更高的光伏响应极值说明, 会有更多的光生电子由 ZnSe 量子点一侧穿过 nano-TiO₂ 薄膜向下电极 FTO 一侧迁移. 量子点敏化后薄膜的另一个重要光伏特征是: 从 2.9×10^{-7} s 到 1.8×10^{-3} s 时间范围内, 尽管光伏响应强度开始下降, 但下降的速率远低于介孔 nano-TiO₂ 薄膜. 这说明在量子点敏化薄膜中, 由于光生载流子扩散长度的增加, 导致电子-空穴对的复合速率明显降低. 敏化后薄膜在 3.3×10^{-2} s

时光伏响应强度降低为零,与介孔 nano-TiO₂ 薄膜和 ZnSe 量子点相比延后了一个数量级. 上述结果表明,敏化后薄膜中光生电子-空穴对的分离速度、载流子的扩散长度和寿命均有相当明显的提高. 图 8 (b) 给出了 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜的能带示意图,如图所示,量子点敏化薄膜中的光生载流子是在 ZnSe 量子点处的表面电场、TiO₂/FTO 及 TiO₂/ZnSe 界面电场和浓度梯度的共同作用下,实现更多光生电子向介孔 nano-TiO₂ 薄膜及 FTO 基底的有效注入,进而明显提高了量子点敏化薄膜的光电转化效率.

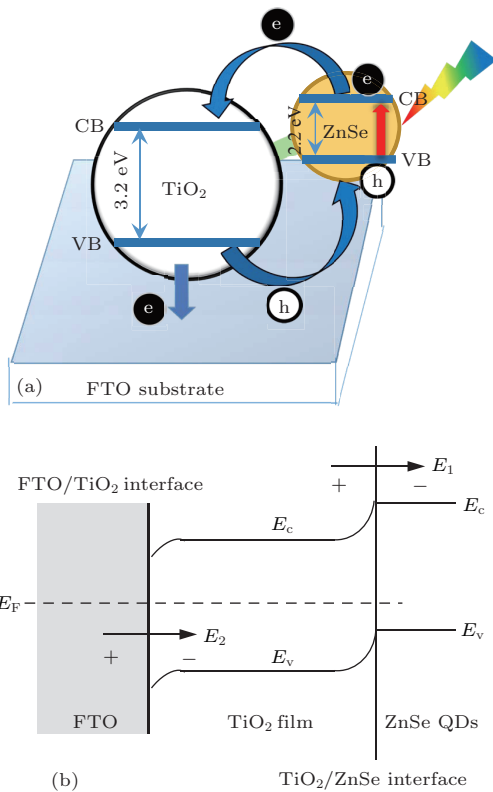


图 8 (网刊彩色) (a) 光生载流子在 ZnSe 量子点敏化介孔 nano-TiO₂ 薄膜内部的传输过程示意图; (b) FTO/TiO₂ 薄膜界面、TiO₂ 薄膜/ZnSe QDs 界面附近能带示意图
Fig. 8. (color online) Schematic diagrams of (a) photoexcited carriers transport process in ZnSe QDs-sensitized nano-TiO₂ film and (b) the energy band of ZnSe QDs-sensitized nano-TiO₂ film.

4 结 论

本文采用改进的直接吸附法在介孔掺镧 nano-TiO₂ 薄膜上沉积核-壳结构 ZnSe 量子点. 借助稳态 SPV 和 TPV 技术,结合 SEM, FT-IR 和 UV-VIS 检测手段,研究 ZnSe 量子点敏化 nano-TiO₂ 薄膜

的微结构、光电子特性以及光生载流子在该异质结薄膜中的传输机制. 结果表明, ZnSe 量子点敏化后介孔 nano-TiO₂ 薄膜表面已被颗粒更小的 ZnSe 量子点所取代,敏化后复合薄膜的表面变得更加致密,大大改善了实验对量子点吸附量的调控. 研究证实,由于包覆在核-壳 ZnSe 量子点外层配体 L-Cys 的作用, ZnSe 量子点与介孔 nano-TiO₂ 形成了稳定的复合光阳极薄膜材料. 实验结果表明,制备的 ZnSe 量子点敏化 nano-TiO₂ 复合薄膜主要光电子特征包括: 1) 表面光伏响应出现在 300—800 nm(紫外-可见-近红外)波长范围内,比 ZnSe 量子点的表面光伏响应范围增加 150 nm,比介孔 nano-TiO₂ 薄膜增加了 400 nm; 2) 与具有 p-型光伏特性的 ZnSe 量子点不同,敏化后薄膜展示出 n-型光伏特性,这一特性将更加有利于光生电子由薄膜外表面向光阳极基底方向的迁移; 3) 与介孔 nano-TiO₂ 薄膜和 ZnSe 量子点相比,敏化后薄膜中光生电子-空穴对的分离速度和扩散长度均有显著提高,光生载流子的寿命提高了一个数量级. 总之,在明显改善 DA 法量子点吸附量调控的同时,复合薄膜中电子向光阳极的注入水平及其光电转换效率均有显著提高,突出展示了核-壳 ZnSe 量子点对介孔掺镧 nano-TiO₂ 薄膜的敏化作用.

感谢王德军教授在实验技术方面给予的大力支持.

参考文献

- [1] Grätzel M 2001 *Nature* **414** 338
- [2] Zaban A, Micic O I, Gregg B A, Nozik A J 1998 *Langmuir* **14** 3153
- [3] Gimenez S, Mora-Sero I, Macor L, Guijarro N, Lana-Villarreal T, Gomez R, Diguna L J, Shen Q, Toyoda T, Bisquert J 2009 *Nanotechnology* **20** 295204
- [4] Nozik A J 2002 *Physica E* **14** 115
- [5] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, Shi C W, Fang X Q, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) [戴松元, 孔凡太, 胡林华, 史成武, 方霞琴, 潘旭, 王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [6] Sun W T, Yu Y, Pan H Y, Gao X F, Chen Q, Peng L M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1124
- [7] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, Peng X G 2003 *Chem. Mater.* **15** 2854
- [8] Nozik A J, Beard M C, Luther J M, Law M, Ellingson R J, Johnson J C 2010 *Chem. Rev.* **110** 6873
- [9] Robel I, Subramanian V, Kuno M, Kamat P V 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2385

- [10] Nozik A J 2010 *Nano Lett.* **10** 2735
- [11] Schaller R D, Agranovich V M, Klimov V I 2005 *Nat. Phys.* **1** 189
- [12] Klimov V I 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16827
- [13] Diguna L J, Shen Q, Kobayashi J, Toyoda T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 023116
- [14] Li L Q, Liu A P, Zhao H X, Cui C, Tang W H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 108201 (in Chinese) [李立群, 刘爱萍, 赵海新, 崔灿, 唐为华 2012 物理学报 **61** 108201]
- [15] Tian J, Gao R, Zhang Q, Zhang S, Li Y, Lan J, Qu X, Cao G 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 18655
- [16] Hossain M A, Jennings J R, Shen C, Pan J H, Koh Z Y, Mathews N, Wang Q 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 16235
- [17] Zhou Z, Yuan S, Fan J, Hou Z, Zhou W, Du Z, Wu S 2012 *Nanoscale Res. Lett.* **7** 652
- [18] Bang J H, Kamat P V 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1970
- [19] Huang S, Zhang Q, Huang X, Guo X, Deng M, Li D, Luo Y, Shen Q, Toyoda T, Meng Q 2010 *Nanotechnology* **21** 375201
- [20] Gao X F, Li H B, Sun W T, Chen Q, Tang F Q, Peng L M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 7531
- [21] Li G S, Zhang D Q, Yu J C 2009 *Environ. Sci. Technol.* **43** 7079
- [22] Zhou Z J, Fan J Q, Wang X, Sun W Z, Zhou W H, Du Z L, Wu S X 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 2189
- [23] Shen H, Jiao X, Oron D, Li J, Lin H 2013 *J. Power Sources* **240** 8
- [24] Shen X, Jia J, Lin Y, Zhou X 2015 *J. Power Sources* **277** 215
- [25] Lee H, Wang M, Chen P, Gamelin D R, Zakeeruddin S M, Gratzel M, Nazeeruddin M K 2009 *Nano Lett.* **9** 4221
- [26] Jumabekov A N, Siegler T D, Cordes N, Medina D D, Böhm D, Garbus P, Meroni S, Peter L M, Bein T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25853
- [27] Chang C H, Lee Y L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 053503
- [28] Nair P K, Nair M T S, Garcia V M, Arenas O L, Pena Y, Castillo A, Ayala I T, Gomezdaza O, Sanchez A, Campos J, Hu H, Suarez R, Rincon M E 1998 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **52** 313
- [29] Li W J, Zhong X H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038806 (in Chinese) [李文杰, 钟新华 2015 物理学报 **64** 038806]
- [30] Mora-Sero I, Gimenez S, Moehl T, Fabregat-Santiago F, Lana-Villareal T, Gomez R, Bisquert J 2008 *Nanotechnology* **19** 424007
- [31] Zhu G, Pan L, Xu T, Sun Z 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 3146
- [32] Ma X, Shen Y, Wu G, Wu Q, Pei B, Cao M, Gu F 2012 *J. Alloys Compd.* **538** 61
- [33] Yu X Y, Lei B X, Kuang D B, Su C Y 2011 *Chem. Sci.* **2** 1396
- [34] Song X, Wang M, Shi Y, Deng J, Yang Z, Yao X 2012 *Electrochim. Acta* **81** 260
- [35] Antonelli D M, Ying J Y 1995 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** 2014
- [36] Jing L Q, Sun X J, Xin B F, Wang B Q, Cai W M, Fu H G 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 3375
- [37] Ding I K, Tétreault N, Brillet J, Hardin B E, Smith E H, Rosenthal S J, Sauvage F, Grätzel M, McGehee M D 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2431
- [38] Murase N, Gao M 2004 *Mater. Lett.* **58** 3898
- [39] Liu B T, Yu H Y, Wang Y, Peng L L, Han T, Tian L L, Yan L T 2015 *J. Alloys Compd.* **640** 246
- [40] Schroder D K 2002 *Mater. Sci. Eng.* **92** 196
- [41] Wei X, Xie T, Xu D, Zhao Q, Pang S, Wang D 2008 *Nanotechnology* **19** 275707
- [42] Nakade S, Saito Y, Kubo W, Kanzaki T, Kitamura T, Wada Y, Yanagida S 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 1628
- [43] Kronik L, Shapira Y 1999 *Surf. Sci. Rep.* **37** 1
- [44] Lowell S, Shields J E, Thomas M A, Thommes M 2004 *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* (Dordrecht: Kluwer Academic) pp20–22
- [45] Li K Y, Liu T, Zhou B J, Wei S L, Yang W Y 2010 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **26** 403 (in Chinese) [李葵英, 刘通, 周冰晶, 魏赛玲, 杨伟勇 2010 物理化学学报 **26** 403]
- [46] Li J G, Ishigaki T, Sun X D 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 4969
- [47] Tauc J, Mentha A 1972 *J. Non-Cryst. Solids* **8** 569
- [48] Li K Y, Shan Q S, Zhu R P, Yin H, Lin Y Y, Wang L Q 2015 *Nanoscale* **7** 7906
- [49] Duzhko V, Koch F, Dittrich T 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9432
- [50] Zhang Q, Wang D, Wei X, Xie T, Li Z, Lin Y, Yang M 2005 *Thin Solid Films* **491** 242

Photoelectron characteristics of ZnSe quantum dots-sensitized mesoporous La-doped nano-TiO₂ film*

Ren Lun Li Kui-Ying[†] Cui Jie-Yuan Zhao Jie

(State Key Laboratory of Metastable Materials Technology and Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(Received 21 November 2016; revised manuscript received 24 December 2016)

Abstract

In the paper, the core-shell ZnSe quantum dots (QDs)-sensitized mesoporous La-doped nano-TiO₂ thin film is prepared by a direct adsorption method. Photoelectron characteristics, photogenerated carriers transport mechanism, and microstructure of the QDs-sensitized nano-TiO₂ thin film are probed via the stationary surface photovoltaic (SPV) and the transient photovoltaic technologies, supplemented by the Brunauer-Emmet-Teller adsorption isotherm technique, scanning electron microscope, Fourier transform infrared (FT-IR) absorption spectrum, and ultraviolet-visible (UV-VIS) absorption spectrum. The experimental results confirm that the surface of the nano-TiO₂ film is covered with the ZnSe QDs with smaller particles by a chemical absorbing way, resulting in denser composite film of the QDs and the mesoporous nano-TiO₂ than the nano-TiO₂ film. In our experiment, the adsorption quantity of ZnSe QDs on nano-TiO₂ film can be controlled effectively. The results show that ligand L-Cys capped at the outer layer of ZnSe QDs plays an important role in the sensitization process. Specifically, the peak of ν_{S-H} in the ligand disappears at 2552 cm^{-1} in the FT-IR spectrum of the ZnSe QDs capped by the ligand as a stabilizer. This indicates that the S—H bond is broken. In the meantime, the peak of the C—S stretching vibration in the ligand shifts from 638 cm^{-1} to 663 cm^{-1} due to the formation of Zn—S bond. These imply that the core-shell ZnSe/ZnS/L-Cys QDs are obtained. On the other hand, according to the peak of —COOH stretching vibration disappearing at 1600 cm^{-1} in the FT-IR spectrum of the core-shell QDs-sensitized mesoporous nano-TiO₂ film, the unsaturated Ti atoms on the surface of the TiO₂ film are bonded to carboxy groups from the ligand capped at the QDs. That is, the ligand acts as a bridge between the QDs and the nano-TiO₂ film for achieving the sensitization. Some excellent photovoltaic characteristics of the composite film are found as follows. 1) The SPV responses of the QDs-sensitized film appear in a wavelength region of 300 nm to 800 nm (UV-VIS-Near-IR), causing the region of SPV response to enlarge about 200 nm over that of the ZnSe QDs, and 400 nm over that of the nano-TiO₂ thin film. 2) The QDs-sensitized film displays an n-type photovoltaic characteristic that is different from that of the QDs. This may be more favorable for transferring those carriers from the film surface to the photo-anode material. 3) Both the separation rate and the diffusion length of photogenerated electron-hole pairs are obviously increased, and the lifetime of free charge carriers in the ZnSe QDs-sensitized film prolongs about an order of magnitude over that of the nano-TiO₂ film and ZnSe QDs.

Keywords: ZnSe QDs, nano-TiO₂, quantum dots-sensitized film, surface photovoltaic technology

PACS: 73.40.Lq, 73.50.-h, 73.50.Pz, 73.63.Kv

DOI: 10.7498/aps.66.067301

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2013203296).

[†] Corresponding author. E-mail: kuiyingli@ysu.edu.cn