

新型绿色纳米材料的 制备及其光电性质研究

XINXING LÜSE NAMI CAILIAO DE
ZHIBEI JIQI GUANGDIAN XINGZHI YANJIU

■ 孙明烨 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

新型绿色纳米材料的 制备及其光电性质研究

孙明烨 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2019

内 容 提 要

本书系统地研究了 CuInS_2 量子点和碳纳米点与 TiO_2 间的电子转移过程, 碳纳米点/ TiO_2 复合物的光催化性质, 以及实现了碳纳米点高效的固态发光。 CuInS_2 量子点 (QD) 与碳纳米点 (CD) 作为新型绿色纳米材料, 其光电性质尚不清晰, 但基于它们的光电器件性能普遍低于基于含镉 (Cd) 或铅 (Pb) 量子点的器件的性能指标, 因此上述研究对于优化 CuInS_2 量子点和碳纳米点光电器件性能具有重要的意义。

本书可供纳米光电材料与器件相关的科研人员参考使用, 尤其适合于从事碳纳米材料光电性质与器件应用研究的人员阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型绿色纳米材料的制备及其光电性质研究/孙明烨
著. —北京: 冶金工业出版社, 2019. 4

ISBN 978-7-5024-8104-9

I. ①新… II. ①孙… III. ①纳米材料—光电材料—
研究 IV. ①TN204

中国版本图书馆 CIP® 数据核字 (2019) 第 063034 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbcs@cnmp.com.cn

责任编辑 夏小雪 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8104-9

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2019 年 4 月第 1 版, 2019 年 4 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 7 印张; 134 千字; 102 页

36.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

半导体量子点具有尺寸调谐的带隙、发光量子效率高和可溶液处理等性质，被广泛地应用于生物成像与传感、光催化、发光二极管和光伏等领域。但是高性能量子点大多含有 Cd 或 Pb 等重金属元素，严重影响我们的生存环境和量子点器件的商品化应用。因此，有关低毒性纳米材料的研究引起了科研人员的广泛关注，如 CuInS_2 量子点和碳纳米点。作为量子点家族的新成员， CuInS_2 量子点因不含 Cd 和 Pb 等重金属元素、吸收系数大和具有与太阳光谱匹配的 1.5 eV 直接带隙等优点，适用于光伏领域。碳纳米点因具有好的稳定性、低毒性、抗光漂白和生物相容性等优点，有望替代有机染料和多含重金属的量子点在诸多领域的应用。然而， CuInS_2 量子点与碳纳米点作为新型绿色纳米材料，其光电性质尚不清晰，基于它们的光电器件性能普遍低于基于含 Cd 和 Pb 量子点的器件性能指标。另外，碳纳米点存在严重的固态发光猝灭，严重地限制其在发光二极管领域的应用。因此，研究 CuInS_2 量子点和碳纳米点的光电性质，以及实现碳纳米点高效的固态发光，对于优化 CuInS_2 量子点和碳纳米点光电器件性能具有重要的意义。

本书正是针对上述问题，研究了从 CuInS_2 核/壳量子点到 TiO_2 的电子转移过程，研究了无长链分子修饰、具有可见光区本征吸收的碳纳米点与 TiO_2 间的电子转移和电荷分离过程，研究了可见光照射下碳纳米点/ TiO_2 复合物的碳纳米点覆盖度依赖的光催化性能以及实现了碳纳米点高效的固态发光。本书可供纳米光电材料与器件相关的科研人员

作为参考。考虑到本书内容专业性较强，建议从事碳纳米材料光电性质与器件应用研究的人员使用。

本书由牡丹江师范学院的孙明烨独自撰写，主要内容借鉴了作者博士期间的研究工作。在此，特别感谢我的博士生导师吉林师范大学赵家龙教授和长春光学精密机械与物理研究所曲松楠研究员对本书研究内容的指导。另外，本书的出版得到了黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划（项目编号：UNPYSCT-2017196）和牡丹江师范学院青年拔尖人才培养项目（项目编号：QC2017001）的支持。

限于本书作者学识有限，疏漏和不当之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

作 者

2018年12月

目 录

1 绪论	1
1.1 半导体量子点的制备与光电性质	1
1.1.1 半导体量子点的制备	1
1.1.2 低维系统态密度	4
1.1.3 量子限域效应	4
1.1.4 表面效应	6
1.1.5 半导体量子点的发光性质	6
1.2 半导体量子点太阳能电池及其发展现状	8
1.2.1 肖特基结量子点太阳能电池	8
1.2.2 耗尽型异质结量子点太阳能电池	10
1.2.3 量子点敏化太阳能电池	11
1.3 碳纳米点的制备与光电性质	13
1.3.1 碳纳米点的制备	13
1.3.2 碳纳米点的光吸收	17
1.3.3 碳纳米点的发光性质	17
1.3.4 碳纳米点的光诱导电子转移性质	19
1.4 碳纳米点光电器件及其发展现状	20
1.4.1 碳纳米点敏化太阳能电池	20
1.4.2 碳纳米点发光二极管	22
1.4.3 碳纳米点/ TiO_2 复合结构光催化剂	26
1.5 本书的主要内容和结构安排	31
1.5.1 本书的主要内容	31
1.5.2 本书的结构安排	32
2 实验材料与表征技术	34
2.1 实验材料	34
2.2 表征技术与原理	35

3 能带排布与表面缺陷影响的从 CuInS_2 核/壳量子点到 TiO_2 的电子转移过程	37
3.1 引言	37
3.2 实验部分	38
3.2.1 CuInS_2 裸核量子点的制备	38
3.2.2 $\text{CuInS}_2/\text{CdS}$ 和 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点的制备	38
3.2.3 CuInS_2 量子点敏化的金属氧化物薄膜的制备	39
3.2.4 样品的表征	39
3.3 结果与讨论	40
3.3.1 CuInS_2 核/壳量子点尺寸、组分、晶格结构及光学性质分析	40
3.3.2 CuInS_2 核/壳量子点核尺寸及壳层材料对其荧光寿命的影响	44
3.3.3 CuInS_2 核/壳量子点到 TiO_2 的电子转移动力学过程研究	46
3.3.4 CuInS_2 核/壳量子点到 TiO_2 的电子转移效率的分析	49
3.3.5 能带排布与表面缺陷对于电子转移动力学过程的影响	51
3.4 本章小结	53
4 碳纳米点与 TiO_2 间在可见光区高效的电荷分离过程	54
4.1 引言	54
4.2 实验部分	55
4.2.1 CDs-V 的制备	55
4.2.2 CDs-U 的制备	55
4.2.3 碳纳米点/ TiO_2 复合物的制备	55
4.2.4 玻璃及 FTO 基底上 CDs-V/ TiO_2 复合物的制备	55
4.2.5 碳纳米点敏化太阳能电池的制备	56
4.2.6 光催化活性实验	56
4.2.7 样品的表征	56
4.3 结果与讨论	57
4.3.1 CDs-V/ TiO_2 复合结构的构建及形貌分析	57
4.3.2 CDs-V 到 TiO_2 的电子转移动力学过程分析	58
4.3.3 CDs-V/ TiO_2 复合物光催化活性分析	61
4.3.4 CDs-V 敏化太阳能电池的构建与性能表征	63
4.4 本章小结	64

5 基于碳纳米点与淀粉复合物的 高效生物基荧光粉	65
5.1 引言	65
5.2 实验部分	66
5.2.1 绿光发射碳纳米点 (g-CDs) 的制备	66
5.2.2 蓝光发射碳纳米点 (b-CDs) 的制备	66
5.2.3 Starch/CD 荧光粉的制备	66
5.2.4 Starch/g-CDs 荧光粉发光二极管的制备	66
5.2.5 Starch/CD 荧光粉发光块体及发光图案的构建	67
5.2.6 样品的表征	67
5.3 结果与讨论	67
5.3.1 Starch/g-CDs 荧光粉的制备方法与表征	67
5.3.2 g-CDs 的固态发光猝灭机制与抑制猝灭方法	70
5.3.3 Starch/g-CDs 荧光粉温度依赖的发光性质	72
5.3.4 Starch/g-CDs 荧光粉白光二极管的制备及性能表征	73
5.3.5 Starch/CD 荧光粉发光块体和发光图案的构建	75
5.4 本章小结	76
6 碳纳米点/ TiO_2 复合物在可见光下碳纳米点覆盖度依赖的光催化性能	78
6.1 引言	78
6.2 实验部分	79
6.2.1 碳纳米点的制备	79
6.2.2 具有不同碳纳米点覆盖度的碳纳米点/ TiO_2 复合物的制备	79
6.2.3 光催化实验	80
6.2.4 样品的表征	80
6.3 结果与讨论	81
6.3.1 碳纳米点/ TiO_2 复合物的制备及形貌分析	81
6.3.2 碳纳米点/ TiO_2 复合物光催化活性研究	82
6.3.3 碳纳米点到 TiO_2 的电子转移动力学过程分析	84
6.4 本章小结	87
参考文献	89

1 绪 论

1959年12月29日,美国著名物理学家 Richard Phillips Feynman 在美国加州理工学院发表了一次名为“*There's Plenty of Room at the Bottom*”的演讲,首次提出了按人的意愿任意操纵单个原子和分子的设想,并预言了纳米科技的出现。纳米材料^[1]是指尺寸介于1~100nm之间的由一定数量的原子或分子构成的一种具有全新性质的材料,即三维空间至少有一维处于纳米量级,其中包括零维材料(纳米量级的颗粒)、一维材料(直径为纳米量级的棒、管和线等)和二维材料(纳米量级的薄膜和多层膜结构),以及上述纳米材料所构成的致密或非致密的固体材料。纳米材料因其独特的性质以及在生物、信息和能源等领域重大的应用潜力^[1~8],吸引了越来越多科研人员的关注。近几十年来,人们对于纳米材料具有迥异于体材料的物理和化学性质的认识也越来越深入。

1.1 半导体量子点的制备与光电性质

半导体纳米晶是指尺寸介于1~100nm之间的半导体晶粒,由数百至数千个原子构成。当半导体纳米晶的半径与其相应体材料的激子波尔半径相当或者更小时,其内部电子和空穴受量子限域效应的影响,使其能带结构由准连续逐渐演变成分立能级,表现出很多不同于体材料的新颖的物理和化学性质,因此半导体纳米晶也被称作半导体量子点(QD)^[2,5~7]。此外,半导体量子点因具有尺寸调谐的带隙、发光量子效率高以及好的稳定性等优点,加之可溶液处理,大大地简化了半导体器件的制备工艺,降低了生产成本,使其逐渐成为各个学科发展的交汇点,已经在生物成像与传感、发光二极管和太阳能电池等领域得到了广泛的应用^[2,9~13]。

1.1.1 半导体量子点的制备

半导体量子点的制备方法可以分为两大类:其一是“自上而下”法,其二是“自下而上”法。

“自上而下”法通常是利用传统的刻蚀技术将大尺寸的材料改造为纳米量级的量子点。电子束光刻、反应离子刻蚀以及湿化学刻蚀通常被用来制备30nm尺度的Ⅲ-V和Ⅱ-VI族半导体量子点。电子束光刻可以灵活地雕刻纳米尺度的图案,设计和制作纳米结构。通过这种方法可以实现量子点、线和环的精确分离和

周期性排列。此外,聚焦离子束可以被用来制作零维量子点的阵列,量子点的形状、尺寸和粒子间距与离子束的束径有关。目前,实验室和商用的离子束最小束径在 8~20nm 范围,可以制备尺寸小于 100nm 的量子点^[14]。

“自下而上”法按不同的自组装技术又可分为湿化学法和气相沉积法。其中气相沉积法通常需要高真空环境和高能源投入,所以胶体量子点通常采用溶液中可实现大批量反应、相对成本低及反应条件温和的湿化学方法制备。湿化学方法主要包括微乳液法、溶胶-凝胶法和热注入分解法。

(1) 微乳液法。微乳液法也称反胶束法,是一种在室温下常用的制备量子点的方法,比如 CdS^[15]、CdSe/ZnS^[16] 和 CdSe/ZnSe^[17] 量子点等。该方法主要是利用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成一种均匀的乳液。由于表面活性剂分子两端分别有亲水和疏水基团,使得每一个表面活性剂分子修饰地含有前驱体的水滴都被连续的油相溶剂包围,即形成微乳。在微乳中生长的量子点的尺寸由微乳的尺寸控制,而微乳的尺寸可通过调节水和表面活性剂的摩尔比 W 来实现。摩尔比 W 与微乳尺寸 r 的关系如式 (1-1) 所示^[17]:

$$\left(\frac{r+15}{r}\right)^3 - 1 = \frac{27.5}{W} \quad (1-1)$$

由此可见,通过调节水和表面活性剂的摩尔比能够很容易地控制量子点的尺寸。另外,在反应过程中,通过连续的搅拌使得微乳水滴与反应物间通过碰撞实现连续的交换,在微乳中实现量子点的成核和生长。正因为量子点的成核和生长等过程都集中在一个微小的球形水滴里,使得该方法具有粒径分布窄和容易控制的特点。

(2) 溶胶-凝胶法。溶胶-凝胶法又称胶体化学法,被广泛地应用于 II-VI 族半导体量子点的制备,如 CdS、ZnO、ZnS、ZnSe 和 PbS 量子点等^[12,18]。该法主要是在酸性或中性溶剂中加入金属前驱体(如醇盐、硝酸盐、醋酸盐以及硫族化合物等),经水解,浓缩成溶胶,然后聚合成网状结构的凝胶,来制备量子点。该方法具有易操作、低成本和可实现大批量反应的特点。

(3) 热注入分解法。1993 年, Bawendi 研究小组通过将有机金属化合物在高温(约 300℃)下分解制备了 CdE (E=S, Se, Te) 量子点,即有机相高温热注入法,此方法是近年来制备半导体量子点较成功的方法^[19]。该方法通常是将阴离子前驱体快速地注入到含有阳离子前驱体的高温反应液中,当反应前驱体浓度瞬间达到过饱和并超过成核临界点时,就会迅速地得到单分散的晶核,将量子点的成核过程和生长过程分开,实现了快速成核和缓慢生长,很好地控制了量子点的尺寸大小和均匀性,如图 1-1 所示^[20,21]。

高温热注入法制备量子点的成核和生长动力学过程依赖于反应温度、前驱体的浓度和反应活性以及表面活性剂的种类(正十二硫醇、油酸、油胺、十八胺、

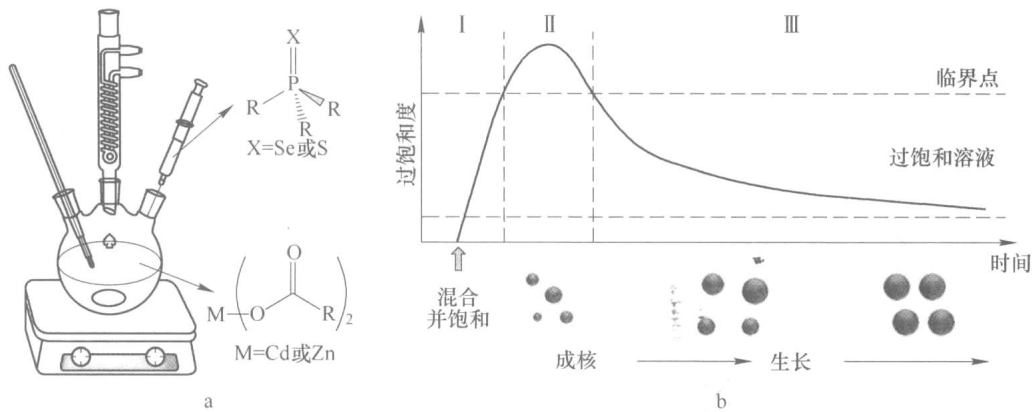
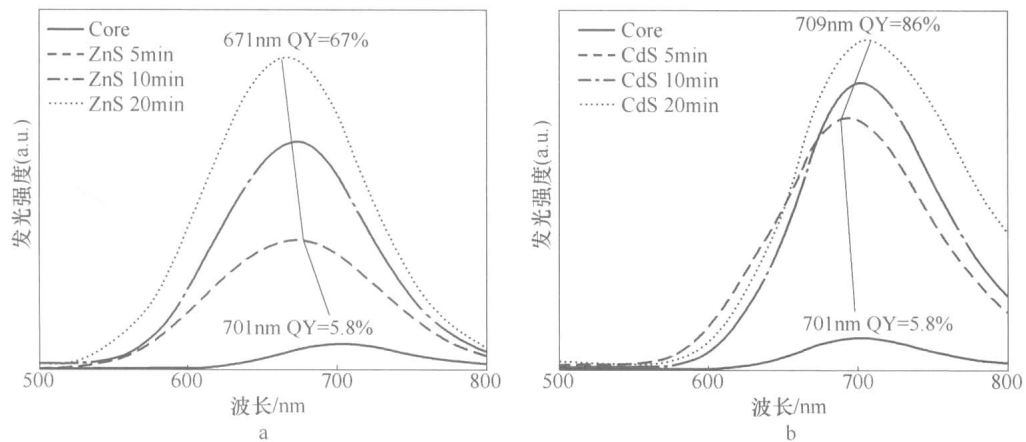


图 1-1 高温热注入法制备 II -VI 族量子点的示意图 (a) 和过饱和和自由度的演变图 (b)^[20]

三辛基磷和三辛基氧化磷等)^[20,22~24]。

另外，也可将反应所需的阴离子前驱体、阳离子前驱体和表面活性剂等同时放入反应容器中，将温度升至反应温度，反应适当时间即可，即有机相前驱体高温热分解法。2006 年，Nakamura 等人利用这种方法制备了三元 $CuInS_2$ 量子点，并引入 Zn 元素，制备了四元 $Zn-Cu-In-S$ 量子点，发射光谱在 $550\sim 800nm$ 范围内可调，发光效率约为 5% ^[25]。2011 年，Klimov 研究小组利用此法制备了红光发射的 $CuInS_2$ 量子点，在包覆 CdS 和 ZnS 壳层后，其发光量子效率可达 86% ，如图 1-2 所示^[26]。



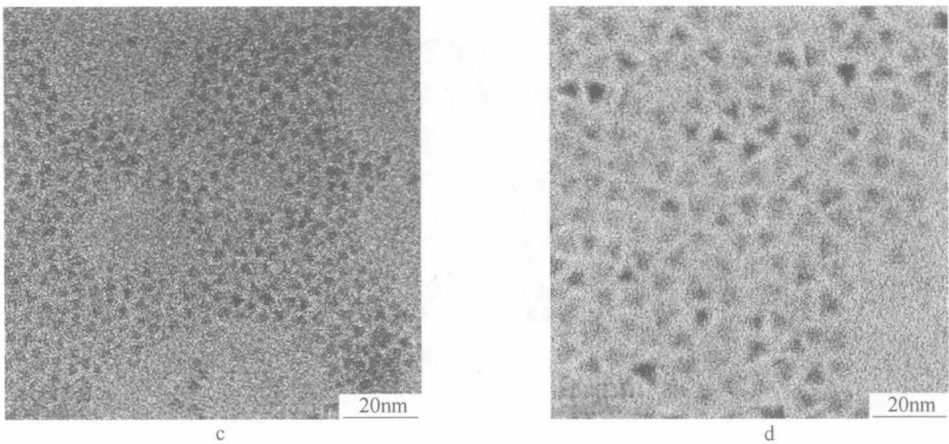


图 1-2 CuInS₂晶核在包覆不同厚度 ZnS (a) 和 CdS (b) 壳层后的发光光谱以及 CuInS₂裸核 (c) 与 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点 (d) 的透射电镜照片^[26]

1.1.2 低维系统态密度

低维系统一般包括三种结构：零维结构（量子点），一维结构（直径为纳米量级的棒、管和线）和二维结构（纳米量级的薄膜和层状结构等）。这些低维结构具有与体材料不同的态密度分布，所以二者有着很多不同的性质。限制在零维结构中的电子和空穴的能量是量子化的，能级是分立的^[6,7]。量子点的态密度函数介于原子与分子的分立状态和体材料的连续状态之间。从三维结构演变到零维结构时，能量的量子化则反映在态密度函数 $N(E)$ 上，如图 1-3 所示为不同的系统所对应的态密度函数。

对于一个三维系统，其态密度函数 $N(E)$ 与能量 E 的关系如式 (1-2) 所示：

$$N(E) \propto E^{1/2} \tag{1-2}$$

是连续曲线，呈抛物线形状。

对于一个零维系统，如量子点，态密度函数 $N(E)$ 则是一系列线状的 δ 函数，如式 (1-3) 所示：

$$N(E) \propto \sum_{\varepsilon_i} \delta(E - \varepsilon_i) \tag{1-3}$$

式中， ε_i 代表分立能级^[6,7]。

1.1.3 量子限域效应

在体材料中，受激产生的电子-空穴对距离较远，二者间的库仑相互作用较

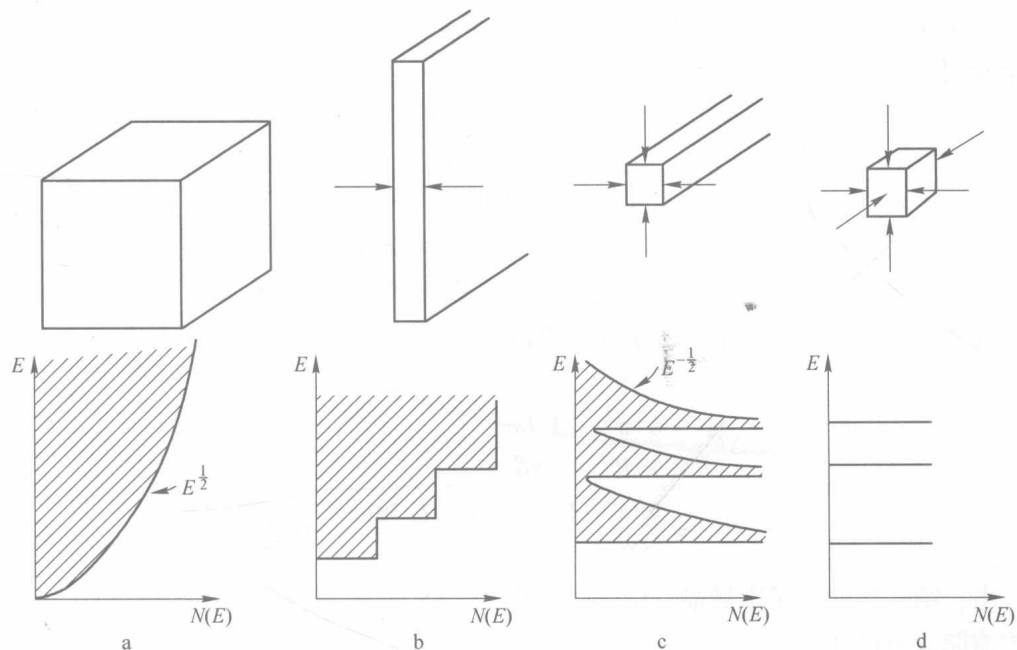


图 1-3 三维结构 (a)、二维结构 (b)、一维结构 (c) 和零维结构 (d) 的态密度变化示意图^[6]

弱，电子-空穴对相互束缚在一起的束缚能很小，进而成为自由载流子^[27]。当粒子尺寸减小到纳米尺度时，电子被局限在纳米空间，电子平均自由程很短，空穴容易与之束缚在一起，形成束缚的电子-空穴对，即激子。电子与空穴波函数交叠，随粒径减小，交叠程度增大，使得单位体积内微晶振子强度增大，最终导致激子带的吸收系数增大，吸收和发光蓝移，我们将其称为量子限域效应。量子点粒径越小，蓝移越大，以 CdSe 量子点为例，随着尺寸的减小，其吸收光谱逐渐蓝移，发光颜色也可从红光一直移动到蓝光，如图 1-4 所示。

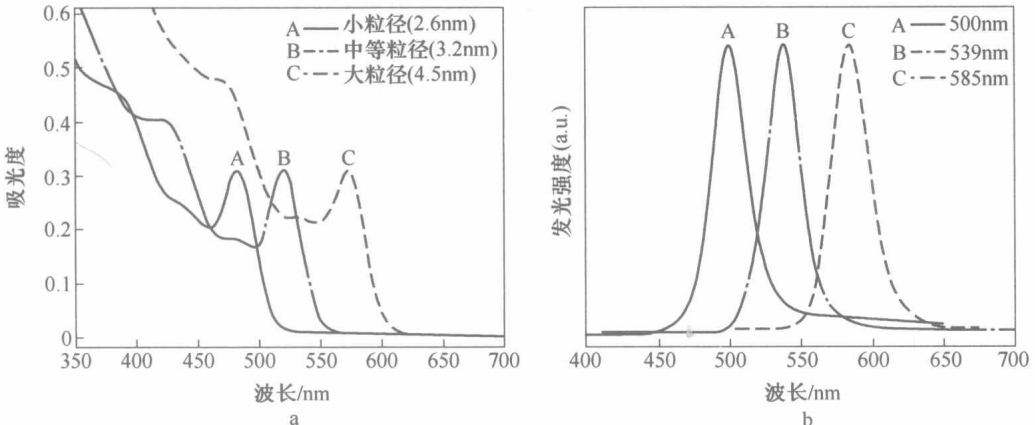


图 1-4 三种尺寸的 CdSe 裸核量子点在甲苯溶液中的 UV-Vis 吸收 (a) 和发光光谱 (b)^[4]

电子-空穴对之间的距离称为激子波尔半径 (r_B)。对于体材料, 激子波尔半径可表述为式(1-4)^[6,7]:

$$r_B = \frac{h^2 \varepsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1-4)$$

式中, ε 为材料的介电常数; m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量。激子波尔半径是量子限域效应的阈值, 当量子点的半径 $R \leq r_B$ 时, 电子和空穴的运动受限, 量子点带隙变宽, 激子跃迁能量增大, 吸收和发光蓝移。基于有效质量近似模型 (Effective Mass Approximation, EMA)^[28,29], 带隙的变化 ΔE_g 可以表示为式(1-5):

$$\begin{aligned} \Delta E_g &= \frac{h^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R} \\ &= \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.78e^2}{\varepsilon R} - 0.248E_{Ry} \end{aligned} \quad (1-5)$$

式中, 第一项为量子限域能; 第二项为电子-空穴对的库仑相互作用能; E_{Ry} 为里德伯能, 与尺寸无关。虽然, 该模型在量子点带隙定量计算中, 尤其在量子点尺寸很小时, 计算结果与实验结果间存在一定偏差, 但足以定性地分析带隙与尺寸之间的变化关系。量子限域能和库仑相互作用能分别与 $1/R^2$ 和 $1/R$ 成正比, 前者可增加带隙能量, 后者可减小带隙能量。当 R 很小时, 量子限域能对 R 值变化更为敏感, 随着 R 的减小, 量子限域能的增加会超过库仑相互作用能, 导致吸收和发光蓝移, 即量子限域效应。

1.1.4 表面效应

以量子点为例, 半径为 R , 其表面积与 R^2 成正比, 而体积与 R^3 成正比, 故其比表面积 (表面积/体积) 与半径 R 成反比^[30]。随着量子点尺寸减小, 比表面积将会明显增大, 表面原子所占的百分比显著增加, 如图 1-5 所示, 导致表面原子配位不足, 从而产生大量的悬键和不饱和键, 使得量子点表面化学势升高, 极不稳定, 很容易与其他原子相结合^[5,22,24]。并且这些不饱和和配位原子会导致大量表面缺陷的产生, 而这些表面缺陷通常充当无辐射复合中心, 猝灭量子点的发光, 降低其发光量子效率。因此, 为了增加量子点的稳定性, 消除表面缺陷态对量子点发光性质的影响, 通常需要在量子点表面修饰有机配体或包覆宽带隙的半导体壳层进行钝化, 修复表面悬键, 消除由表面缺陷引入的无辐射复合中心^[8,9]。

1.1.5 半导体量子点的发光性质

半导体量子点经外部能量激发后, 电子从基态跃迁到激发态。处于激发态的

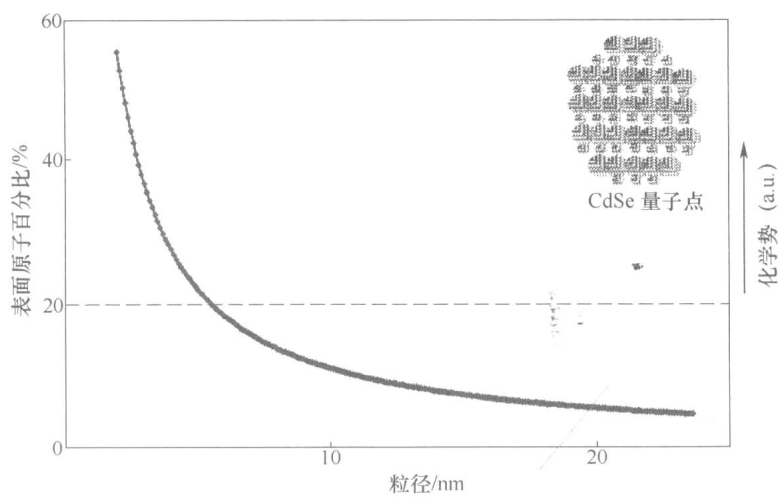


图 1-5 不同尺寸 CdSe 量子点的表面原子所占百分比与粒径的关系曲线^[22]

电子可能会与空穴形成电子-空穴对，即激子。电子和空穴以辐射复合或无辐射复合的方式将能量释放掉，电子回到基态。辐射复合过程产生光子，无辐射复合过程产生声子或俄歇电子。电子和空穴辐射复合的途径主要包括带边辐射复合、缺陷态辐射复合和敏化中心辐射复合过程^[31]。

(1) 带边辐射复合^[31]。最常见的辐射复合过程是本征半导体或绝缘体的带边或近带边（激子）复合。直接由导带的激发态电子与价带空穴复合产生发光的过程称为带边辐射复合，其释放的能量等于带隙能量。通常激发态电子会与价带空穴束缚在一起形成激子，束缚能约为几个毫电子伏，使得激子能量略小于带隙能量。因此，激子的复合属于近带边复合。

(2) 缺陷态辐射复合^[8,27,31]。尽管人们通过各种方式对量子点表面进行钝化，但是量子点的表面仍然存在许多悬键和不饱和键，产生大量的表面缺陷。另外，在核/壳量子点的核壳界面处，由于核材料与壳层材料间的晶格失配，会导致晶格畸变，产生很多界面缺陷。量子点中的辐射复合也可以来自以上这些缺陷态。缺陷态可以分为浅能级缺陷态和深能级缺陷态。距离导带或价带能级较近的为浅能级缺陷态，而距离导带或价带能级较远的为深能级缺陷态。通常，在极低温度下热能不足以将载流子从缺陷态中热激发出去，所以浅能级缺陷态表现为辐射复合发光，而深能级缺陷态的寿命通常很长，所以大部分的深能级缺陷态表现为无辐射复合。

(3) 敏化中心辐射复合^[31]。在实际应用中，大多数的发光材料不是利用带边复合机制发光，而是利用敏化中心复合机制发光。因为利用带边复合机制发光的材料的斯托克斯位移（Stokes Shift）通常较小，很容易发生自吸收，使得材料

发光量子效率降低。敏化中心复合发光来源于施主与价带、导带与受主以及施主与受主间的电子和空穴复合。其发出的光子能量小于禁带宽度,因而具有较大的斯托克斯位移,能有效地抑制由于自吸收引起的发光量子效率降低。此类材料的发光性质取决于敏化中心的种类,适当地选择基质和掺杂离子,可得到不同波段的发光。敏化中心通常不是孤立的,会受到周围基质晶格的影响,因不同敏化中心受影响程度不同,可以分为分立发光中心与复合发光中心。

分立中心发光是指由局域在敏化中心内部的电子跃迁产生的发光。电子只是获得能量被激发,但并没有离开敏化中心,因而敏化中心与基质晶格间的耦合较弱,所以分立中心发光是敏化中心内部的跃迁。稀土离子 Cr^{3+} 和过渡族金属离子 Mn^{2+} 属于这类发光中心。复合中心发光是电子被激发后,离开原来的敏化中心,进入导带,再与离化的敏化中心内的空穴复合产生的发光。这类敏化中心与基质晶格间的耦合作用较强,基质吸收能量,以能量传递或碰撞激发的方式将能量传递给敏化中心。因为基质的导带参与发光过程,所以通过调控基质导带的位置不仅可以调节量子点的吸收带边,还可以调节发光峰位。过渡族金属离子 Cu^{2+} 就属于这类发光中心。

1.2 半导体量子点太阳能电池及其发展现状

化石能源(煤炭、石油和天然气等)日益枯竭,温室效应带来的生态灾难频频发生,原子能源的安全性及核废料的处理受到公众质疑,能源问题已经成为制约国际社会经济发展的瓶颈^[32~35]。越来越多的国家开始实行“阳光计划”,开发可再生的清洁能源,尤其是太阳能资源,寻求经济发展的新动力。太阳能电池共经历了三个时代^[34,36~38]。第一代太阳能电池是以单晶硅和多晶硅为光敏材料的太阳能电池,这种太阳能电池已经商品化,最高功率转换效率可以达到25%^[38],但其制造成本很高。第二代是多元化合物(CdTe 、 CuInSe_2 和 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 等)薄膜太阳能电池,其材料和加工成本较第一代太阳能电池明显降低,然而该类电池的效率普遍低于第一代太阳能电池^[34,37,38]。由于半导体量子点具有很多独特的性质,例如尺寸调谐的带隙、可溶液处理、高的消光系数及多激子效应等,基于半导体量子点的太阳能电池引起了科研人员的广泛关注,并被认为是极具潜力的第三代光伏器件。量子点太阳能电池按照载流子分离机制可分为肖特基结量子点太阳能电池,耗尽型异质结量子点太阳能电池和量子点敏化太阳能电池^[34,37~40]。

1.2.1 肖特基结量子点太阳能电池

此类电池结构非常简单,通过在ITO透明导电电极上涂覆量子点光敏层,与ITO电极形成欧姆接触,再在量子点层上加载一层具有低功能函数的金属电极

(铝、钙和镁等), 在其内部形成自建电场, 如图 1-6 所示^[34,38,39,41]。量子点光敏层吸收太阳光产生电子-空穴对, 然后在半导体量子点/金属电极界面分离。PbS 和 PbSe 量子点被广泛地应用于肖特基结量子点太阳能电池的构建。2007 年, Sargent 研究小组证明将量子点表面的长烷基链替代为短链配体能够改善载流子的传输, 并制备了第一个基于 PbS 量子点的肖特基结量子点太阳能电池, 其 AM 1.5G 功率转换效率可达 0.5%^[42]。通过缓慢生长法制备的 PbS 量子点, 能有效

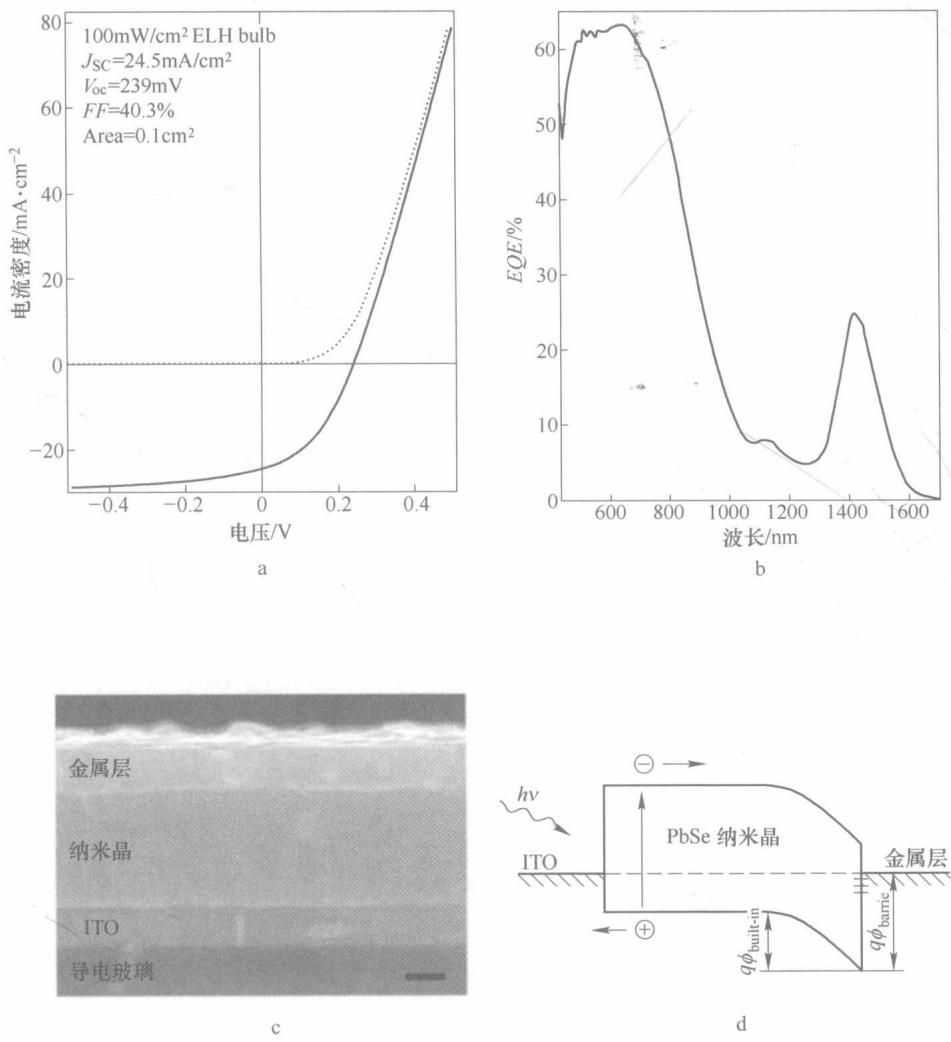


图 1-6 肖特基结 PbSe 量子点太阳能电池^[41]

a—太阳能电池器件的 I - V 曲线; b—外量子效率曲线;
c—断面扫描电镜照片; d—能级示意图