

分类号： O611
密 级： 公开

单位代码： 10363
学 号： 2220620127

题 目 基于半导体异质结纳米器件的构筑及其光电
响应性能研究

Title Research on the Fabrication of Semiconductor
Heterojunction Nanodevices and Photoelectric
Response Properties

学生姓名：	王凡
指导教师：	钱银银
专 业：	化学
研究方向：	洁净能源材料及光电转换化学

答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：王凡

日期：2025年5月10日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：王凡

指导教师签名：钱银银

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

基于半导体异质结纳米器件的构筑及其光电响应性能研究

摘 要

实现高性能光电器件一直是科研人员的研究热点。随着电子产业的快速发展,基于半导体特性和异质结构建策略设计出更优异的光电器件,已成为光电领域的重要课题。此外,纳米材料的独特结构对光电响应性能起着关键作用。通过对合成的纳米颗粒、纳米花、纳米线和纳米棒阵列等不同纳米结构进行对比,我们发现垂直结构的纳米棒阵列具有更优异的光电性能。

金属硫化物半导体纳米材料不仅具有合适的带隙,而且在近紫外和可见光范围内展现出稳定的光电响应。然而,单组分光电器件的光响应范围较窄,对红外光几乎没有有效的光电响应。因此,本课题通过调研选择了异质结构建的方法,成功拓宽了光谱响应范围,并大幅提升了光电性能。课题研究构筑的 $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 和 $\text{CdS}/\text{CuSbS}_2$ 异质结,均实现了宽带响应和高性能。特别是对于红外光响应,具有优异性能的碲化铟 (InSb) 由于其独特的性质,在红外光响应器件的设计中具有重要意义。基于理论分析,本文在高性能宽光谱光电器件构建方面的研究内容如下:

(1) 不同硫化镉 (CdS) 纳米结构的合成与光电性能测试: 通过选用不同的镉源、表面活性剂和溶剂,合成了硫化镉的纳米颗粒、纳米花和独特的纳米棒阵列。在相同 1.5 V 偏置电压下,所构建的不同器件在近紫外和可见光范围内显示出高达 10 倍的开关比,响应度达到 $5.8\text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$,探测率为 $4.6\times 10^9\text{ Jones}$ 。对比发现,垂直结构的纳米棒阵列相比其他纳米形貌具有更优异的光电响应性能。

(2) 异质结的表征、机理及光电探测器响应性能研究: 本课题分别构筑了 $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 和 $\text{CdS}/\text{CuSbS}_2$ 异质结。通过扫描电镜、X 射线衍射、透射电镜、X 射线光电子能谱、能量色散 X 射线光谱等表征技术,验证了异质结构的成功构建。在此基础上,结合开尔文探针力显微镜 (KPFM) 和飞秒瞬态吸收光谱仪 (fs-TAS) 等实验数据,对异质结机理进行了理论分析。性能测试结果表明,异质结的构建使开关比提高了近 37 倍,不仅扩展了光谱响应范围,还使光电探测器具备了自供电特性、 $110\text{ }\mu\text{s}$ 的快速响应时间以及超快响应和清晰的成像效果。

(3) 铟化铟 (InSb) 红外响应光电探测器的构建: 本课题首先以低温液相合法成了铟化铟纳米线, 并与金纳米颗粒构建 InSb/Au 异质结。由于表面独特的等离子体共振 (LSPR) 效应, 该结构显著增强了光电探测性能。经过表征与性能测试, 发现该结构具备层叠异质结, 构筑的光电探测器件有着 $0.68 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度、 $1.03 \times 10^{10} \text{ Jones}$ 的探测率、宽带响应、自供电等高性能, 并且红外探测应用中展现出巨大的稳定性和潜力。

经过调研、实验、表征、分析、测试和实际应用, 本课题不仅成功构建了 CdS/Bi₂S₃、CdS/CuSbS₂ 和 InSb/Au 异质结, 还在宽光谱响应、自供电、快速响应、高探测率、高响应度和高开关比等方面实现了优异性能, 创造性地解决了半导体材料光电器件中性能较差的问题。此外, 课题研究所构建的器件在超快响应和成像应用中也表现出了显著效果, 展示了光电探测器在实际应用中的巨大潜力。

关键词: 半导体纳米材料, 异质结, 高性能, 光电探测器, 金属硫化物, 铟化铟, 成像

RESEARCH ON THE FABRICATION OF SEMICONDUCTOR HETEROJUNCTION NANODEVICES AND PHOTOELECTRIC RESPONSE PROPERTIES

ABSTRACT

Achieving high-performance optoelectronic devices has always been a research hotspot for scientists. With the rapid development of the electronics industry, designing more excellent optoelectronic devices based on semiconductor properties and heterostructure design strategies has become an important topic in the field of optoelectronics. Moreover, the unique structure of nanomaterials plays a crucial role in the photoelectric response performance. By comparing different nanoscale structures such as synthesized nanoparticles, flower-like structures, nanowires, and nanorods arrays, we found that the vertical structure of nanorod arrays has more excellent photoelectric performance.

Metal sulfide semiconductor nanomaterials not only have suitable band gaps but also exhibit stable photoelectric responses in the near-ultraviolet and visible light ranges. However, the light response range of single-component optoelectronic devices is narrow, and they have almost no effective photoelectric response to infrared light. Therefore, this research project chose the heterostructure design method through investigation and successfully broadened the spectral response range and significantly improved the photoelectric performance. The CdS/Bi₂S₃ and CdS/CuSbS₂ heterojunctions constructed by the research project have achieved broadband response and high performance. Especially for the infrared light response, indium antimonide (InSb), due to its unique properties, is of great significance in the design of infrared light response devices. Based on theoretical analysis, the research content of this paper on the construction of high-performance broadband

optoelectronic devices is as follows:

(1) Synthesis and photoelectric performance testing of different cadmium sulfide (CdS) nanoscale structures: By selecting different cadmium sources, surfactants, and solvents, cadmium sulfide nanoparticles, flower-like structures, and unique nanorod arrays were synthesized. Under the same 1.5 V bias voltage, the constructed different devices showed a switching ratio of up to 10 times in the near-ultraviolet and visible light ranges, with a response rate of $5.8 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ and a detection rate of 4.6×10^9 Jones. It was found that the vertical structure of nanorod arrays had more excellent photoelectric response performance compared to other nanostructures.

(2) Characterization, mechanism, and photoelectric detector response performance research of heterojunctions: This research project constructed CdS/Bi₂S₃ and CdS/CuSbS₂ heterojunctions. Through characterization techniques such as scanning electron microscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy, the successful construction of the heterostructure was verified. On this basis, theoretical analysis of the heterostructure mechanism was conducted by combining experimental data such as Kelvin probe force microscopy (KPFM) and femtosecond transient absorption spectrometer (fs-TAS). The performance test results showed that the construction of the heterojunction increased the switching ratio by nearly 37 times, not only expanded the spectral response range but also enabled the photoelectric detector to have self-powered characteristics, a 110 μs fast response time, and ultrafast response and clear imaging effects.

(3) Construction of InSb infrared response photoelectric detectors: This research project first synthesized InSb nanowires by a low-temperature liquid-phase method and constructed an InSb/Au heterojunction with gold nanoparticles. Due to the unique surface plasmon resonance (LSPR) effect, this structure significantly enhanced the photoelectric detection performance. Through characterization and performance testing, it was found that this structure had a stacked

heterojunction and the constructed photoelectric detector had a response rate of $0.68 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$, a detection rate of 1.03×10^{10} Jones, broadband response, self-powered characteristics, and excellent performance in infrared detection applications, demonstrating great stability and potential. Through research, experiments, characterization, analysis, testing and practical application, this research project not only successfully constructed CdS/Bi₂S₃, CdS/CuSbS₂ and InSb/Au heterojunctions, but also achieved excellent performance in wide-spectrum response, self-powered operation, fast response, high detection rate, high responsivity and high switching ratio. It creatively solved the problem of poor performance in semiconductor material optoelectronic devices. In addition, the devices constructed by the research project also demonstrated significant effects in ultrafast response and imaging applications, showing the great potential of photodetectors in practical applications.

KEY WORDS: Semiconductor nanomaterials, High performance, Heterojunction, Photodetector, Metal sulfides, Indium antimonide, Imaging

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 半导体纳米材料的性质.....	1
1.2.1 半导体的能带结构.....	1
1.2.2 半导体纳米材料的结构.....	2
1.2.3 金属硫化物纳米材料的性质.....	3
1.2.4 铋化铟纳米材料的性质.....	7
1.3 半导体异质结的构筑.....	7
1.3.1 异质结的性质.....	7
1.3.2 半导体-半导体异质结.....	7
1.3.3 半导体-金属异质结.....	8
1.4 半导体异质结在光电探测器中的应用.....	8
1.4.1 光电探测器的设计.....	8
1.4.2 光电探测器的工作机理.....	9
1.4.3 光电探测器的性能参数.....	10
1.4.4 宽带自供电光电探测器的优势.....	11
第二章 CdS/Bi ₂ S ₃ 异质结制备及其表征和器件性能研究.....	13
2.1 引言	13
2.2 实验部分.....	14
2.2.1 实验材料和实验设备参数.....	14
2.2.2 CdS 纳米颗粒的合成.....	14
2.2.3 CdS 纳米花的合成.....	15
2.2.4 CdS 纳米棒阵列的合成.....	15
2.2.5 CdS/Bi ₂ S ₃ 异质结的合成.....	15
2.3 结果与讨论.....	15
2.3.1 不同形貌 CdS 的表征及性能.....	15
2.3.2 异质结表征及测试部分.....	19
2.3.3 光电性能测试.....	25
2.4 本章小结.....	29

第三章 CdS/CuSbS ₂ 异质结制备及其表征和器件性能研究.....	30
3.1 引言.....	30
3.2 实验部分.....	30
3.2.1 实验材料和实验设备参数.....	30
3.2.2 CdS 纳米棒阵列的合成.....	31
3.2.3 CdS/CuSbS ₂ 异质结的合成.....	31
3.3 结果与讨论.....	32
3.3.1 表征及测试部分.....	32
3.3.2 光电性能测试.....	35
3.4 本章小结.....	37
第四章 InSb/Au 异质结制备及其表征和器件性能研究.....	39
4.1 引言.....	39
4.2 实验部分.....	39
4.2.1 实验材料和实验设备参数.....	39
4.2.2 InSb 纳米线的合成.....	40
4.2.3 Au 纳米颗粒的合成.....	40
4.2.4 InSb/Au 异质结的合成.....	40
4.3 结果与讨论.....	41
4.3.1 表征及测试部分.....	41
4.3.2 光电性能测试.....	45
4.4 本章小结.....	50
第五章 总结与展望.....	51
参考文献.....	53
攻读硕士学位期间的研究成果.....	62
致谢.....	63

第一章 绪论

1.1 引言

自 20 世纪 50 年代以来, 半导体材料逐步成为电子元件的核心组成部分。随着物联网技术的不断发展, 光电探测器等可穿戴光电设备已广泛应用于实时成像与生物体征监测等领域^[1-3], 这对光电器件的性能提出了更高的要求。近年来, 基于半导体纳米材料构筑高性能光电器件成为研究热点。合理利用半导体纳米材料的特性, 对于提升光电性能至关重要。尤其是纳米材料的量子尺寸效应、高比表面积及丰富的表面活性等优异特性, 使得半导体材料在光激发下能够实现高效的光电信号转换过程^[4]。

此外, 异质结的构建显著提升了光电器件的性能。通过调控异质结的界面, 可以实现高光吸收效率和快速载流子迁移, 从而拓宽器件的光谱响应范围; 在异质结的内建电场作用下, 电子和空穴能够有效分离, 使器件具备高响应度和快速响应时间等优异性能^[5]。同时, 控制纳米材料的形貌与结构也对光电器件性能的提升起到重要作用。均一有序的结构为载流子提供了天然的迁移通道, 确保其快速迁移; 通过调节半导体材料的带隙, 可以实现更高的光吸收效率和更宽的光谱吸收范围^[6]。

采用半导体纳米材料构筑的光电探测器, 可广泛应用于军事、医疗、传感、监控等领域^[7], 具备巨大的应用潜力和价值。当半导体材料吸收了高于其带隙的光子能量时, 产生的光生载流子在异质结内建电场的作用下定向迁移, 完成光电信号的转换^[8]。光电探测器能够捕捉这一过程, 并在超快响应、光探测、成像等实际应用中发挥重要作用^[9]。

综上, 本课题通过调研选择并合成了半导体纳米材料, 并以构建异质结为主要方法, 实现了光电探测器的宽带响应、自供电、快速响应等优异性能, 成功应用于成像和超快响应等实际场景。

1.2 半导体纳米材料的性质

1.2.1 半导体能带结构

半导体材料在光电器件中的应用持续受到广泛研究。通过选择适当禁带宽度的半导体材料, 可以灵活应对水中、黑暗等各种复杂环境。而基于量子尺寸效应的纳米材料^[10], 通过调节其形貌来调控半导体材料的带隙, 同时合理设计结构还能够加速载流子的传输, 提高光电响应速度和光电转换效率。

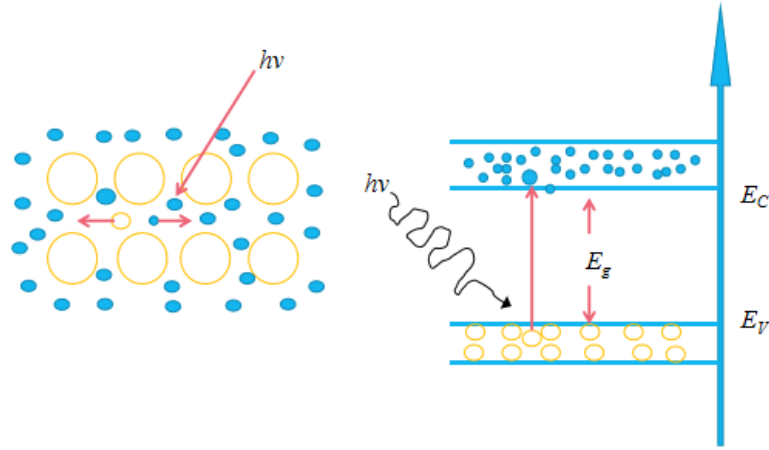


图 1-1 半导体能带结构

Figure 1-1 Semiconductor band structure

半导体具有独特的能带结构，如图 1-1 所示。在其自然状态下，仅存在价带（ E_v ）和导带（ E_c ）。当价带中的电子吸收了大于价带与导带间带隙的光子能量时，该电子将跃迁至导带，形成光生电子；与此同时，价带中将留下带正电的光生空穴^[11]。因此，半导体材料在吸收适当光能后，能够产生光生载流子，进而实现光电信号的转换。光子能量对应的激发波长通常可通过以下公式计算：

$$\lambda (nm) \leq \frac{1240}{E_g} \quad (1-1)$$

λ 为激发波长（nm）， E_g 为禁带宽度（eV）。通过公式可知，入射光波长与半导体的禁带宽度成反比关系，所以根据光探测应用所需的波长，与选择合适的禁带宽度的半导体材料是息息相关的。

1.2.2 半导体纳米材料的结构

在光电领域中，利用半导体纳米材料的量子尺寸效应是关键。当材料在某一纳米维度时，其尺寸小于或等于电子与空穴之间的距离的玻尔半径时，导致半导体的能带结构发生变化。所以半导体纳米材料的尺寸和形貌变化时，价带中电子受激发所需能量不同，实际带隙值也会变化^[12]。根据公式：

$$E_g^n = E_g^b + \frac{h^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (1-2)$$

其中， r 为纳米材料半径， m_h 和 m_e 分别是空穴和电子的质量， h 是普朗克常数， E_{Ry}^* 是有效里德伯（Rydberg）能量， e 是元电荷， ϵ 是半导体介电常数， E_g^b 是体相半导体的带隙， E_g^n 是纳米材料的带隙。可以看出纳米材料的带隙随着纳米尺寸的减小而增加，发生更明显的能带分裂。

此外，合适的纳米材料形貌也是提升光电性能的关键，垂直结构提供了载流子快速传输通道，三维结构有着更大的比表面积，有着更高更宽的光吸收，更有利于异质结调制载流子的分离，抑制电子-空穴对的复合速率^[13,14]。同时，在晶

体中不同的晶型，不同的晶面，表现出的性能也有差异，并且伴随着不可避免的缺陷等因素^[15]，想要充分利用半导体纳米材料来构筑高性能光电探测器，还需要进行更多的探索。

1.2.3 金属硫化物纳米材料的性质

纳米结构的金属硫化物材料是直接带隙半导体纳米材料，具有高的光吸收系数、稳定性、灵敏度以及优异的的电子学和光学特性，在构筑光电器件、军事激光器、生物传感、医学检测等方面，都具有杰出的发展潜力和前景^[16,17]。由简单水热法构筑纳米结构的光电探测器近年来取得了巨大的进展，其表现出的高性能是基于材料的异质结合成方法和适用性以及器件的结构和设计。

CdS 具有合适的直接带隙和能带位置，构筑可见光波段高性能光电探测器，表现出高量子效率的光吸收、高响应性和高探测率，成为光电探测器等光电器件领域中最有前途的半导体材料。Kumar S S 等人^[18]通过简单工艺改变衬底温度制备的 CdS 晶粒的光响应度为 $0.37 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ ，探测率为 $2.7 \times 10^{10} \text{ Jones}$ ，但有着较慢的 0.28 s 的响应时间。Salih E Y^[19]报道了纳米结构 CdS/Si 宽带光电探测器从 532 nm 至 1064 nm 波长光响应，但响应度较低为 $25 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。此外，Reddy B K S 等人^[20]通过简单溶液处理，构筑 TiO_2/CdS 异质结光电探测器，在零偏压下，得到 $0.1 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度和 81 ms 的快速响应时间。可见 CdS 光电探测器有响应率低、信噪比差、暗电流较高和较慢的响应时间等缺点。对快速响应或具有特殊需求的光电探测器的构建，通过有效策略来提高 CdS 光电探测器的性能亟待改善。

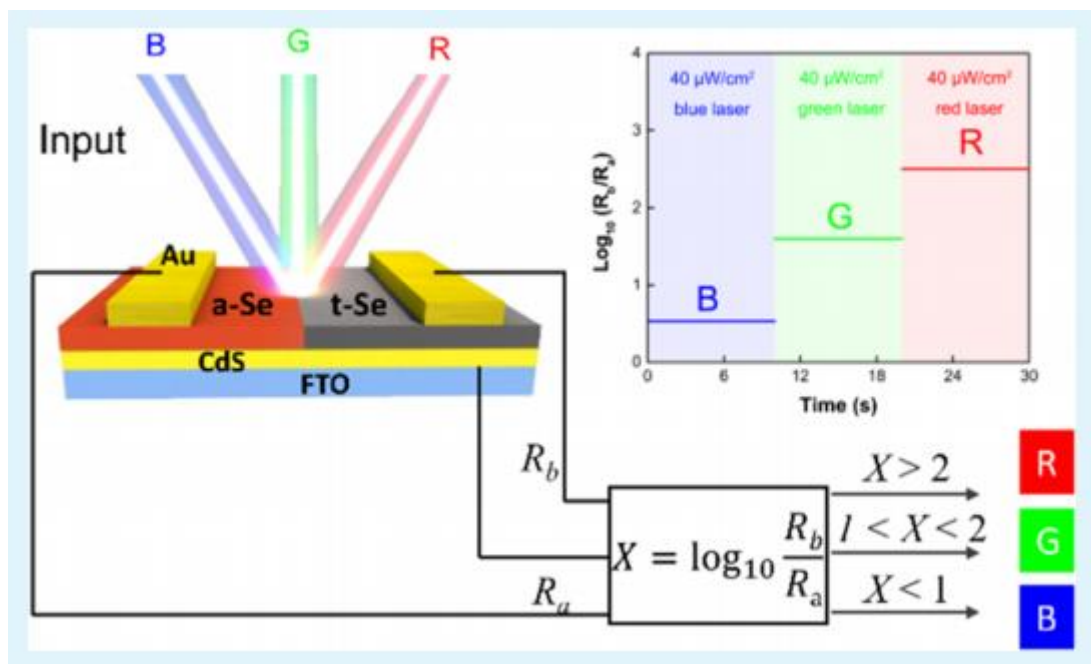


图 2-1 CdS/Se 异质结光电探测器在颜色识别中的应用^[22]

Figure 2-1 Application of CdS/Se heterojunction photodetector in color recognition

根据文献中所报道, 可以通过掺杂剂辅助 CdS 带隙调谐, 但也会出现由于在材料中外部杂质的掺杂后, 导致较低的光谱范围响应。其中, 掺杂杂质有利于光生载流子或自由电子和空穴的产生, 并且掺杂离子, 会一定程度上调整基体材料的形貌尺寸, 改变了半导体材料的能级和带隙。CdS 薄膜器件的性能受薄膜厚度、晶粒尺寸和形貌的影响较大。Ganesha K V S 等人^[21]在 CdS 中掺杂 Cu 后, 利用 Cd 间隙和 S 空位等天然缺陷的存在, 金属离子在 CdS 间隙处表现出快速的迁移率, 实现了探测器的快速的光响应, 并通过改变掺杂量, 确定具有 10 % Cu 浓度的 CdS 薄膜是光探测目的的最佳掺杂比例。

根据纳米结构的不同, 开发多种纳米形貌, 如纳米线、纳米颗粒、纳米花等来提高光电探测器的性能也是一种常用策略之一。Chang Y 等人^[22]以硫化镉负载不同形貌的 Se 实现了光电探测器对颜色的识别能力; Liu Y 等人^[23], 以 CdS/Sb₂Se₃ 异质结, 构筑的光电探测器可用于水下成像; Shang F 等人^[24]在 GaAs 纳米线上生长 ZnO, 得到高比表面积和高密度表面态的纳米线光电探测器, 其光致发光强度平均提高了 20 倍以上; Wu Q 等人^[25]合成了独特的 MoS₂ 与 WO_{3-x} 纳米颗粒的复合结构, 基于半金属性质和协同效应, 性能比没有负载纳米颗粒的 MoS₂ 器件提高了近 100 倍; Li Z^[26]等人通过热处理 CdS, 得到 CdS/CdSO₄ 纳米花结构, 实现了更高的 0.2 μ A 的光电流、2.8 ms 的响应速度、0.3 A·W⁻¹ 的响应度和 6×10^9 Jones 的探测率。

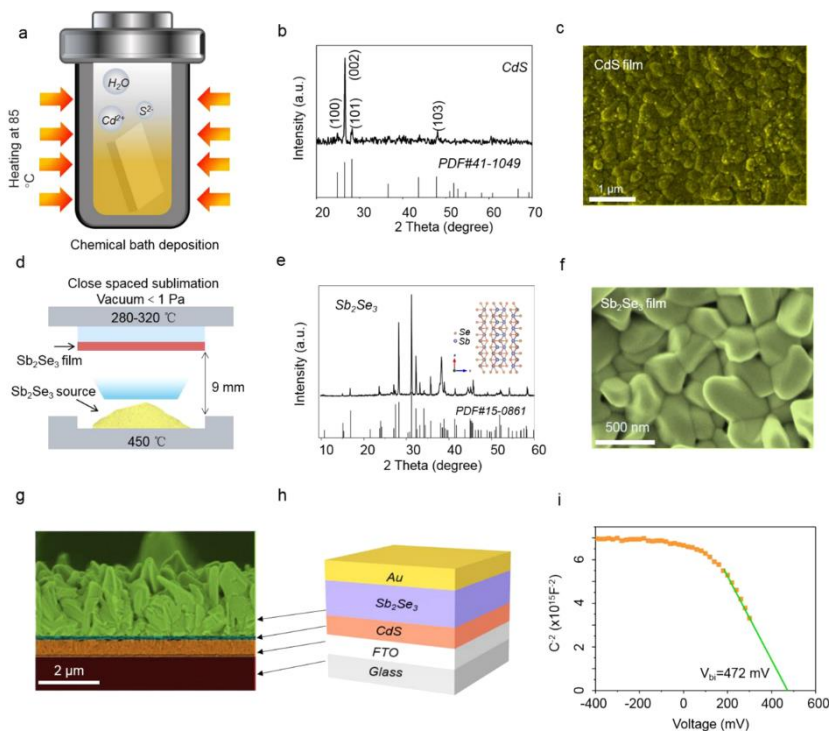


图 2-2 CdS/Sb₂Se₃ 异质结光电探测器在水下成像中的应用^[23]

Figure 2-2 Application of CdS/Sb₂Se₃ heterojunction photodetector in underwater imaging

垂直结构更有利于载流子的快速传输,Tian W^[27]等人通过构筑一种简单的垂直异质结结构 ZnO/SnO₂, 进一步提升了光电探测器的性能。其垂直结构的优势在于, 两个半导体紧密接触时, 更短的载流子传输距离, 有助于更有效地分离电子-空穴对。此外, 更小的电极间距离, 有效地减少了载流子输运过程中的损耗。

根据文献调研了解到具有良好光响应的半导体如 CdS、PbS、ZnO、GaN 等, 由于其制造成本低, 合成方法简单, 可加工性强, 并且具有优越的光电性能^[28-30]。但是, 部分金属硫化物半导体纳米材料含有重金属, 多以硫化镉 (CdS) 和硫化铅 (PbS) 的形式为主, 由于具有卓越的光电探测性能, 所以极大的应用于光电探测器的组成部分。然而, 这些重金属的污染和毒性是毋庸置疑的^[31]。因此, 这些含有部分重金属的纳米材料医学或生物等方面的应用中一般不被受到青睐。同为半导体硫族化合物的丰富且无毒的硫化铋 (Bi₂S₃), 同样具有直接能量带隙, 同时, 还有着高载流子迁移率 (200 cm²·V⁻¹·S⁻¹) 和特殊的光吸收系数 (10⁵ cm⁻¹)。此外, Bi₂S₃ 的高塞贝克系数, 其纳米结构特性还被发现与热电性能相关, 在光电探测器、光伏电池、光催化等光电领域都得到了部分应用^[32,33]。其作为一类新型的光电探测器材料, 还可以应用于制造可贴合到人体皮肤上的设备^[40]。部分光电器件的材料含有毒性, 可能对人体造成致命威胁, 因此, 选择适合人体检测和可穿戴设备的材料至关重要。Rong P 等人^[34]通过水热法制备了柔性 Bi₂S₃ 纳米纤维膜, 该材料在空气中表现出优异的稳定性、抗弯曲性、高响应度 (4.7 mA·W⁻¹) 和高探测率 (2.9×10⁹ cm·Hz^{1/2}·W⁻¹)。值得注意的是, Bi₂S₃

中的本征缺陷和硫空位能够在带隙中产生局域调节, 形成诱导掺杂, 并且陷阱态为载流子提供了更短的传输路径, 从而实现了高性能。硫族化合物作为新一代光电器件材料, 已显示出巨大的潜力, 可与特定电子器件集成, 并实现日常柔性可穿戴光电器件的构建。光电探测器不仅能够类似人眼可见光的光谱范围内工作, 还具有在紫外和红外光谱范围内的巨大潜力。尤其是在红外探测方面, 尽管人眼无法感知红外光, 但它能穿透物体并用于探测和信息传递。许多研究报道了利用具有优异光学性能的半导体纳米材料进行红外探测。例如 Wang S B 等人^[35]通过高温退火处理铜丝, 成功生长出了具有垂直结构的 CuO 纳米线, 制备的光电探测器可用于红外探测。Sheng B 等人^[36]通过 MoS₂/MoTe₂ 异质结中双分子层的耦合跃迁, 基于层间载流子的吸收与转移, 成功制备了高响应度 (0.55 A·W⁻¹) 的宽带红外探测器。Gao R 等人^[37]通过特殊的低温工艺, 将 (Bi,Sb)₂Se₃ 合金薄膜与 CdSe 沉积在集成电路 (ROIC) 衬底上, 实现了红外波段的材料识别和红外成像。

通过对传统硫化物的广泛研究, 为本课题设计 CdS/Bi₂S₃ 异质结光电探测器提供了清晰的思路, 最终构建的器件实现了近紫外到红外光响应的高性能, 并具

备了优异的超快响应和实际应用中的成像效果。和优异的超快和成像实际应用效果。

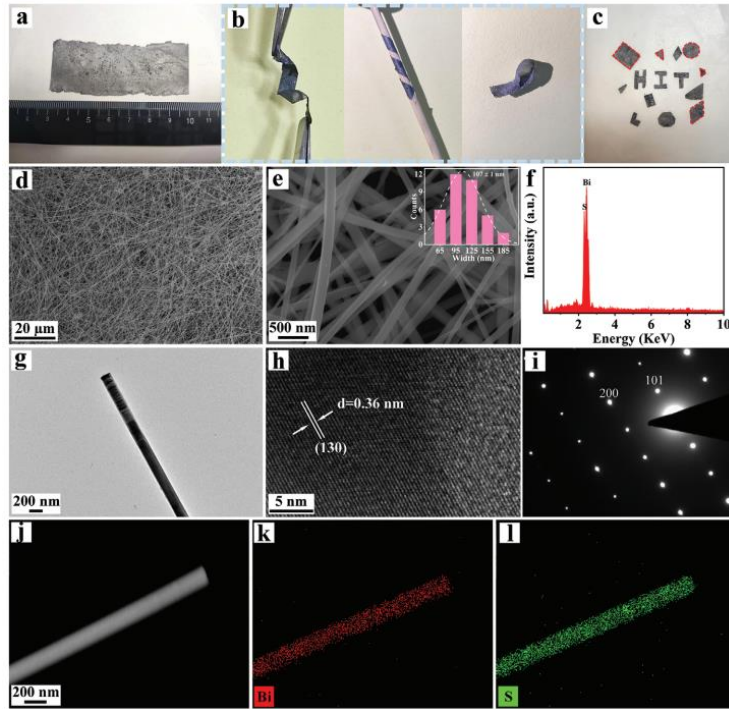


图 2-3 柔性 Bi_2S_3 纳米纤维膜用于日常可穿戴设备^[34]

Figure 2-3 Flexible Bi_2S_3 nanofiber film for everyday wearable devices

此外，一种新兴的 p 型半导体 CuSbS_2 具有良好的稳定性、优异的电荷转移特性、较高的吸收系数、适中的直接带隙（约 1.3 eV）、无毒且资源丰富等优势，广泛应用于光电、光伏电池、光催化和储能等领域^[38,39]。与稀缺且昂贵的硫系材料中的铟（In）相比，锑（Sb）因化学性质相似而成为一种更具替代性的元素， CuSbS_2 因此成为研究热点。多数研究集中在其光伏特性上，但其同样展现出优异的光电特性。例如，Parekh Z R 等人^[40]采用垂直布里奇曼技术（VBT）制备的光电探测器，分别在平行和平面垂直构型下，展现出 $30 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度和 $3.3 \times 10^7 \text{ Jones}$ 的探测率。Wang Y 等人^[41]通过旋涂法在衬底上原位生长致密 CuSbS_2 薄膜，并通过银掺杂有效抑制反转缺陷，使得光电探测器的响应度和外量子效率提高了 70 倍以上。更有趣的是， CuSbS_2 在近红外（NIR）区域展现出优越的光电特性，成为光电器件中具有创新潜力的候选材料。Vinayakumar V 等人^[42]通过溶沉积 Sb_2S_3 、热蒸发 Cu 并结合真空炉热处理，制备了 CuSbS_2 薄膜，应用于近红外光电探测器，展现出对近红外光的良好稳定性和可重复性，且在不同偏压下性能稳定。

尽管 CuSbS_2 作为新兴的 p 型半导体材料在光电探测领域的研究较少，但它为本课题研究提供了新的思路。本研究成功构建了 $\text{CdS}/\text{CuSbS}_2$ 异质结光电探测器，所制备的器件具有宽带光谱吸收和快速响应等优异性能。

1.2.4 铟化镉纳米材料的性质

铟化镉 (InSb) 是一种典型的小带隙III-V族半导体纳米材料, 具有易于均匀生长的特性, 且电学性能优异, 因此广泛应用于红外探测器、传感器等高速电子器件的制备。其纳米线不仅展现出卓越的光学性能, 还具备较高的吸收率和反射率, 在光电探测领域表现出优异的响应速度和稳定性。Salimpour S 等人^[43]通过构建多层结构的 InSb 红外光电探测器, 成功降低了暗电流, 同时提高了电阻率和探测率。Krag W E^[44]等人制备的 InSb-MOS 器件, 通过调控偏置实现了优良的充放电特性。Li Q 等人^[45]则利用 LSPR 效应增强光探测性能, 制备的 ZnO/CuO/Au 异质结构通过集体电子振荡的 LSPR 现象, 显著提升了响应度和探测率, 至少提高了一个数量级, 为提升光探测设备的响应性、灵敏度和整体性能提供了新的途径。

通过调研, 发现 LSPR 效应显著提升光电性能, 为本课题在合成 InSb 纳米线基础上, 构建新颖的 Au/InSb 异质结提供了研究思路, 最终实现了具有宽带响应、自供电和快速响应等高性能的 Au/InSb 异质结光电探测器。

本课题通过文献调研, 基本掌握了半导体材料在光电探测器中的应用前景与潜力, 并了解到单一半导体材料的光电性能受到物理化学性质的限制。通过构筑异质结, 能够有效改善其光电性能, 并通过有效的器件设计, 极大提升了光电响应性能^[46]。此外, 该器件在单点成像和超快响应的实际应用中展现出了显著效果。课题组的研究不仅展示了多方向构筑异质结的有效成果, 还为半导体材料在光电探测器中的应用策略提供了巨大的潜力。

1.3 半导体异质结的构筑

1.3.1 异质结的性质

通常情况下, 半导体中价带的电子在吸收入射光激发后进入导带, 随后与价带中的空穴迅速复合, 导致光电性能较差。通过构建能带结构匹配的异质结构, 可以在异质结界面实现协同作用, 有效地分离和转移光生载流子, 从而显著提高光电性能, 如效率、功率和稳定性等^[47]。此外, 异质结的构建还会引入杂质和缺陷, 并产生磁场变化, 促进载流子的快速传输, 延长载流子寿命, 从而提升外量子效率。异质结构建策略已广泛应用于各种光电器件, 如光电探测器、光伏电池、光催化和光水解等。

1.3.2 半导体-半导体异质结

当两个半导体紧密接触时, 由于材料能带位置的差异, 费米能级较高的半导体 S_1 中的光生电子会流向费米能级较低的半导体 S_2 , 导致 S_2 表面积累负电荷,

而 S_1 表面则积累空穴。这种电子和空穴的分布在异质结界面形成了一个由 S_2 指向 S_1 的内建电场, 进而形成肖特基势垒。内建电场有助于有效分离光生载流子, 减少电子-空穴对的复合速率。通常, 构建异质结的半导体材料能够获得更强、更宽的光吸收范围, 进而提高光电转换效率。Wang J 等人^[48]构建的 CdS/CuO 异质结表现出更高的光催化性能。Lin Y 等人^[49]制作的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结构, 在降解罗丹明 B 的光电活性方面表现出色。Yang G 等人^[50]所制备的 CdS/ZnO 核壳异质结构大大提升了载流子传输速率。Su Y 等人^[51]通过硼掺杂 TiO_2 , 增强了其宽带和强光吸收能力。可以看出, 研究者们已经将构建异质结构视为提升光电性能的有效通用策略。

1.3.3 半导体-金属异质结

半导体-金属光电探测器成为了一种极具吸引力的光电器件, 金属由于其局部表面等离子体共振 (LSPR) 效应被广泛研究^[52,53], 该效应可以显著提高材料的光学性能, 并且有着高速运行的能力, 并且在光电探测器领域也表现出优异的特性。由于其表面活性高, 这样的器件结构性能, 将严重依赖于表面条件。对同类型的光电探测器的文献调研发现, 即使表面陷阱态密度低, 器件性能也会出现部分异常, 如光电流增益低和暗电流过大等问题。开发合适的表面技术, 制造具有合适可靠可重复性高的半导体-金属异质结探测器至关重要。Chen H Y 等人^[54]制备 ZnO/Au 光电探测器, 在 0 V 偏压下, 对紫外光谱响应度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$, 具有自供电特性。Li Y^[55]等人利用 MoS_2 外壳包裹 Au 纳米颗粒, 响应度高达 $22.3 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 有着优越的光响应和稳定性。通过文献调研可以看出, 选择构筑合适的异质结构对光电探测器的实际应用具有重要影响。

1.4 半导体异质结在光电探测器中的应用

1.4.1 光电探测器的设计

光电探测器是一种基于光电效应, 探测吸收的光信号转化为电信号过程的器件, 对现代光电技术研究具有重要意义。传统的半导体光电探测器 (如硅、锗) 受限于制造成本高、器件设计复杂、吸收的光波段有限等方面。在传统的光电二极管中, 视为吸收一个光子转换一个电子过程, 外部量子效率理论不完善, 偏向于理想化, 时间响应被量化。而一些其他半导体材料如 CdS、 Bi_2S_3 、 CuSbS_2 、InSb、ZnS、ZnO 等, 具有宽波段的光吸收, 并且制造成本低, 器件构筑简单, 同时, 通过构筑异质结具有自供电特性的光电探测器^[56], 不需要外部供电的自驱动工作, 更适用当下光电技术发展需求, 此外, 针对特殊环境下, 如低光下的高信噪比成像、设备高帧率等现代需求, 需要自供电同时还需要具备高探测率、高灵敏

度、高响应度和高响应速度等高性能。Wang Y Q 等人^[57]利用 InSe/Ga₂O₃ 异质结构构筑了紫外光电探测器，在不需要外部电源供给下，对 230 nm 紫外光有着 123 $\mu\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的响应度和 4 fA 的暗电流。Che M 等人^[58]合成的 PdSe₂/2H-MoTe₂ 异质结光电探测器，不仅有着 (372 nm 至 2200 nm) 宽带响应和自供电特性，并且 $7\times 10^3\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的响应度和 8×10^{12} Jones 的探测率以及偏振探测效果，为构建现代所需高性能电子器件提供了解决方案。

此外，掺杂对光电探测器的性能提升也至关重要。通常情况下，半导体在吸收光能后激发的光生电子与空穴会发生多种复合过程，伴随着非辐射驰豫过程和荧光发射^[59]等。当直接带隙半导体材料在没有掺杂时，吸收的光能使得电子进行带间跃迁，但引起的导带中的电子直接与价带中的空穴复合效率相当低，能量等于带隙间的能力。在这种情况下，由杂质引起的带边发光效率非常低，而在不同位置俘获的电子和空穴通过辐射和非辐射隧穿需要较长的衰减时间。并且表面复合会占主导方式，并可能保留和占据非辐射复合。当在半导体材料中引入杂质或存在缺陷时，在材料的带隙状态会发生变化，可能会出现新的复合路径，并且当价带中接受了自由电子，或导带贡献电子时，由于杂质附近的载流子磁场变化，会导致更快速的载流子传输，从而增加纳米材料的外量子效率^[60]。Tang J 等人^[61]针对高帧率成像方向的应用，对比单独 In₂S₃ 纳米片表现出高响应度，但响应时间较慢，在掺杂 Cu⁺后极大提高了光电探测器的响应速度，并且几乎没有牺牲响应度；Cao F 等人^[62]基于 CdS 掺杂不同比例的 O，具有自供电特性， $0.48\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$ 高响应度，0.54 ms/2.21 ms 的快速上升时间/衰减时间。选择合适的半导体材料和合成方法以及构筑异质结等策略来设计光电探测器，可以有效的提高光电探测器的探测性能。

同时，构建合适形貌的半导体异质结构，以及构筑器件衬底的选择和器件结构，对光电探测器性能也有着重要影响。Wu W L 等人^[63]依据制备的 ReSe₂/WSe₂ 独特异质结构，具有更短传输距离，实现器件的超灵敏特性和偏振角识别功能。Fu X W 等人^[64]构筑的夹在两片石墨烯间的 ZnO 纳米线垂直结构，具有特殊的载流子传输通道和高比表面积，实现了高性能探测器的开发。

1.4.2 光电探测器的工作机理

光电探测器吸收了特定波长的光信号后进行响应，发出电信号的变化，经过外电路的测量后，得出量化的光电信号之间的转换。这样的探测主要是基于电子在吸收了光子能量后，发生的光电导效应、光伏效应、共振极化效应、光电发射效应、晶格振动、电子相互作用等。光电导效应是当吸收了特定波长光子能量后，半导体价带中的电子激发跃迁后，在一定的电场下，会在导带中自由移动，经过外电路的测量，表现出光电流的显著增加；光伏效应是当构筑合适的异质结构，

光生电子空穴在异质结界面处的内建电场的作用下，载流子被有效的定向分离，形成电势差；共振极化效应主要体现在表面等离子体共振效应，是基于金属表面发生光的全反射过程形成的等离子体波与入射电磁波之间形成共振现象，表现出表面电荷震荡和表面电场的增强；当电子吸收了足够的光子能量，直接跃迁至真空能级的过程，即光电发射效应；此外，当电子吸收光子的能量后，还会转化为其他形式的能量，如激子、声子，他们与电子之间也存在相互作用，并且在晶体中还会产生振动和热效应等^[65]。根据上述工作机理，灵活设计合理的光电探测器是至关重要的。

1.4.3 光电探测器的性能参数

光电探测器的性能依赖于半导体材料本身，基于光电效应，经过如下载流子的形成、传输、分离、复合等过程以及形成光电流的响应速度、转化率、稳定性、探测率、响应度等参数来评估，具体如下：

(1) 载流子传输时间

当半导体吸收光能，受激发产生光生电子-空穴对，在偏压 V_{ds} 下分离，经外电路测试得到光电流 I_{ph} ，当在黑暗条件下，较小的源漏电流的为暗电流 I_{dark} 。一般来说，外偏压较高，分离效率更高，但暗电流也会提高，并且载流子寿命和迁移率也可能降低。其中来表述传输时间可以用如下公式表述：

$$T_{transit} = \frac{L^2}{\mu V_{ds}} \quad (1-3)$$

其中 V_{ds} 为外电路偏执电压， μ 为载流子迁移率， L 为器件有效光敏面积。

(2) 光电导增益

当材料吸收光能产生载流子时，部分光生载流子迁移后参与形成光电流，称为光电导增益，公式如下：

$$G = \frac{T_{carriers}}{T_{transit}} \quad (1-4)$$

定义为载流子寿命与传输时间的比值。通过公式可以看出，更短的传输时间可以获得高的光电导增益，但相应的响应速度会降低，同时也受到载流子寿命的影响。

(3) 光谱响应

一般来说，基于材料带隙所吸收的光子能量的不同，光谱响应范围基于材料本身的实际带隙值。例如 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 带隙值约为 4.8 eV，可用于紫外光探测，带隙约 2.4 eV 的 CdS 用于可见光探测，而约 0.17 eV 的 InSb 可用于红外光探测。根据具体需求，选择合适的半导体材料来构建光电探测器可以实现特性探测。

(4) 响应度 (R)

响应度是光电探测器的重要参数，是指在一定光功率密度下，产生光电流的大小，是光信号转换为电信号的能力，定义为光电流 I_{ph} 与入射光功率的比值，

P_{in} 为入射光功率, P 为光功率密度, S 为有效光敏面积表述为如下公式:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{in}} = \frac{I_{ph}}{PS} \quad (1-5)$$

(5) 外量子效率 (EQE)

外量子效率与响应度密切相关, 表示入射光子数与参与电流形成的载流子对数的比值, 用如下公式表示:

$$EQE = \frac{Rhc}{e\lambda} \quad (1-6)$$

其中, c 为入射光的速度 ($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$), e 为元电荷量 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), R 为响应度 ($\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$), λ 为入射光波长 (nm)。由公式可知, 材料的光吸收能力越强, 并且载流子被俘获和复合的程度越低, 可以得到高外量子效率。

(6) 响应时间 (τ)

响应时间是对应光电转换的响应速度, 当入射光信号转化为电信号, 从最大光电流的 10 % 上升至 90 % 所需的时间, 称为上升时间, 相对应的则是下降时间, 其影响因素有很多, 其中主要受材料的陷阱态密度和缺陷以及器件本身组装的本征结构和稳定性因素。

(7) 探测率 (D)

探测率是光电探测器的核心指标参数之一, 表示对光信号的捕捉能力, 取决于器件的灵敏度、有效光敏面积、响应度、噪声大小等因素。表述为如下公式:

$$D = \frac{R\sqrt{S}}{\sqrt{2eI_{dark}}} \quad (1-7)$$

其中, e 为元电荷量, R 为响应度, S 为有效光敏面积, I_{dark} 为暗电流。

(8) 开关比

开关比是通过光电流与暗电流比值大小, 来评价光电探测器, 光电流相对于暗电流的提升程度。开关比越大, 说明光电流提升效果明显。

(9) -3 dB 带宽

-3 dB 带宽是指光电探测器在光响应过程中, 由于占据的频率范围不同, 对器件响应具有重要影响, 测试器件在不同频率下的光响应, 得到对应的最大光电流 0.707 倍时的频率, 该频率则为 -3 dB 带宽所对应的频率值, 称为截止频率。

1.4.4 宽带自供电光电探测器的优势

为了实现适应性强, 稳定性高, 多功能快速电子器件的构筑, 宽带响应和自供电特性是关键。宽带响应既能应对各种不同的外界条件, 又能保证稳定高效的工作能力, 可以实现通过单个设备检测多种不同光波段, 自供电特性也是控制和体现高性能的保证^[66]。目前已经开发应用了多种光电探测器, 包括水下成像探

测器、特殊波长探测器、识别探测探测器、光导探测器等。但不可避免地存在响应速度慢、空气稳定性差、暗电流过大等问题^[67]。特别是用于成像，宽带、自供电、响应速度和稳定性是光电探测器必不可少的光电性能，同时也用于制造器件、化学分析、红外检测、集成电路等。宽带自供电光电探测器可作为日常佩戴和使用的光电基础设备，包括室内、室外和一些公共场所。目前，由于异质结的固有优势，通过不同带隙材料配合器件的结合来构建异质结，是实现自供电、宽带探测能力的一种通用的策略，但选择带隙合适的材料来构建异质结的过程复杂且昂贵是一个亟待解决的问题^[68,69]。

第二章 CdS/Bi₂S₃ 异质结制备及其表征和器件性能研究

2.1 引言

纳米材料在过去二十年中一直是研究人员关注的重点。由于纳米尺寸效应，尺寸较小的纳米材料在微观结构下会显著影响半导体材料的能带分裂。当材料的尺寸小于玻尔半径时，能带分裂现象更加明显，从而调节半导体材料的带隙大小，并能根据不同光源实现一定程度的调整。此外，均一有序的纳米材料和合理的纳米结构对半导体材料中载流子的有效分离、载流子复合的抑制以及光电转换效率的提高等方面具有明显效果。均匀分布的纳米材料有利于载流子的快速转移，其优化的传输路径能够实现高效能，尤其是垂直结构能够提供更短的传输路径，适合电子和空穴的快速迁移。

CdS 具有合适的直接带隙和能带位置，在可见光范围内展现出优异的光探测性能。本章首先通过合成不同形貌和结构的 CdS 纳米材料作为基底，探讨其对器件光电性能的影响，涵盖了纳米颗粒、纳米花和纳米棒阵列，并采用扫描电子显微镜（SEM）和 X 射线衍射（XRD）等表征技术，进一步研究了纳米材料形貌变化对器件性能的影响。

由于 CdS 单独使用时受到载流子分离效率低和光腐蚀的限制^[70-72]，在上述 CdS 的基础上，还需要依赖异质结的固有优势，来实现光电器件性能的显著提升。这需要在合适的半导体材料基础上寻找另一种能带位置合适的半导体材料与其复合，形成有效的异质结结构，并研究其机理及器件性能。而 Bi₂S₃ 由于其高吸收系数和较小的直接带隙，在近红外区域表现出理想的光吸收能力和稳定的光电性能，并且能带位置与 CdS 匹配良好^[73,74]。因此，选择了 Bi₂S₃ 作为负载材料。通过与生长了 CdS 纳米棒阵列的 FTO 基底，进行了一步溶剂热法，成功构建了树突状 CdS/Bi₂S₃ 异质结。结果表明，其光电性能显著提升，光谱响应范围扩展至 405 nm 至 1060 nm，且具有稳定的自供电特性。器件在 0 V 偏置电压下实现了 5 s 开关光的循环稳定，并具备 110 μ s 的快速响应。相比单独的 CdS 器件，暗电流降低了两个数量级，开关比提高了近 40 倍，同时响应度和探测率也大幅提高，分别达到 13.57 mA·W⁻¹和 1.1×10¹⁰ Jones。这些优异的性能归功于树突状异质结和垂直结构的成功构建，独特的纳米形貌和垂直结构有效地缩短了载流子输运路径，增加了比表面积和光敏点，同时在异质结界面形成的内建电场实现了载流子空间分离，抑制了电子-空穴对的复合，显著提升了载流子传输速率，进而提高了光电转换效率和光子吸收能力^[75,76]。为进一步探究这一过程，本课题对异质结机理和能带结构进行了多种表征，并开展了快速成像和超快响应等方面的实际应用研究。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料和实验设备参数：

硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、四水硝酸镉 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR, 99.0 %)、乙酸镉 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$, AR, 99.0 %)、谷胱甘肽 (GSH, 98 %)、去离子水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)、五水硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR, 99.0%)、乙醇和乙二醇均购自阿拉丁化工有限公司。FTO (KV-FTO-R15T22-100100) 和印刷电路板 (PCB) 购自珠海凯威光电科技。银线、银浆和铜箔从科学实验室贵金属店购买。所有原料使用未经任何进一步纯化。实验设备参数见表 2-1。

表 2-1 实验设备参数

Table 2-1 Experimental equipment

实验仪器	型号	生产商
台式离心机	H2-16K	湖南可成仪器设备有限公司
自动纯水蒸馏器	SZ93-1	上海亚荣生化仪器厂
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海一恒科学仪器有限公司
匀胶旋涂仪	KW-4A	中国科学院微电子研究所
恒温干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗器	KQ3200E	昆山超声仪器有限公司
光纤耦合器	405 nm—1550 nm	长春新产光电技术有限公司
信号发生器	SDG2122X	深圳鼎阳科技股份有限公司
光功率计	CEL-FZ-A	北京中教资源科技有限公司
吉时利数字源表	S-2450	北京汉雷科技有限公司
热电偶	WRNK-301	上海三平五金设备有限公司
自动加热装置	AI-716P	厦门宇电科技有限公司
磁力搅拌器	85-1	上海志成电器有限公司
烤胶机	KW-4AH-600	上海凯美功能陶瓷有限公司

2.2.2 CdS 纳米颗粒的合成：

首先将乙酸镉 (0.07996 g, 0.3 mmol)、硫脲 (0.05532 g, 0.9 mmol)、谷胱甘肽 (0.06851 g, 0.18 mmol) 加入到 30 mL 去离子水中，然后搅拌 20 min 后转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中，再将经过丙酮、乙醇和去离子水洗净后的 FTO 导电玻璃。导电面朝下放置。在 200 °C 下反应 6 h，升温速率 4 °C/min，自然冷却至室温后，取出 FTO 玻璃，用大量去离子水和乙醇冲洗，并

在 60 °C 真空干燥箱中干燥 2 h, 最终得到橙色 CdS 纳米颗粒生长在 FTO 衬底上。

2.2.3 CdS 纳米花的合成:

首先将乙酸镉 (0.07996 g, 0.3 mmol)、硫脲 (0.05532 g, 0.9 mmol)、聚乙烯吡咯烷酮 (1.044 g, 0.018 mmol) 加入到 30 mL 去离子水中, 然后搅拌 20 min 后转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中, 再将洗净的 FTO 导电玻璃导电面朝下放置。在 200 °C 下反应 6 h, 升温速率 4 °C/min, 自然冷却至室温后, 取出 FTO 玻璃, 用大量去离子水和乙醇冲洗, 并在 60 °C 真空干燥箱中干燥 2 h, 最终得到橙色 CdS 纳米花生长在 FTO 衬底上。

2.2.4 CdS 纳米棒阵列的合成:

首先将四水硝酸镉 (0.09254 g, 0.3 mmol)、硫脲 (0.05532 g, 0.9 mmol) 和谷胱甘肽 (0.06851 g, 0.18 mmol) 加入到 30 mL 去离子水中。然后搅拌 20 min 后, 转移到一个 50 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中, 再将分别以丙酮、乙醇、去离子水清洗 20 min 后的 FTO 导电玻璃, 导电面朝下放置, 在 200 °C 下反应 2 h, 升温速度为 4 °C/min, 取出 FTO 导电玻璃后, 自然冷却至室温, 用大量去离子水和乙醇冲洗, 并在 60 °C 的真空干燥箱中干燥 2 h, 最后得到在 FTO 衬底上生长橙黄色 CdS 纳米棒阵列。

2.2.5 CdS/Bi₂S₃ 异质结的合成:

首先将五水硝酸铋 (0.1455 g, 0.3 mmol) 加入 30 mL 乙二醇中, 搅拌 15 min, 加入硫脲 (0.02284 g, 0.3 mmol) 搅拌 10 min, 转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬中, 并将合成生长 CdS 的 FTO 衬底, 沿着生长材料方向向下放入, 装釜后, 在恒温干燥箱 60 °C 下保存 12 h, 反应结束冷却后, 取出 FTO 玻璃, 并用去离子水和乙醇清洗, 并在 60 °C 的真空干化炉中干燥 2 h, 最终得到 FTO 衬底上生长棕褐色 CdS/Bi₂S₃ 异质结。

2.3 结果与讨论

2.3.1 不同形貌 CdS 的表征及性能

从图 2-1a 中可以看出, 尺寸约 800 nm 的纳米颗粒均匀生长, 几乎没有其他形貌出现, 物相较纯, 结晶性较好。此外, 通过 X 射线衍射分析了样品的物相和晶体结构 (图 2-1b), 在 10°至 80°的衍射角度, 2 °/min 的扫描速度的参数进行 XRD 测试, 可以看出样品衍射峰分别在 24.81°、26.52°、28.25°、43.71°、47.86° 和 51.91°的 2 θ 角度位置与 CdS 的 96-901-1664 标准卡片的 (100)、(002)、(101)、(110)、(103) 和 (112) 晶面对应, 这表明较纯六方晶相的 CdS

成功合成^[77]。然后将得到的生长 CdS 纳米颗粒的 FTO 衬底，根据图 2-1c 中的方法构筑成器件后，进行性能测试。图 2-1d 中显示出 CdS 纳米颗粒，在 1.5 V_{ds} 偏置电压下，分别在 405 nm、520 nm、650 nm 和 808 nm 波长激发下的 I-t 曲线图，通过控制循环的 5 s 开光和 5 s 闭光，发现 CdS 纳米颗粒有着稳定的光电响应特性，并且表现出一定的宽带响应，在 405 nm 波长下的性能最好，但是暗电流较大，光电流提升较小且响应速度较慢。

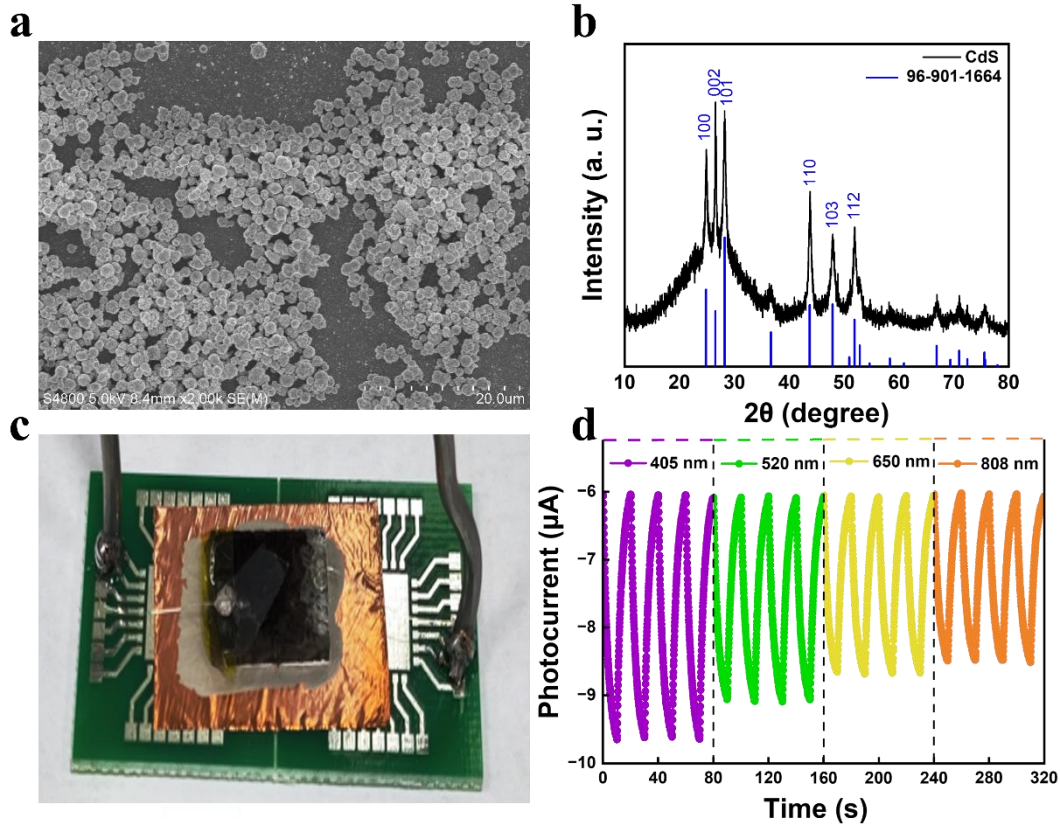


图 2-1 CdS 纳米颗粒的 (a) SEM 图像，(b) XRD 图像，(c) 光电探测器实物图和 (d) 器件在 405 nm、520 nm、650 nm 和 808 nm 下的 I-t 图

Figure 2-1 SEM image (a), XRD image (b), physical picture of the photodetector (c), and I-t curves of the device under 405 nm, 520 nm, 650 nm and 808 nm (d) for CdS nanoparticles

从图 2-2a 中可以看出约 200 nm 的多臂纳米棒组成的纳米花，形貌均匀，几乎无其他形貌出现，纯度较高。此外，通过 X 射线衍射仪（图 2-2b）测试了样品的物相和结构，在 10°至 80°衍射角范围，以 4 °/min 的扫描速率下，可以看出衍射峰 $2\theta = 24.82^\circ$ 、 26.53° 、 28.23° 、 43.72° 和 51.92° 处与标准卡片（03-065-3414）的（100）、（002）、（101）、（110）和（112）晶面相匹配，表明六方晶相 CdS 纳米花的成功制备^[78]。经过如图 2-1c 构筑器件，再经过外电路连接，进行 CdS 纳米花的性能测试，图 2-2c 中显示了在 -4 V_{ds} 至 4 V_{ds} 偏置电压下，不同激发波长下的 I-V 曲线，表现出明显的欧姆接触，同时可以看出 520 nm 和 405 nm 波长下的光电流提升明显，520 nm 波长响应更佳，这可能与纳米尺寸减小后，

量子尺寸效应使得发生了一定的能带分裂现象,导致了实际带隙值有所降低有关。但响应波长范围降低。此外,图 2-2d 中在 1.5 V_{ds} 偏置电压下,520 nm 波长下经过循环 5 s 的开关光下,周期性变化更为稳定,并且在不同光功率下表现出一定的光强依赖性,但依旧存在暗电流较大和光电流提升较差的现象。

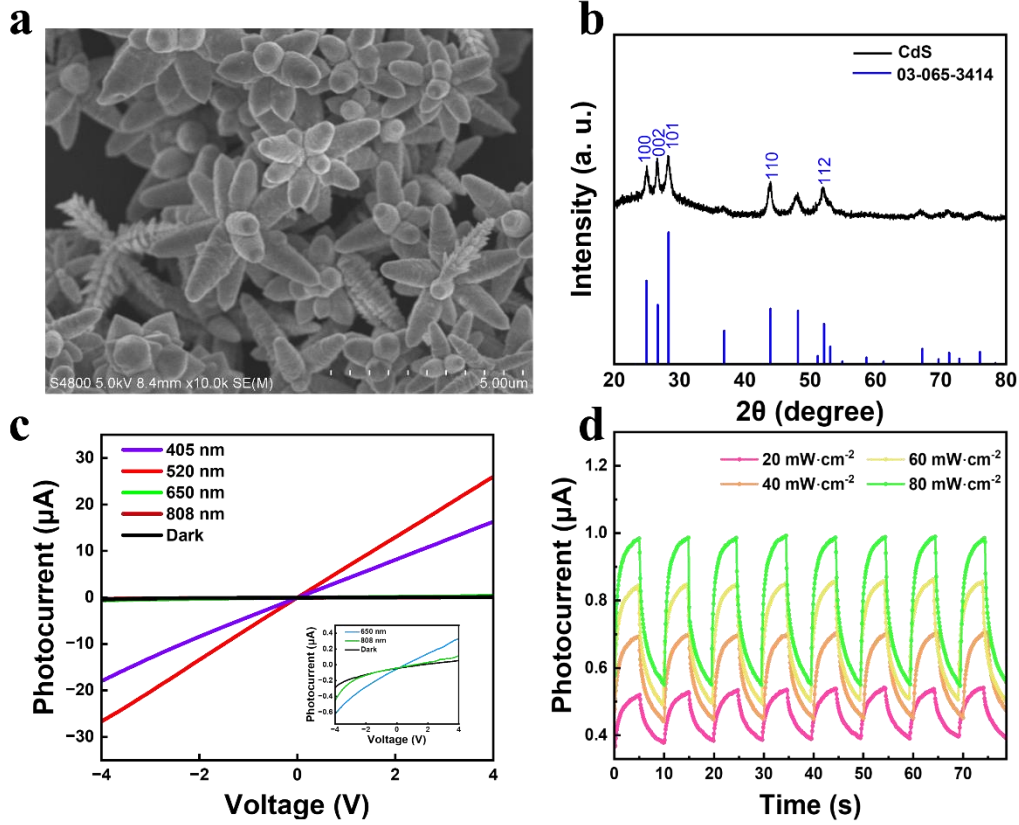


图 2-2 CdS 纳米花的 (a) SEM 图像, (b) XRD 图像, (c) 器件的 I-V 曲线图 (d) 器件 520 nm 波长下随光功率变化的 I-t 图

Figure 2-2 (a) SEM image of CdS nano-flower, (b) XRD image, (c) I-V curve diagram of the device, (d) I-t diagram of the device under 520 nm wavelength with variation of light power

如图 2-3b 为 CdS 纳米棒阵列的合成示意图。图 2-3a 中显示出约 100 nm 直径均匀生长的六边形纳米棒阵列,形貌均一,几乎没有见其他形貌,结晶性良好。同时,以 2 °/min 的扫描速率在 10°至 80°范围内进行 X 射线衍射,在图 2-3c 中可以看到图中的衍射角度分别在 24.83°、26.54°、28.22°、36.66°、43.74°、47.89°和 51.89°处的 7 个特征峰分别与 CdS (01-077-2306) 的六方晶相 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和 (112) 晶面相匹配^[79],这表明成功合成六方晶相的 CdS 纳米棒阵列。此外,通过对 CdS 纳米棒阵列样品进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试,图 2-6c 中在 411.65 eV 和 404.85 eV 处的峰,分别对应 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2}, 双峰约 6.8 eV 的间距。表明存在 Cd²⁺ 的特征峰^[80],这也同时证明 CdS 的成功合成。根据图 2-1c 构筑器件,并通过外电路连接进行 CdS 纳米棒阵列的性能测试。图 2-3d 中的插图测试示意图。在图 2-3d 中显示了在

-5 V_{ds} 至 5 V_{ds} 偏置电压下的 I-V 曲线图，可以看出更宽的光电响应性能，并表现出肖特基接触^[81]，同时在 405 nm、520 nm、650 nm、808 nm 和 980 nm 不同波长下，曲线平滑有序，都表现出了良好的梯度变化。此外，图 2-4 中分别显示了在 405 nm、520 nm、650 nm 和 808 nm 波长下，器件经历 5 s 开关光的循环下，表现出一定的宽带特性和稳定的瞬态光电流特性，并且有着较好的光强依赖性，同时暗电流也更低。这可能归因于纳米棒阵列的优异形貌具有更好的光电性能，可以显著扩大光谱响应范围并提高光吸收效率和载流子迁移率。与随机分布的不规则纳米结构相比，有序的垂直结构，具有更大的比表面积，有效提高光子吸收效率，并且通过更短的载流子传输距离，实现更高能量转换效率，并且降低载流子复合速率，从而实现光电性能的明显提升。

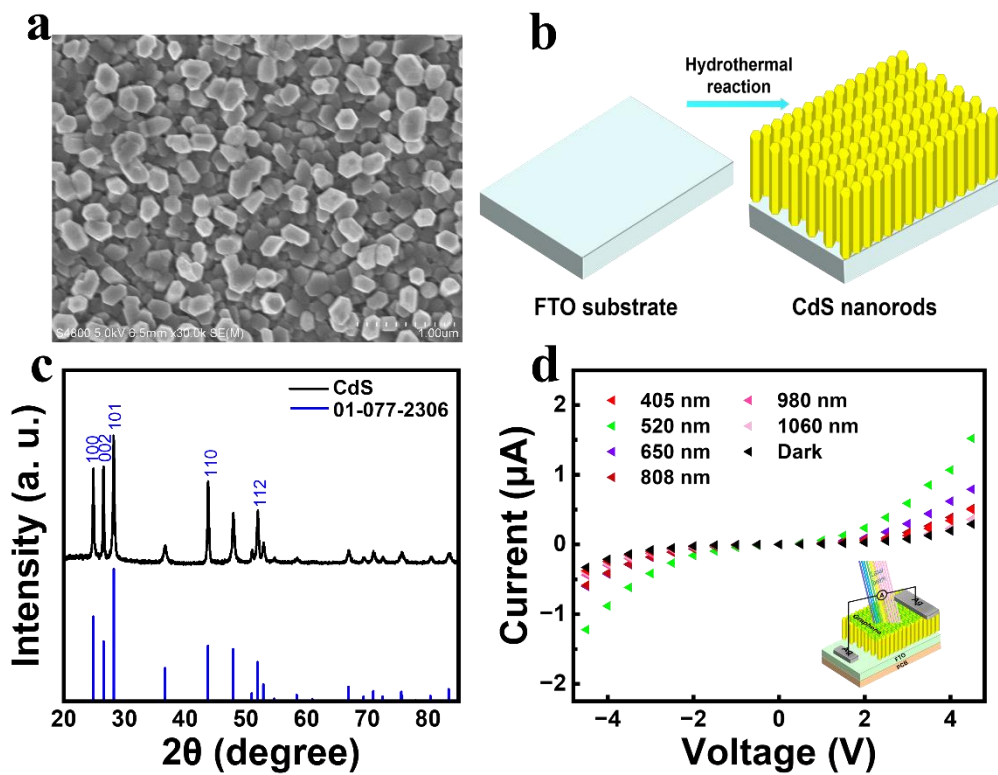


图 2-3 CdS 纳米棒阵列的 (a) SEM 图像，(b) 合成示意图，(c) XRD 图像和 (d) 器件在 405 nm、520 nm、650 nm、808 nm、980 nm 和 1060 nm 波长下的 I-V 曲线图

Figure 2-3 (a) SEM images of CdS nanorod arrays, (b) schematic diagram of synthesis, (c) XRD patterns, and (d) I-V curves of the device at wavelengths of 405 nm, 520 nm, 650 nm, 808 nm, 980 nm and 1060 nm

通过对比在 FTO 衬底上合成不同形貌的 CdS 的性能测试的结果，得知形貌对光电探测器性能的影响具有重要影响。一方面，更小尺寸的纳米材料，具有更明显的纳米尺寸效应所导致的能带分裂，从而调节半导体的更小的实际带隙值，实现更宽的光电响应特性。同时，形貌更为规则的纳米材料具有更高的比表面积和更多的表面活性位点，具有更大的光吸收面积和更高的光吸收效率，并且可以

给载流子提供天然的传输路径，有效提高光电转化效率。此外，垂直结构有着更短的载流子传输距离，极大地提升光生载流子传输效率，并且具有更好的协调作用，明显降低暗电流大小。这为构筑光电探测器的核心纳米材料的形貌选择提供了显著的优异策略。

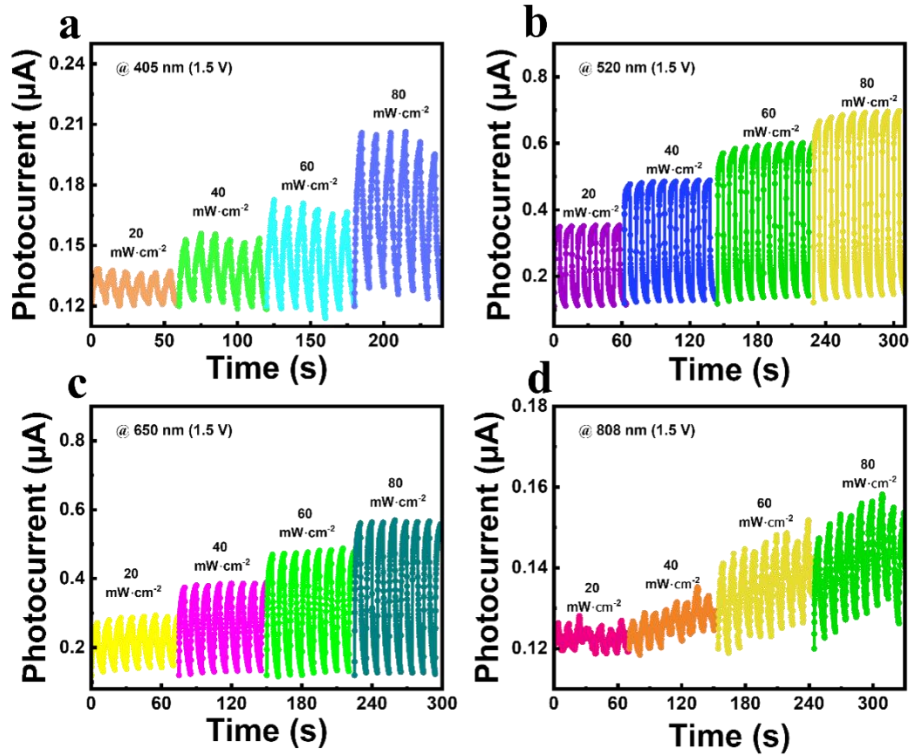


图 2-4 CdS 纳米棒阵列在 (a) 405 nm、(b) 520 nm、(c) 650 nm 和 (d) 808 nm 波长下的 1.5 V 偏置电压下的 I-t 图

Figure 2-4 I-t curves of CdS nanorod arrays at 1.5 V bias voltage under wavelengths of (a) 405 nm, (b) 520 nm, (c) 650 nm and (d) 808 nm

2.3.2 异质结表征及测试部分

在具有优异垂直结构的 CdS 纳米棒阵列（图 2-5a）的基础上，本课题依据图 2-6a 中的合成示意图，成功构筑了 CdS/Bi₂S₃ 异质结，首先，在扫描电镜 (SEM) 图中，发现明显的异质结构（如图 2-5b），在约 50 nm 直径的六边形棱柱的纳米棒阵列的基底上，生长了直径约 5 nm 的纳米棒，两者构成了树突状异质结构。在此基础上，进一步分析其（图 2-5c）透射电镜和（图 2-5d）高分辨透射电镜以及（图 2-5e）能量色散 X 射线能谱。从图 2-5c 中的 TEM 图像下，可以看到红色虚线边框处有着两种微观结构的紧密接触。并且在同样位置分析了 HR-TEM 图像，观察到两条明显的晶格条纹在图中均匀分布，根据测量，得到为 0.31 nm 和 0.32 nm 的两种晶格间距，且分别对应正交相 Bi₂S₃ 的 (230) 晶面和六方相 CdS 的 (101) 晶面^[82]。表明了异质结中两种结构分别对应 CdS 和 Bi₂S₃。

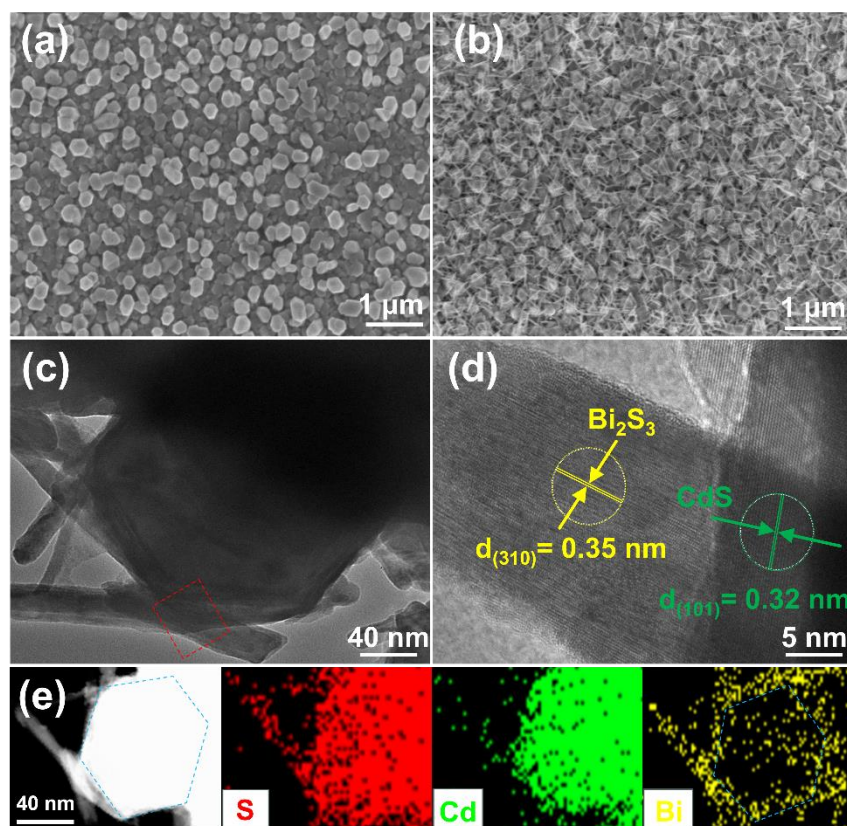


图 2-5 (a) CdS 和 (b) CdS/Bi₂S₃ 的 SEM 图像, (c) CdS/Bi₂S₃ 的 TEM 图像; (d) CdS/Bi₂S₃ 的高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 图像, (e) CdS/Bi₂S₃ 的扫描透射电子显微镜图像以及相应的硫 (S)、镉 (Cd)、铋 (Bi) 元素映射图像

Figure 2-5 (a) SEM images of CdS and (b) CdS/Bi₂S₃, (c) TEM image of CdS/Bi₂S₃, (d) HRTEM image of CdS/Bi₂S₃, (e) scanning TEM image of CdS/Bi₂S₃ and corresponding elemental mapping images of S, Cd and Bi

在同样位置上对其能量色散 X 射线能谱图进行分析, 从图 2-5e 中, 分别可以观察到 S、Cd、Bi 这三种元素的分布, 其分布与异质结构位置相对应。通过 XRD 进一步来(图 2-6b)分析样品的物相和晶体结构, 在 $2\theta = 24.83^\circ$ 、 26.54° 、 28.22° 、 36.66° 、 43.74° 、 47.89° 、 50.95° 、 51.89° 和 52.87° 处的 9 个特征峰, 分别与 CdS (01-077-2306) 六方相 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112) 和 (201) 晶面相匹配。负载 Bi₂S₃ 后, CdS/Bi₂S₃ 异质结在 $2\theta = 15.65^\circ$ 、 17.55° 、 23.65° 、 31.74° 、 32.87° 、 39.84° 、 42.58° 、 45.40° 和 46.81° 处有 9 个明显的特征峰, 分别对应 Bi₂S₃ 正交相的 (020)、(120)、(101)、(221)、(421)、(002)、(301)、(141) 和 (151) 晶面对应。这表明成功地合成了 CdS 和 Bi₂S₃ 两个组分。该结果与 mapping 中元素分布相一致。同时, 在图 2-6c 中, 通过 X 射线光电子能谱进一步分析了 CdS/Bi₂S₃ 异质结的结构组成和价态, 图中的 411.83 eV 和 405.08 eV 分别属于 Cd 3d_{3/2} 和 Cd 3d_{5/2}, 双峰间距为 6.75 eV, 表明存在 Cd²⁺ 的特征峰。同时, 图 2-6d 中的 S²⁻ 的特征峰归属于其

中的 160.56 eV ($S\ 2p_{3/2}$) 和 161.54 eV ($S\ 2p_{1/2}$)^[83]。并且 163.50 eV 和 158.30 eV 的两个峰, 分别属于 $Bi\ 4f_{5/2}$ 和 $Bi\ 4f_{7/2}$, 5.20 eV 的双峰距离表明 Bi^{3+} ^[84] 的存在。在 CdS/Bi_2S_3 异质结中, $Cd\ 3d$ 和 $Bi\ 4f$ 的结合能分别比单独 CdS 和 Bi_2S_3 的结合能更高和更低, 这表明由于 Bi_2S_3 周围电子密度增加, 电子在 CdS/Bi_2S_3 异质结的接触界面处由 CdS 转移到 Bi_2S_3 , 这在一定程度上, 说明了在异质结界面处形成了内建电场^[85]。

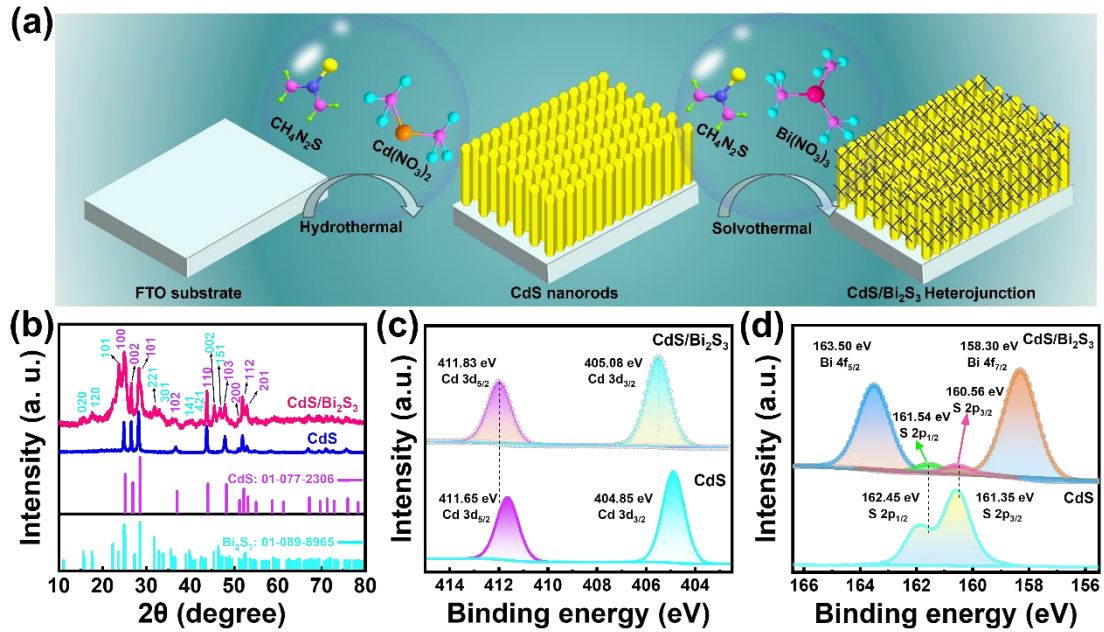
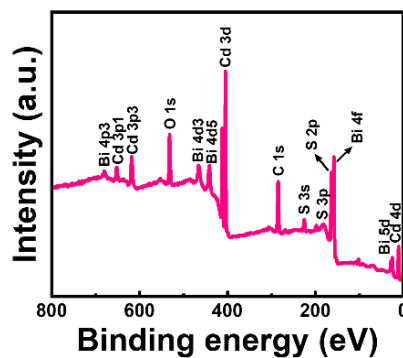


图 2-6 (a) CdS/Bi_2S_3 异质结的合成示意图, (b) CdS 和 CdS/Bi_2S_3 XRD 图像, (c, d) CdS/Bi_2S_3 异质结中 $Cd\ 3d$ 、 $S\ 2p$ 和 $Bi\ 4f$ 的 XPS 光谱图

Figure 2-6 (a) Schematic diagram of the synthesized CdS/Bi_2S_3 heterojunction, (b) XRD images of CdS and CdS/Bi_2S_3 , (c,d) XPS spectra of $Cd\ 3d$, $S\ 2p$ and $Bi\ 4f$ in the CdS/Bi_2S_3 heterojunction



2-7 CdS/Bi_2S_3 异质结 XPS 全谱图

Figure 2-7 XPS full spectrum diagram of CdS/Bi_2S_3 heterojunction

由于在半导体异质结界面处, 由于能带位置的不同, 费米能级更高的半导体中的电子向更低的发生转移, 并留下带正电的空穴和杂质, 同样的, 空穴的转移方向是相对的, 在这一过程中, 电子和空穴在界面处会向对立的另一个半导体中

转移，直至费米能级达到平衡，过程中的载流子转移所产生的电场，即为内建电场。从 XPS 的全谱图（图 2-7）中，发现只有 S、Cd、Bi、C、O 等元素所对应峰，没有其他杂峰的出现，说明样品纯度较高。其中全谱图中出现的 O 元素可能样品发生了一定程度的氧化，并且从 XRD 和 EDX 图中并没有出现 O 元素对应的峰，可能是样品暴露在空气中过久后出现一定程度的部分氧化。

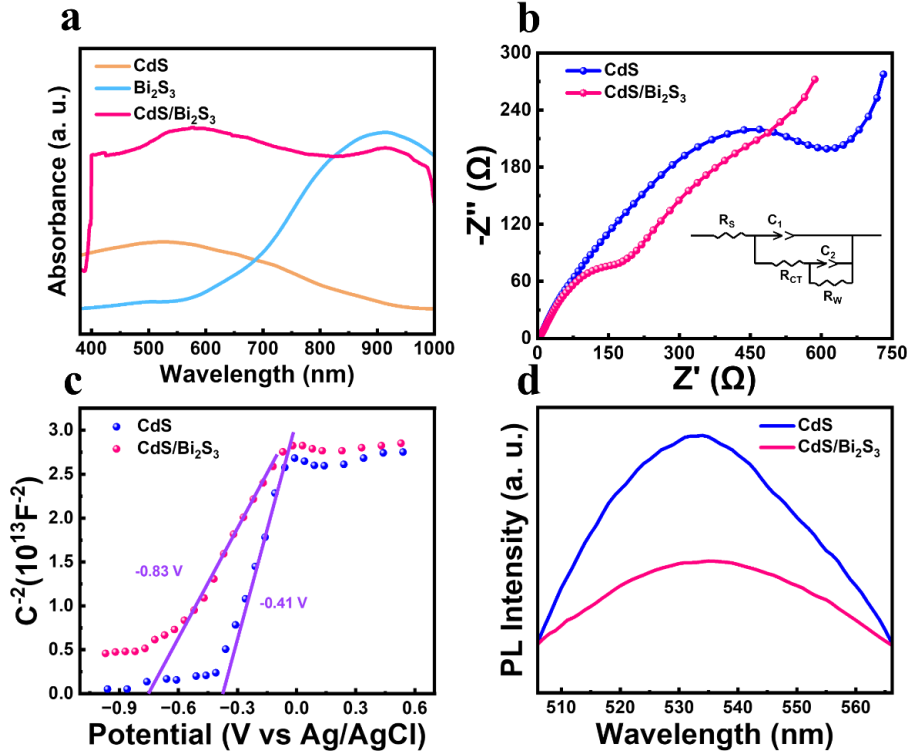


图 2-8 (a) CdS, Bi₂S₃ 和 CdS/Bi₂S₃ 异质结的紫外吸收光谱, CdS 和 CdS/Bi₂S₃ 异质结对比 (b) 阻抗, (c) M-S 曲线和 (d) 荧光发射光谱图

Figure 2-8 (a) Ultraviolet absorption spectra of CdS, Bi₂S₃ and CdS/Bi₂S₃ heterojunctions, comparison between CdS and CdS/Bi₂S₃ heterojunctions (b) impedance, (c) M-S curve and (d) fluorescence emission spectra diagram

为了补充证明异质结的宽波段吸收,测试了样品的紫外-可见光吸收效果(图 2-8a),可以看出紫色的 CdS/Bi₂S₃ 异质结光吸收曲线,相较于单独 CdS 和 Bi₂S₃ 表现出了更宽范围光谱的光吸收。并且,经过分析阻抗特性动力学(EIS)、电化学莫特肖特基(M-S)和荧光发射光谱(PL)。在 EIS 曲线中(图 2-8b),可以看出与 CdS 相比, CdS/Bi₂S₃ 异质结的界面转移电阻明显变小,而 Warburg 电阻变大,这表明异质结促进了电子空穴的转移,并且明显抑制了载流子的复合。同时,在 M-S 曲线中(图 2-8c), CdS/Bi₂S₃ 异质结显示出较小的斜率,明显更大的电位,这表明界面处的内建电场的形成且具有高效的电子空穴分离效率。此外,根据荧光发射光谱谱图(图 2-8d)也可以看出 CdS/Bi₂S₃ 异质结具有更低的荧光强度,明显的荧光猝灭效果也是异质结对载流子快速转移的重要体现。

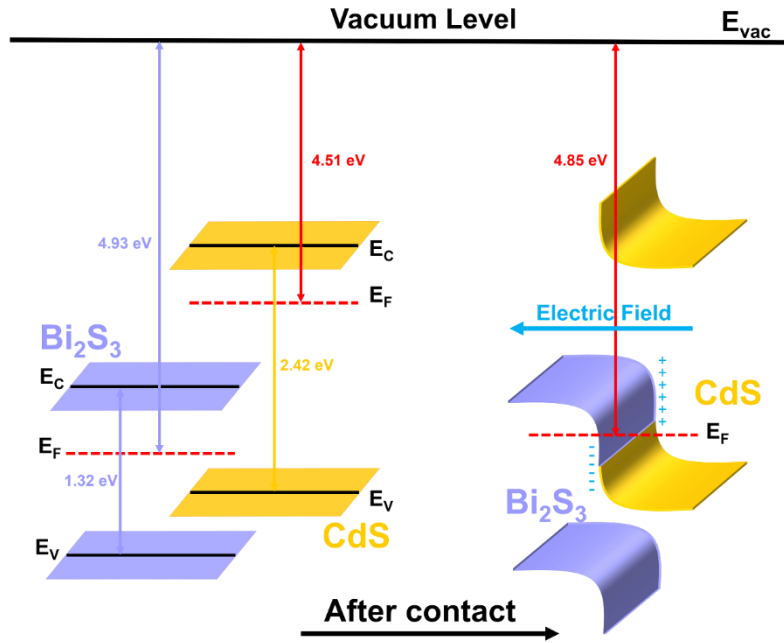


图 2-9 CdS/Bi₂S₃ 异质结的示意图

Figure 2-9 Schematic diagram of the CdS/Bi₂S₃ heterojunction

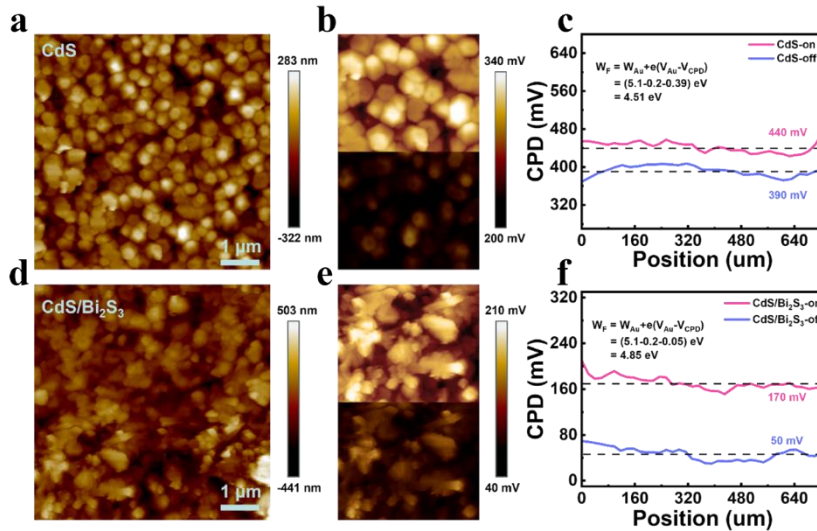


图 2-10 CdS 与 CdS/Bi₂S₃ 异质结的 (a, c) 表面形貌图, (b, e) 开光和闭光下的表面形貌, (c, f) 开光和闭光下的表面电势变化图

Figure 2-10 (a, c) Surface morphology diagrams of CdS and CdS/Bi₂S₃ heterojunctions, (b, e) surface morphology diagrams under open-circuit and short-circuit conditions, and (c, f) surface potential variation diagrams under open-circuit and short-circuit conditions

针对异质结机理部分,通过补充的 KPFM 和 fs-TAS 测试数据,绘制了图 2-9 所示的异质结构的示意图。首先通过开尔文探针力显微镜 (KPFM),观察样品形貌和表面电位变化情况,补充分析的异质结机理。图 2-10 中的形貌图像与 SEM 和 TEM 图像基本一致。在光照下,可以看到 CdS 的表面电位更正,说明光致空穴在 CdS 表面聚集^[86]。当 CdS 和 Bi₂S₃ 相互接触时,对比单独 CdS 表面电势更

低，且基于测试标定的 Au 的功函数值，根据公式：

$$W_F = W_{Au} + e(V_{CPD} - V_{Au}) \quad (2-1)$$

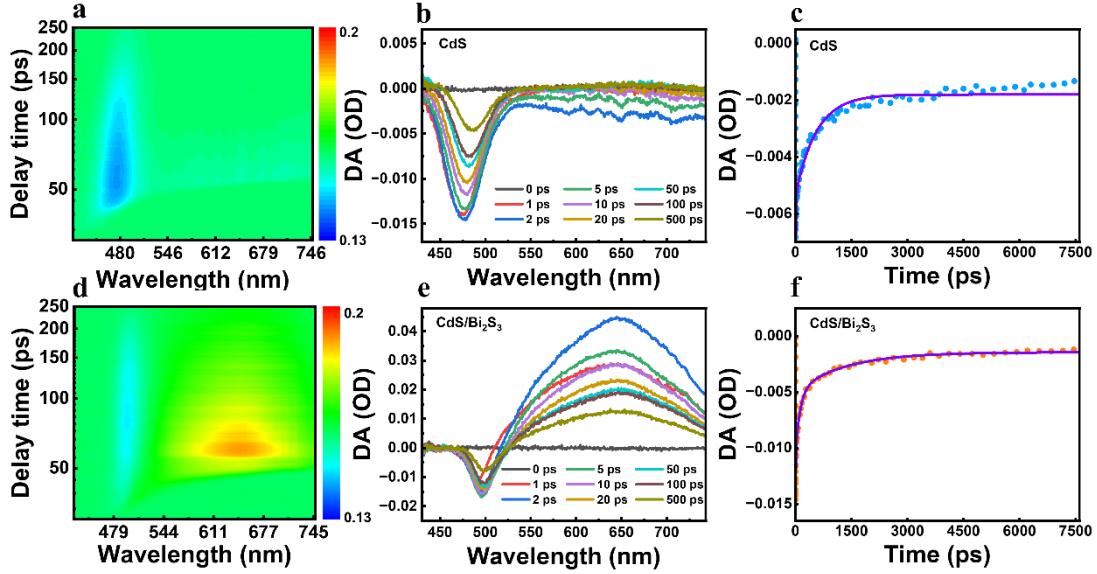


图 2-11 CdS 和 CdS/Bi₂S₃ 异质结的 (a, c) 飞秒瞬态吸收光谱图, (b, e) 时间分辨瞬态吸收参数曲线图, (c, f) 荧光寿命拟合图

Figure 2-11 (a, c) Femtosecond transient absorption spectra of CdS and CdS/Bi₂S₃ heterojunctions, (b, e) time-resolved transient absorption parameter curves, (c, f) fluorescence lifetime fitting graphs

其中, W 为功函数值, eV 为表面电势值, 计算得出 CdS 的功函数, 从 4.51 eV 上升到 4.85 eV, 同时查阅文献中 Bi₂S₃ 的功函数值^[87], 通过图 2-9 中对比发现 Bi₂S₃ 的功函数同时减小, 这表明电子从 CdS 转移到 Bi₂S₃ 上, 形成了异质结构, 并发生费米能级对齐。费米能级差可以驱动电荷从 CdS 向 Bi₂S₃ 转移, 直到达到费米能级平衡, 从而产生界面电场。其中, 内建电场驱动光生电子从 Bi₂S₃ 的导带 (CB) 转移到 CdS 的价带 (VB) 中与空穴重组, 因此, CdS 的 CB 和 Bi₂S₃ 的 VB 得以保留。这表明了异质结有效的抑制了载流子的重组, 并极大地提高了电子-空穴对的分离效率。此外, 针对该器件还进行了(图 2-11) 飞秒瞬态吸收光谱 (fs-TAS) 测试。其中 CdS 和 CdS/Bi₂S₃ 在 498 nm 处的时间分辨瞬态吸收光谱参数拟合公式为:

$$\Delta A(\tau) = \sum_i A_i e^{-\tau/\tau_i} \quad (2-2)$$

平均寿命 (τ_{aver}) 计算公式为:

$$\tau_{aver} = \sum_i A_i \tau_i^2 / \sum_i A_i \tau_i \quad (2-3)$$

其中 τ 为衰减分量, A 为对应振幅。参数见表 2-2 数据。从图中可以看出, 单独的 CdS 在约 500 nm 处出现负的瞬态吸收 (TA) 峰, 该基态漂白 (GSB) 峰被认为是由价带 (VB) 中的空穴与导带 (CB) 中的电子重组引起的, 这与图 2-8d 中的光致发光 (PL) 光谱发射峰位置一致, 进一步证明了这一点。而在 CdS/Bi₂S₃

异质结中，约 650 nm 处出现了一个新的正 TA 峰，代表了激发态吸收信号，这表明异质结中的载流子发生了有效转移，同时载流子复合过程得到了明显抑制，这与猝灭实验结果相一致。对 498 nm 处的 GSB 信号进行进一步分析后，采用双指数函数和三指数函数对单独 CdS 和 CdS/Bi₂S₃ 异质结的数据进行拟合，获得了相应的参数（见表 2-3），其中荧光寿命 τ_1 反映了材料中电子-空穴对复合的过程。结果显示，荧光寿命 τ_2 从 559.5 ps 显著下降至 9.4 ps，表明在 Bi₂S₃ 的负载作用下，载流子分离效率得到了显著提高。新的荧光寿命 τ_3 与图 2-6 中的 XPS 数据相结合来看，合理地归因于 CdS 电子向 Bi₂S₃ 的转移。此外，平均寿命从 0.51 ns 增加至 1.1 ns，进一步表明构建异质结后，载流子的寿命显著延长。这一变化对光电探测器的性能表现具有重要影响。

表 2-2 CdS 和 CdS/Bi₂S₃ 在 498 nm 处的时间分辨瞬态吸收光谱参数拟合

Table 2-2 Fitting of time-resolved transient absorption spectrum parameters of CdS and CdS/Bi₂S₃ at 498 nm

Samples	A ₁ (%)	τ_1 (ps)	A ₂ (%)	τ_2 (ps)	A ₃ (%)	τ_3 (ps)	τ_{aver} (ns)
CdS	69.0	11.7	31.0	559.5	-	-	0.5
CdS/Bi ₂ S ₃	47.6	124.0	28.2	9.4	24.2	1320.0	1.1

表 2-3 CdS/Bi₂S₃ 的 fs-TAS 测试参数

Table 2-3 The fs-TAS test parameters of CdS/Bi₂S₃

Laser type	Pulse width	Pulse energy	Time window	Time delay resolution:	Spectrometer type
Coherent	<100 fs	>7 mJ	8 ns	<14 fs	USB 4000

2.3.3 光电性能测试

在这里具体描述本课题的光电性能测试条件参数。本课题采用两款（1-DI190004-和 1-DI190005）多波长光纤耦合系统（光波长分别为 405 nm、650 nm、808 nm、980 nm、1060 nm、1310 nm、1550 nm），光功率 0.1 mW·cm⁻² 至 200 mW·cm⁻²，光斑面积 0.0115 cm²，和 Keithley 2450 SMU 源表对光电探测器的光谱响应、光强依赖性和傅里叶变换的噪声谱密度等测试。FS-Pro 半导体参数化仪器结合 SDG-2122X 波形发生器用于测量多波长瞬态光电流、光电转换能力、稳定性和超快等测试。在 Scan Pro Advance 上进行 Meta 多孔成像、偏振光应用等测试。所有测量均在环境条件下进行。

本课题将本章中获得的生长 CdS/Bi₂S₃ 异质结的 FTO 衬底样品构建成如图 2-1c 所示的器件，并对其进行性能测试，测试示意图见图 2-12a 插图。首先，从图 2-12a 中的 CdS/Bi₂S₃ 异质结器件 I-V 曲线分析可见，在 -5 V 至 5 V 偏置电压变化范围内，曲线变化平滑且具有优异的梯度性。与单独 CdS 的 I-V 曲线（见图 2-3d）相比，光电流明显提升，并且光响应光谱范围更广。同时，暗电流显著

降低，这归功于异质结的成功构建。其次，在图 2-12b 展示的不同波长下的 I-t 曲线中，相较于单独 CdS 的 I-t 曲线，光暗电流对比更为明显。异质结器件在 0 V_{ds} 偏置电压下，呈现出不同波长对应的开关光循环变化曲线，表现出显著的宽带响应，特别是在图 2-13 中，可以观察到该器件在 405 nm、520 nm、650 nm、808 nm、980 nm 和 1060 nm 波长下均展现出稳定的光响应。在宽波段下的瞬态光电流变化曲线中，光电流随光功率变化的曲线图显示，在没有施加外部电压的情况下，经过 10 s 稳定暗电流后，开关光的循环过程具有出色的复现性，且光电流曲线变化平滑。无论是近紫外光、可见光还是红外光波段，均展现出优异的快速响应，并且开关比高达 377，表明异质结显著提高了器件的性能稳定性和快速响应能力。

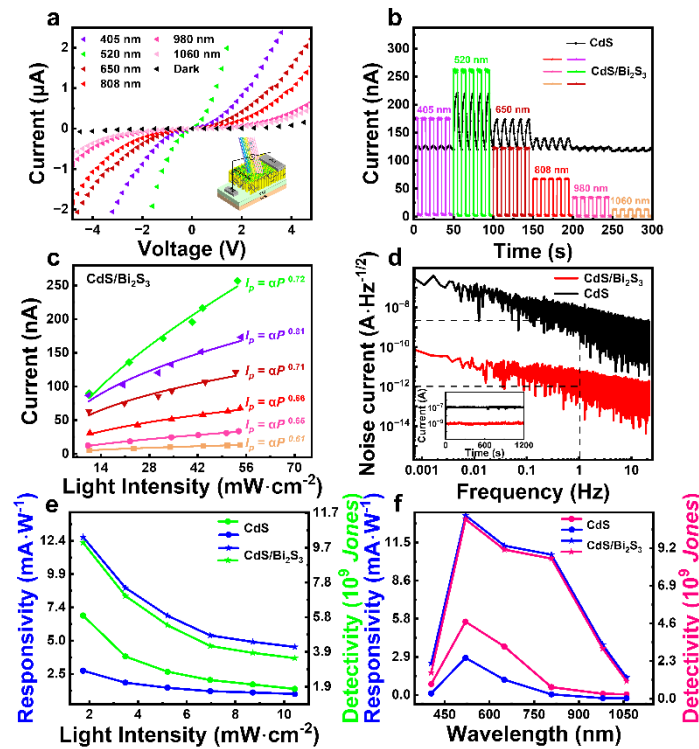


图 2-12 CdS/Bi₂S₃ 异质结器件的 (a) I-V 曲线图和 (c) I-P 相关性拟合图，CdS 与 CdS/Bi₂S₃ 异质结器件对比的 (b) 多波长 I-t 曲线图，(d) 噪声等效功率图，(e) 520 nm 波长下的响应度和探测率随光功率变化图和 (f) 响应度和探测率随波长变化图

Figure 2-12 (a) I-V curve diagram and (c) I-P correlation fitting diagram of the CdS/Bi₂S₃ heterojunction device, (b) multi-wavelength I-t curve diagram comparing the CdS and CdS/Bi₂S₃ heterojunction devices, (d) noise equivalent power diagram, (e) responsivity and detection rate diagrams with respect to light power at 520 nm wavelength, and (f) responsivity and detection rate diagrams with respect to wavelength

根据图 2-13 中的光电流随光功率变化根据公式 $I \propto a \cdot P^0$ 来拟合曲线，得到图 2-12c，对各个波长下的光强依赖性进行分析，结果显示，不同波长下的指数均大于 0.6，表明光电流随光强增加表现出明显的增强，具有优异的光强依赖性。

与单独 CdS 的光电流瞬态变化曲线（图 2-4）相比，异质结器件表现出明显的性能提升。单独 CdS 器件需要施加偏压才能表现出光响应，而 CdS/Bi₂S₃ 异质结器件在 0 V_{ds} 偏置电压下，不仅无需外部电源，且具有稳定的高性能。光电流明显增大，其光谱响应范围显著拓宽。分析单独 CdS 器件的光电性能发现，在 808 nm 至红外波段，光电响应几乎与暗电流相当，几乎无响应。而在相同条件下，异质结器件在红外区，甚至在 1060 nm 波长下，均保持着较高的稳定性和复现性。更重要的是，CdS/Bi₂S₃ 异质结器件在 0 V_{ds} 下的测试结果，表明异质结器件不仅性能显著提升，还具有无需外部电源供电的自供电特性，这正是通过构建合适的异质结策略所实现的杰出效果。并且通过测量 CdS 和 CdS/Bi₂S₃ 异质结器件在 20 min 内的暗电流数据（图 2-12d 插图）并进行快速傅里叶变换，对光电探测中的重要信噪比参数进行了分析。根据图 2-12 中的数据来看，相比单独 CdS 器件，CdS/Bi₂S₃ 异质结器件在 1 Hz 下的噪声密度降低了近三个数量级，展现出更加稳定的光响应特性。

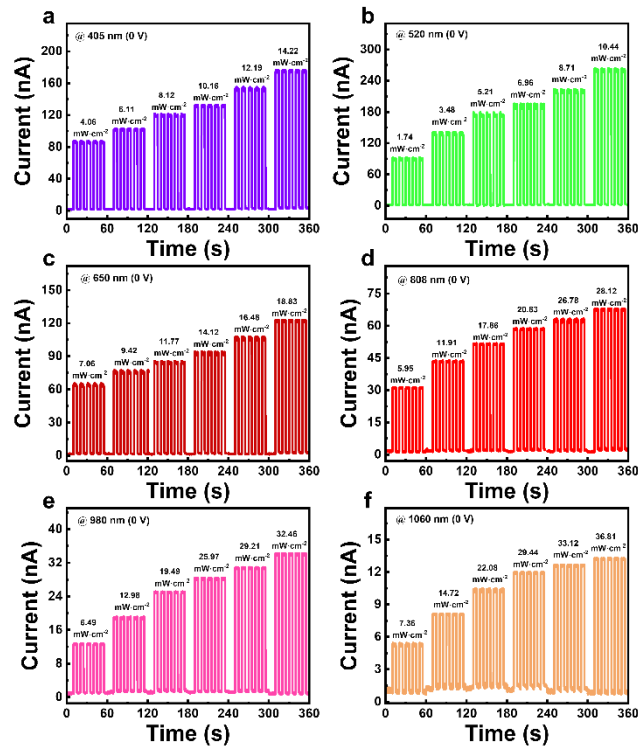


图 2-13 CdS/Bi₂S₃ 异质结器件在 (a-f) 405 nm、520 nm、650 nm、808 nm、980 nm 和 1060 nm 波长下的 0 V 偏置电压下，光电流随光功率变化的 I-t 曲线图

Figure 2-13 The I-t curves of the CdS/Bi₂S₃ heterojunction device under 0 V bias voltage at wavelengths of (a-f) 405 nm, 520 nm, 650 nm, 808 nm, 980 nm and 1060 nm, showing the variation of photocurrent with optical power

光电探测器的核心参数为响应度和探测率。选择在图 2-12b 中观察到的最佳响应波长 520 nm 下的测试数据，并根据公式 1-5 和公式 1-7 计算得出图 2-12e。

结果显示, $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结器件的响应度和探测率分别为 $13.57 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 $1.1\times 10^{10} \text{ Jones}$, 均比单独 CdS 器件高出一个数量级以上。此外, 基于图 2-4 中 CdS 器件在 $1.5 \text{ V}_{\text{ds}}$ 偏置电压下与 $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结器件在零偏压下、相同 $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光功率下的电流瞬态光谱数据, 经过公式 1-5 和 1-7 的计算后, 得到了图 2-12f。在各个波长下, $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结器件的响应度和探测率均表现出显著优势, 进一步验证了其宽带响应能力, 表明异质结器件在不同波长下均能高效工作。

为体现器件的应用能力, 本课题进行了超快响应测试, 如图 2-14 所示。在 520 nm 最佳响应波长下, 使用示波器和信号发生器改变多波长光纤耦合系统对脉冲光的频率, 获得了 1 Hz 至 10000 Hz 范围内的电流信号。将不同频率下的电流信号进行归一化处理, 得到器件响应参数 (图 2-14a), 其最大值的 0.707 倍对应的截止频率为 1536 Hz (-3 dB 带宽)。在此截止频率下, 测试的超快信号经处理后, 截取单周期数据并放大分析其响应速度 (图 2-14b)。归一化后, 光电流从最大值的 10% 上升至 90% 的时间为 $130 \mu\text{s}$, 衰减时间为 $110 \mu\text{s}$ 。相较于文献中其他器件, 本课题中构筑的器件在快速响应方面明显优于其他光电器件, 表明其具有优秀的光电响应性能, 并且制备的独特异质结构和垂直结构可以有效提高了载流子的传输速率, 从而显著提升了器件的性能。

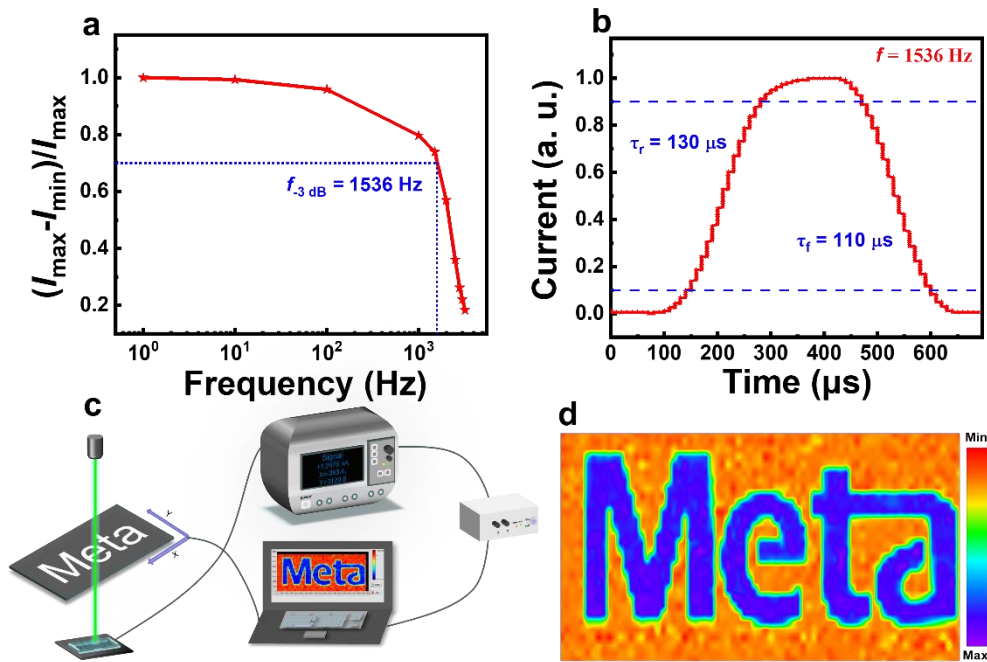


图 2-14 $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结器件 (a) 不同频率下的超快光电流, (b) -3 dB 带宽下的单周期电流的归一化图, (c) 单点快速成像示意图和 (d) 成像效果图

Figure 2-14 Heterojunction device of $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (a) Ultrafast photocurrent at different frequencies, (b) Normalized single-cycle current under -3 dB bandwidth, (c) Schematic diagram of single-point rapid imaging and (d) Imaging effect diagram

在进一步评估器件在单点成像领域的应用能力时，将器件与成像设备连接，并在 520 nm 波长、 $60 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光功率下进行测试（如图 2-14c 所示）。在零偏压下，光照通过“Meta”掩膜板扫描，光点落在器件上时产生光响应信号，落在掩膜板上时则为暗电流数据。不同点位的光响应变化要求器件具备快速响应能力。在测试中，根据不同点位的参数，绘制了热点图，并从数据图（图 2-14d）中可以看出，图案与掩膜板一致且具有良好的重现性。这证明了器件的卓越成像能力，进一步验证了该光电探测器的高性能及优异的应用潜力。

2.4 本章小结

为研究高性能光电探测器，本课题在广泛的文献调研基础上，首先采用简便的一步水热法成功制备了不同纳米形貌的 CdS 材料。经过系统的表征与测试分析，最终选择了在 FTO 衬底上生长的 CdS 纳米棒阵列作为光电探测器的基底材料，因其表现出最佳的光电性能。接着，结合大量文献研究，挑选了适宜的异质结复合材料，最终选择了具有优异性质和合适能带位置的 Bi_2S_3 ，作为构建异质结的材料。通过一步溶剂热法，成功制备了具有独特树突形貌的 $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 异质结构，并以此为基础构建了具有垂直结构的光电探测器。性能测试结果显示，该器件在宽波段响应性、自供电特性、快速响应时间（ $110 \mu\text{s}$ ）、开关比（超过 377）、响应度（ $13.57 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ ）和探测率（ $1.1 \times 10^{10} \text{ Jones}$ ）等方面表现优异，相较于单一的 CdS 纳米棒阵列器件，暗电流下降了两个数量级，噪声密度降低了三个数量级，开关比提高了 40 倍以上，响应度和探测率也提高了一个数量级以上。其卓越性能归因于独特树突形貌的异质结构和垂直结构的有效构建，这不仅提高了载流子传输速度，还显著增强了异质结对载流子分离和抑制复合的调节能力。此外，本课题还进一步拓展了该器件的实际应用，分别在单点快速成像和超快响应领域进行了实验验证，结果表明其具有优异的探测成像能力以及宽频率信号响应能力。此研究为异质结的构建及高性能光电探测器的实际应用提供了新的思路和方法，为相关领域的研究与发展开辟了新的方向。

第三章 制备 CdS/CuSbS₂ 异质结及其表征和器件性能研究

3.1 引言

CuSbS₂ 是一种新兴的 p 型半导体材料，因其具有优异的稳定性、电荷转移特性、高吸收系数、适中的直接带隙（约 1.3 eV）、无毒性以及丰富的资源等特点，广泛应用于光电、光伏电池、光催化和储能等领域。与稀缺且昂贵的铟（In）相比，锑（Sb）具有相似的化学性质，成为 CuSbS₂ 中具有更大替代潜力的元素，从而使得 CuSbS₂ 成为当前研究的热点之一。尽管大多数研究聚焦于其光伏性能，CuSbS₂ 在光电性能方面同样展现出卓越的表现，尤其在近红外（NIR）区域，展现了极具潜力的光电特性，成为光电器件中创新应用的候选材料^[88,89]。

CuSbS₂ 因其独特的平面层状结构，符合载流子的快速传输路径，特别适合与其他材料进行复合。前期的研究表明，载流子的行为对光电性能至关重要，快速的载流子传输是提升光电器件性能的关键因素^[90]。得益于其优异物理化学性质和结构特点，为本课题与第二章中合成的 CdS 纳米棒阵列的优异基底构建异质结光电器件提供了新颖的研究方向。

近年来，研究者们通过优化合成方法，如水热法、微波辅助法等，成功制备了高质量的 CuSbS₂ 薄膜。这些薄膜在光电探测器中展现出优异的响应度和探测率，并在不同偏压下保持了良好的稳定性和可重复性。与传统光电材料相比，CuSbS₂ 具有低毒性、资源丰富和成本低廉的优势，这使其在替代稀缺材料方面具有重要意义^[91]。本课题基于 CdS 纳米棒阵列的水热法，并通过调整铜源、锑源的比例以及反应温度和时间等条件，对实验方案进行逐步优化，最终获得理想的 CdS/CuSbS₂ 异质结构。通过表征手段和图 2-1c 的方法，成功构筑了 p-n 型异质结光电器件，并研究了其光电性能。该器件展现出宽带响应特性、快速的光电流瞬态变化以及优异的光强依赖性等高性能。本课题对 CdS/CuSbS₂ 异质结的研究，有望为光电领域发展提供新的解决方案。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料和实验设备参数：

硫脲（CH₄N₂S）、二水氯化铜（CuCl₂·2H₂O, AR, 99.0 %）、四水硝酸镉（Cd(NO₃)₂·4H₂O, AR, 99.0 %）、谷胱甘肽（GSH, 98 %）、醋酸锑（C₆H₉O₆Sb, 97.0 %）、三氯化锑（SbCl₃, AR, 99.0 %）、去离子水（18.2 MΩ·cm）、乙醇和乙二醇均购自阿拉丁化工有限公司。FTO（KV-FTO-R15T22-100100）和印刷电路板（PCB）购自珠海凯威光电科技。银线、银浆和铜箔从科学实验室贵金属店购买。所有原料使用未经任何进一步纯化。本章实验设备参数见表 2-1。性能测

试参数：采用多波长光纤耦合系统，光波长分别为 405 nm 至 1550 nm，光功率 $0.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 至 $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，光斑面积 0.0115 cm^2 ，和 Keithley 2450 SMU 源表对光电探测器的光谱响应、光强依赖性和傅里叶变换的噪声谱密度等测试。FS-Pro 半导体参数化仪器结合 SDG-2122X 波形发生器用于测量多波长瞬态光电流、光电转换能力、稳定性和超快等测试。

3.2.2 CdS 纳米棒阵列的合成：

首先将硝酸镉（0.09254 g, 0.3 mmol）、硫脲（0.05532 g, 0.9 mmol）和谷胱甘肽（0.06851 g, 0.18 mmol）加入到 30 mL 去离子水中。然后搅拌 20 min 后，转移到一个 50 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中，再将分别以丙酮、乙醇、去离子水清洗 20 min 后的 FTO 导电玻璃，导电面朝下放置，在 200°C 下反应 2 h，升温速度为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ，取出 FTO 导电玻璃后，自然冷却至室温，用大量去离子水和乙醇冲洗，并在 60°C 的真空干燥箱中干燥 2 h，最后得到在 FTO 衬底上生长橙黄色 CdS 纳米棒阵列。

3.2.3 CdS/CuSbS₂ 异质结的合成：

首先，将三氯化锑（0.2281 g, 1 mmol）、二水氯化铜（0.1705 g, 1 mmol）加入到含有 30 mL 乙二醇的 100 mL 烧杯中，搅拌 15 min 后，再加入硫脲（0.3046 g, 4 mmol）搅拌 10 min，搅拌均匀后，转移到 50 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中，并将生长 CdS 的 FTO 衬底沿生长材料方向向下放入，在 180°C 下保存 12 h，冷却至室温后，取出 FTO 玻璃，用去离子水和乙醇清洗后，放入 60°C 的真空干燥箱中干燥 2 h，最终得到 FTO 衬底上生长棕色 CdS/CuSbS₂ 异质结。

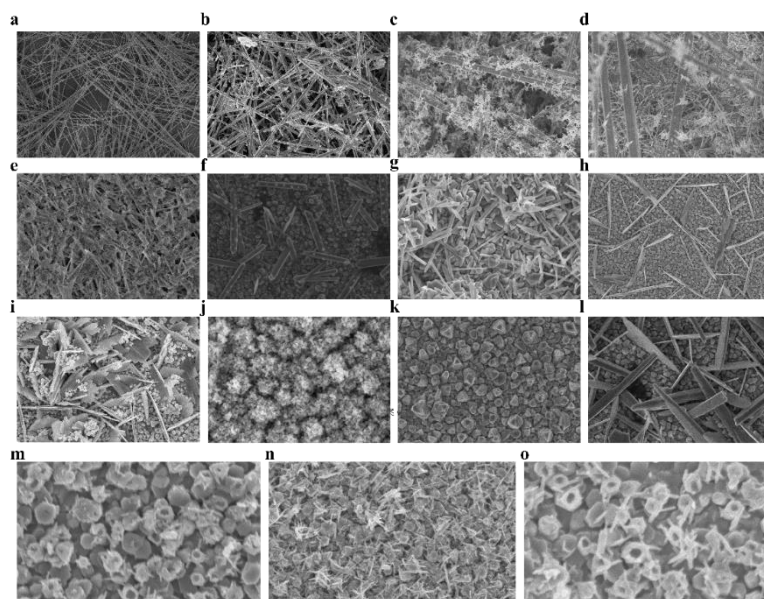


图 3-1 方案 a-o 的 SEM 图像

Figure 3-1 SEM of schemes a-o

3.3 结果与讨论

3.3.1 异质结表征及测试部分

表 3-1 方案 a-d 的实验条件

Table 3-1 Experimental conditions of scheme a-d

方案	铈源	铜源	溶剂	硫源	温度	时间
a	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	160 °C	16 h
	醋酸铈	硫酸铜	水	硫化钠		
b	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	160 °C	16 h
	三氯化铈	硫酸铜	水	硫化钠		
c	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	160 °C	16 h
	三氯化铈	硫酸铜	乙二醇	硫化钠		
d	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	160 °C	16 h
	三氯化铈	硫酸铜	乙二醇	硫脲		

表 3-1 至表 3-3 中的方案，是在合成过程中，改变不同条件下的具体实验方法，根据图 3-1 和图 3-2 中扫描电镜（SEM）下形貌的变化，进行分析讨论，不断改善和优化实验过程。在本章中，首先参考了文献^[92]中所描述的实验方法，并在此基础上进行了系统的实验设计。分别选择了醋酸铈和三氯化铈作为铈源，水和乙二醇作为溶剂，硫酸铜作为铜源，以及硫化钠和硫脲作为硫源。在 160 °C 的反应条件下，经过 16 h 的反应，成功制备了表 3-1 中方案 a-d 的样品，并通过扫描电子显微镜（SEM）对其形貌进行了观察。结果显示，合成的形貌主要以单独的纳米线为主，且未能观察到明显的异质结构的出现。为了进一步优化实验条件并探索异质结构的形成，首先尝试改变铈源。如图 3-1b 所示，在纳米线的基础上，观察到生长出了一些更小的纳米棒，但这些纳米棒的比例较少且分布不均。

表 3-2 方案 e-h 的实验条件

Table 3-2 Experimental conditions of scheme e-h

方案	铈源	铜源	溶剂	硫源	温度	时间
e	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	160 °C	16 h
	三氯化铈	氯化铜	水	硫脲		
f	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	160 °C	16 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		
g	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	200 °C	16 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		
h	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	180 °C	16 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		

在此基础上,进一步改变溶剂,如图 3-1c 所示,发现异质结构的比例有所提高,但这些结构仅仅是覆盖在 CdS 基底上,并未与基底形成有效的界面接触。随后更换了硫源,如图 3-1d 所示,发现其形貌与基底有一定的连接,但仍未达到异质结构的充分接触。这种现象可能是由于晶格不匹配所导致的。

在表 3-2 中,更换了铜源,并进一步分析了溶剂和反应温度对反应过程的影响。首先,发现图 3-1e 中的形貌出现了塌陷,这表明水溶剂并不适合该反应。这可能是因为乙二醇溶剂具有更高的黏性,使得原料与基底之间的接触更为充分。此外,在过量硫源的存在下,硫化物可以在高温高压的反应环境下,沿着基底缓慢生长,从而形成一定的形貌。在以乙二醇为溶剂的方案 f-h 中,SEM 图像显示出了明显的异质结构。特别是在 180 °C 的反应温度下,生长的纳米片与 CdS 基底形成了一定的异质结接触。然而,纳米片堆叠的底部与基底的接触仍然不够紧密。尽管如此,仍然可以观察到在 CdS 基底上存在一定的原位生长机制^[93]。

表 3-3 方案 i-o 的实验条件

Table 3-3 Experimental conditions of scheme i-o

方案	铈源	铜源	溶剂	硫源	温度	时间
i	2 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	180 °C	16 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		
j	1 mmol	2 mmol	30 mL	4 mmol	180 °C	16 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		
k	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	180 °C	6 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		
l	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	180 °C	24 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		
m	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	180 °C	8 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		
n	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	180 °C	12 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		
o	1 mmol	1 mmol	30 mL	4 mmol	180 °C	14 h
	三氯化铈	氯化铜	乙二醇	硫脲		

在此基础上,如表 3-3 所示,在方案 i 和 j 中分别提高了铈源比例和铜源比例。通过 SEM 图像观察,发现其形貌发生了相应规律的变化。当提高铈源比例时,纳米片的结构更为明显;而当铜源比例过高时,则会导致形貌结构的塌陷。在方案 k-o 中,进一步探究了不同反应时间对异质结构形成的影响。结果表明,在 12 h 的反应时间下,形成的异质结构最为紧密且形貌均匀。在反应 6 h 的方案 k 中,CdS 基底上的产物不明显,这表明材料生长时间过短,未能完成在基底上

的反应生长过程。而在 24 h 的方案 1 中, 生长的纳米片发生了堆叠。与 16 h 的反应时间相比, 纳米片的堆叠程度更为明显, 且与基底的接触变弱。这说明延长反应时间并不能促进材料向基底方向生长, 而是导致纳米片在外围方向继续生长。相比之下, 在 12 h 反应时间下的 SEM 图像中, 可以观察到大量的纳米线与 CdS 基底形成了良好的紧密异质结接触。基于之前的探究基础, 说明这样的结构非常有利于载流子的快速传输和电子-空穴对的有效分离。

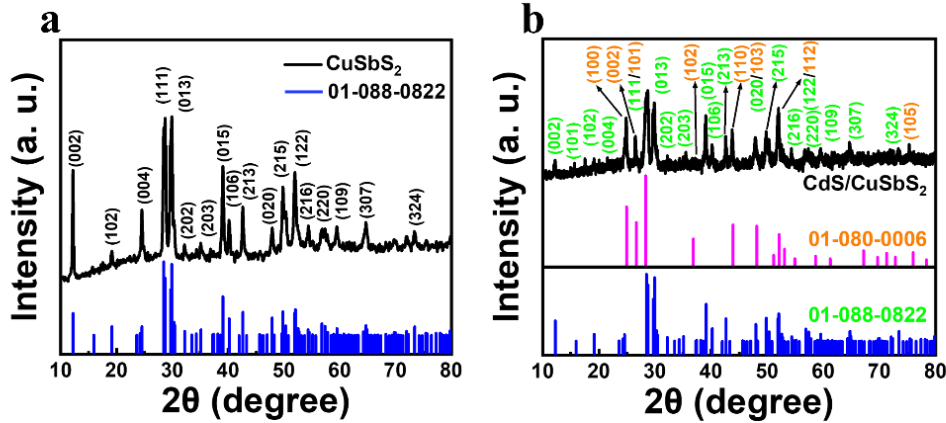


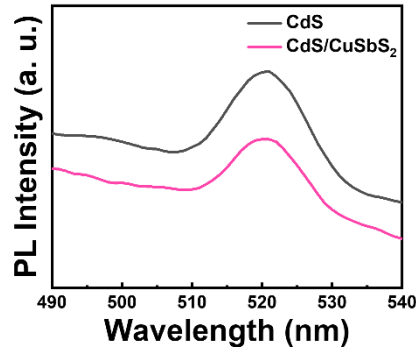
图 3-2 CuSbS_2 和 CdS/CuSbS_2 的 XRD 图

Figure 3-2 XRD of CuSbS_2 and CdS/CuSbS_2

图 3-2a 展示了 CuSbS_2 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。图中可见 19 个特征衍射峰, 分别位于 12.20° 、 15.94° 、 19.16° 、 24.54° 、 28.45° 、 29.90° 、 32.19° 、 35.11° 、 39.05° 、 40.18° 、 42.63° 、 47.88° 、 49.81° 、 52.08° 、 54.32° 、 57.35° 、 59.34° 、 64.68° 和 73.42° 。这些衍射峰与正交相 CuSbS_2 (标准卡片号 01-088-0822) 的 (002)、(101)、(102)、(004)、(111)、(013)、(202)、(203)、(015)、(106)、(213)、(020)、(215)、(122)、(216)、(220)、(109)、

(307) 和 (324) 晶面的理论衍射位置高度一致, 表明所合成的 CuSbS_2 具有良好的结晶性且为正交相结构。此外, 图 3-2b 为 CdS/CuSbS_2 异质结的 XRD 图谱。在该图中, 新出现了 8 个衍射峰, 分别位于 24.93° 、 26.67° 、 28.33° 、 36.82° 、 43.09° 、 48.12° 、 52.11° 和 75.98° 。这些衍射峰与六方相 CdS (标准卡片号 01-080-0006) 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和 (105) 晶面的理论衍射位置相匹配, 从而证实了 CdS 和 CuSbS_2 两个组分成功合成, 并且表明它们在异质结中保持了各自的晶体结构。

为了进一步验证异质结的形成, 对单独的 CdS 和 CdS/CuSbS_2 异质结进行了荧光发射光谱分析。如图 3-3 所示, CdS/CuSbS_2 异质结的荧光发射强度出现了明显的猝灭现象。这种猝灭现象表明, 异质结的形成促进了载流子的有效分离, 从而抑制了光生载流子的复合。这一结果进一步证明了 CdS/CuSbS_2 异质结的成功构建, 并且表明其具有良好的光生载流子分离能力。

图 3-3 CdS 和 CdS/CuSbS₂ 的荧光发射光谱图Figure 3-3 Fluorescence emission spectra of CdS and CdS/CuSbS₂

3.3.2 光电性能测试

在本研究中，将 CdS/CuSbS₂ 异质结按照图 2-1c 所示的方法构筑成光电探测器件。在这里具体描述器件制作的过程：将生长在 FTO 基底上的异质结样品，与包含铜箔的 PCB 板集成，再将事先准备好的石墨烯薄膜进行覆盖后，通过导电银浆和高纯度银丝引出。引出的银丝与外电路连接后，通过信号发生器控制多波长光纤耦合器的开关光循环过程，并利用 Acruve Tracer 控制外电路的偏置电压等参数，将其与器件相连，最终通过源表测试获取了具体的测试数据。

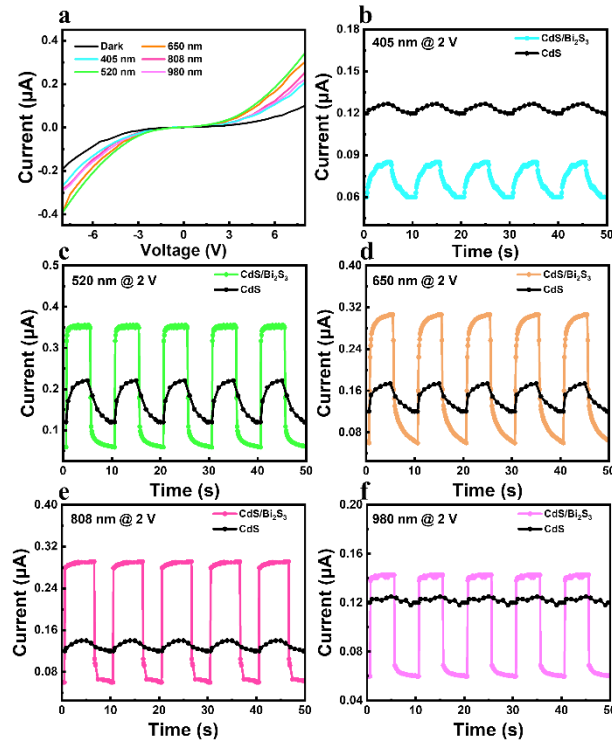


图 3-4 (a) CdS/CuSbS₂ 异质结器件的 I-V 曲线图，CdS 和 CdS/CuSbS₂ 异质结器件在 (b-f) 405 nm、520 nm、650 nm、808 nm 和 980 nm 波长下的 I-t 曲线图

Figure 3-4 (a) The I-V characteristic curve of the CdS/CuSbS₂ heterojunction device, and (b-f) the I-t curves of the CdS and CdS/CuSbS₂ heterojunction devices at wavelengths of 405 nm, 520 nm, 650 nm, 808 nm and 980 nm

图 3-4a 展示了器件在 -8 V 至 8 V 偏置电压下的 I-V 曲线图。在 $80 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光功率下，分别对 405 nm、520 nm、650 nm、808 nm 和 980 nm 不同波长进行测试，曲线呈现出梯度变化。随着偏置电压的增大，曲线的陡增趋势更加明显，表现出典型的肖特基接触特性。最佳响应波长为 520 nm，与单独的 CdS 纳米棒阵列一致，但光电流提升趋势更为显著。此外，该器件在宽光波段的响应性均优于单独的 CdS 器件。

同时，在施加 2 V 偏置电压后，对不同波长下 $60 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光功率的 I-t 曲线进行了测试，并与相同参数的单独 CdS 器件进行了比较。如图 3-4b 至 3-4f 所示，在设置 5 个周期的 5 s 开光和 5 s 闭光循环后，CdS/CuSbS₂ 异质结器件展现出更好的稳定性和复现性。与单独的 CdS 器件相比，其彩色曲线变化趋势在各个波段中更为平滑，且在闭光过程中表现出更小的暗电流。这归因于异质结策略对载流子行为的有效调控。当材料吸收光子能量并产生光生电子-空穴对后，这些载流子在异质结界面处的内建电场作用下得以有效分离，降低了电子空穴复合的概率，从而使得更多的载流子能够高效地参与光电响应过程。测试结果表明，CdS/CuSbS₂ 异质结器件在整个可见光范围内均具有优异的光电响应性能。

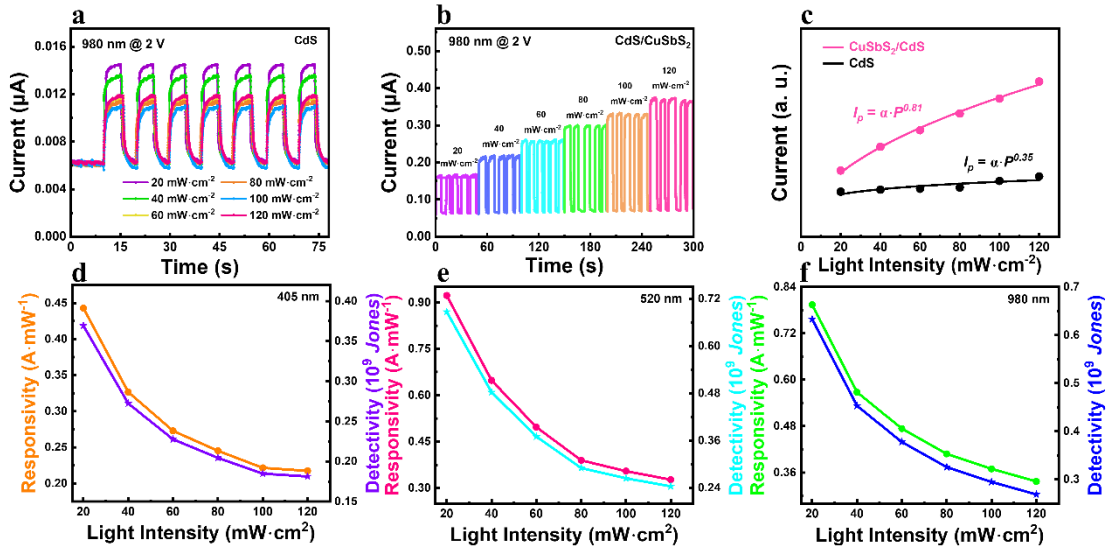


图 3-5 (a) CdS 和 (b) CdS/CuSbS₂ 异质结器件在 980 nm 波长下的光电流随光强变化的 I-t 图，(c) CdS 和 CdS/CuSbS₂ 异质结器件的 I-P 曲线拟合图，(d-f) CdS/CuSbS₂ 异质结器件在 405 nm、520 nm 和 980 nm 波长下的响应度和探测率

Figure 3-5 (a) The I-t curve of the CdS and (b) the CdS/CuSbS₂ heterojunction devices under 980 nm wavelength, showing the variation of photocurrent with light intensity; (c) The fitting graph of the I-P curves of the CdS and CdS/CuSbS₂ heterojunction devices; (d-f) The responsivity and detectivity of the CdS/CuSbS₂ heterojunction devices at 405 nm, 520 nm and 980 nm wavelengths

此外，该器件对红外光也表现出良好的响应。如图 3-5a 和 3-5b 所示，对单独的 CdS 和 CdS/CuSbS₂ 异质结器件在 980 nm 波长下的 I-t 曲线进行了分析对比。在相同的 980 nm 波长和 2 V 偏置电压下，将光功率密度从 20 mW·cm⁻² 调节至 120 mW·cm⁻²。结果显示，单独的 CdS 器件与 CdS/CuSbS₂ 异质结器件的光电流均随光功率的增强而增大，但从图 3-5c 中可以看出异质结器件的拟合指数高达 0.81，明显高于单独的 CdS 器件。此外，异质结器件展现出更稳定的光电流曲线和梯度变化。在开关光响应的光暗电流比较中，单独的 CdS 器件在 980 nm 波长下的光暗电流差异极小，而 CdS/CuSbS₂ 异质结器件在 980 nm 光照下表现出明显的光电流提升。

由于响应度和探测率是光电探测器的核心性能参数，在图 3-5d 至 3-5f 中展示了根据公式 1-5 和公式 1-7 计算得到的响应度和探测率数值。这些数值随光功率变化的曲线图表明，在 405 nm（近紫外）、520 nm（可见光）和 980 nm（近红外）波长下，响应度和探测率均呈现出良好的梯度变化，显示出与光功率的高相关性。此外，高达 0.9 mA·W⁻¹ 的响应度和 0.72×10⁹ Jones 的探测率在与其他文献（如表 3-4 所示）中参数相近或更高的情况下，展现出显著的优势。

表 3-4 本文与其他文献报道光电探测器性能比较

Table 3-4 Comparison of photodetector performance between this paper and other reports

器件	响应波长 λ (μm)	自供电	响应时间	Ref.
CdS/Bi ₂ S ₃	0.4–1.1	yes	110 μs	this work
CdS/CuSbS ₂	0.4–0.9	no	200 μs	this work
InSb/Au	0.4–1.3	Yes	30.1 μs	this work
ZnO/Sb ₂ Se ₃	0.4–0.88	yes	33 ms	[94]
MoS ₂ /Rubrene	0.45–0.7	no	5 ms	[95]
Se/n-Si	0.35–0.6	no	2 ms	[96]
PBDTT-	0.36–0.78	no	66 ms	[97]
ZnO/Cu ₂ O	0.4–0.65	yes	1.8 ms	[98]
ZnO/SnO ₂	0.3	no	7.8 s	[99]
p-NiO/n-ZnO	0.32	no	0.28 s	[100]
MoO _{3-x} /n-Si	0.9	yes	51.4 μs	[101]

3.4 本章小结

本章成功构建了一种新颖的 CdS/CuSbS₂ 异质结光电探测器，并对其在近红外光区域的光电性能进行了深入研究。实验结果表明，该探测器在近红外光照射下展现出卓越的光电性能，包括高达 0.9 mA·W⁻¹ 的响应度和 0.72×10⁹ Jones 的探测率，同时具备宽带响应特性，覆盖全可见光至近红外光区域。这些高性能指标

表明该异质结光电探测器在光电传感领域具有广阔的应用前景。

该研究以 CdS 纳米棒阵列为基础, 为了制备高性能的 CdS/CuSbS₂ 异质结, 本研究通过调整实验条件, 优化了异质结的制备过程。最终采用乙二醇作为溶剂, 三氯化铟和氯化铜作为铟源和铜源, 过量的硫脲作为硫源, 在 180 °C 下反应 12 h, 成功在 CdS 纳米棒阵列上原位生长了 CuSbS₂。

通过一定的表征手段确认异质结的形成后, 将其构筑成光电器件并进行性能测试, 优异的光电性能依赖于这种独特的层状结构, 它为载流子的快速传输提供了理想的路径, 从而显著提升了光电探测器的性能。本研究不仅为硫化物材料在光电探测领域的应用提供了极具价值的参考策略, 还为未来高性能光电探测器的研发提供了新的思路 and 方向。

第四章 制备 InSb/Au 异质结及其表征和器件性能研究

4.1 引言

锑化铟 (InSb) 因其极窄的禁带宽度 (0.17 eV)、高载流子迁移率 ($77000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)、高光电转换效率和低功耗等卓越特性而备受研究者关注, 被广泛应用于红外光电器件的制造, 涵盖军事、天文观测和科研探测等领域。光电探测器作为智能光电系统中的关键组件, 用于光电信号的转换与探测, 在光通信、成像和军事防御等领域具有重要应用价值。InSb 的合成方法多样, 包括气相沉积、溶胶凝胶法、溶液法等, 甚至有研究尝试在太空环境中制备 InSb^[102]。

随着红外探测器的重要性日益凸显, 其发展需求也逐渐向小型化、精密化、多元化和高性能方向转变。红外光位于人眼可见光范围之外, 因此需要我们不断探索未知领域。在这一领域, 我们已经取得了一定的成就。例如, 以色列 SCD 公司和美国 Harris 公司已经能够批量生产 InSb 探测器, 我国也成功研制出了 InSb 红外探测器^[111]。然而, 这些探测器的性能仍有待进一步提升。为了显著提高灵敏度、稳定性和灵活性, 构建混合器件的方法受到了广泛关注。

金 (Au) 和其他贵金属 (如铂和银纳米颗粒) 因其丰富的自由电子而对局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应至关重要。例如, Wu J H 等人采用旋涂法, 利用硅量子点实现光诱导掺杂, 并结合金纳米颗粒的 LSPR 效应, 成功制备了石墨烯/砷化镓光电探测器, 实现了协同电流增强效应^[104]。然而, 如何将贵金属纳米颗粒成功负载到半导体材料上并实现高性能, 仍然是亟待解决的难题。

本研究采用低温液相工艺合成了 InSb 纳米线, 并选择负载金 (Au) 纳米颗粒, 利用等离子体共振效应来优化器件性能。实验结果表明, 该器件在 980 nm 波长下实现了 $0.68 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度和 1.03×10^{10} Jones 的探测率。在无外部电源供给的情况下, 其上升和下降时间分别约为 20.4 μs 和 41.5 μs 。经过长时间运行以及在空调环境中暴露两个月后, 光电探测器的光电流衰减小于 5%。这项研究为提升光电探测器性能提供了一种潜在方法, 并展示了其在实际应用中的可靠性和稳定性。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料和实验设备参数:

油胺 (OLA, 80-90%)、十六胺 (HAD, 90%)、1-十八烯 (ODE, 90%)、二苄醚 (DBE, 95%)、氯金酸水合物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, AR, 99.0%)、甲硼烷叔丁基胺复合物 (BTB, 95%)、去离子水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)、三苯基锑 ($\text{Sb}(\text{Ph})_3$, 95%)、乙酰丙酮铟 ($\text{In}(\text{acac})_3$, 99%)、三正辛基膦 (TOP, 90%)、乙醇、乙二醇和正

己烷均购自阿拉丁化工有限公司。印刷电路板（PCB）购自珠海凯威光电科技。银线、银浆和铜箔从科学实验室贵金属店购买。高纯氩气购自马鞍山新桦气体有限公司。所有原料使用未经任何进一步纯化。该章实验设备参数同 3.2 章节。

4.2.2 InSb 纳米线的合成：

首先，取 10 mL 十八烯，并加入 0.1213 g 的十六胺，进行超声 5 min，使其混合均匀后，转移至 100 mL 容量的三颈烧瓶中，在带磁子的磁力搅拌器搅拌下，保持持续的搅拌过程，在搭好装置后，通入持续的氩气，在氩气氛围中，加热至 175 °C，保持 45 min，以确保去除水分和部分低沸点杂质，准备将预先配好的前驱体溶液进行注入，溶液在 1 mL 二苄基醚中充分溶解的 0.0207 g 的乙酰丙酮铟和 0.0177 g 的三苯基锑前驱体溶液，将其预先超声 5 min，并在 60 °C 下加热 5 min，持续保持充分溶解和加热的状态，直至前一步的加热过程结束，用注射器快速抽取前驱体溶液，并注入，注入后保持持续的搅拌过程下，继续在 175 °C 下保持 30 min，让反应充分进行。自然冷却后，将产物取出，加入到离心管中，然后加入乙醇并超声，充分溶解后进行离心操作，在此加入乙醇并进行超声和离心操作，再次使用正己烷以同样操作洗样三次，保证样品干净，同时除去油相杂质。洗样结束后，放入真空干燥箱中烘干 2 h，得到最后产物，将其保存在含有 3 mL 甲苯的离心管中备用。

4.2.3 Au 纳米颗粒的合成：

首先，将 1 g 氯金酸水合物取出放入 100 mL 容量瓶中，再加入 99 g 去离子水后，充分搅拌溶解，并进行 5 min 的超声过程，将得到 100 mL 的 1 % 的氯金酸水溶液备用。然后将 5 mL 十八烯和 5 mL 油胺加入到 100 mL 三颈烧瓶中充分混合均匀，并超声 2 min 后，转移并搭好三颈烧瓶，保持在通入氩气的气氛中，装备好持续搅拌的装置。将之前备好的氯金酸溶液，用移液枪取 1 mL 缓慢加入，并保证持续的搅拌过程，同时，将温度升至 125 °C，并保持 20 min，保证去除水分等低沸点杂质，并保证 Au 纳米颗粒在此温度下缓慢生长，待反应结束，自然冷却至室温后，取出样品，经过上述超声和离心的操作下，通过甲苯溶液进行洗样 3 次后，得到产物，最终保存在含有 5 mL 甲苯的离心管中。

4.2.4 InSb/Au 异质结的合成：

首先，将制备好的 InSb 纳米线加入到含有 5 mL 甲苯的离心管中，充分超声溶解后，转移至搭好装置的三颈烧瓶中，用移液枪将备好的 1 % 的氯金酸水溶液取出 1 mL，并用注射器注入到上述溶液中，保证在通入氩气的气氛中，充分搅拌溶解 10 min，再次重复上述操作，共注入 6 次，共 6 mL 的 1 % 的氯金酸水溶

液注入完成后，加热至 125 °C，经过持续 20 min 的搅拌和加热的物理化学混合过程，自然冷却后，取出产品经过 900 r/min 的离心后，将产物以甲苯洗样 2 次，最终得到分散在甲苯中的 InSb/Au 异质结产物。

4.3 结果与讨论

4.3.1 异质结表征及测试部分

在本课题中，我们通过低温液相合成方法成功制备了 InSb 纳米线。扫描电子显微镜（SEM）图像（图 4-1a）显示，这些纳米线形貌均匀，基本没有其他杂质结构出现，且结晶性良好。在此基础上，我们将合成的 Au 纳米颗粒与 InSb 纳米线进行复合。透射电子显微镜（TEM）图像（图 4-1b）清晰地展示了 Au 纳米颗粒与 InSb 纳米线之间的异质结接触。进一步的高角环形暗场像（HAADF）分析（图 4-2）揭示了元素分布情况（见表 4-1）。观察到 InSb 纳米线上有清晰的紫色 Sb 元素和绿色的 In 元素均匀分布，而蓝色的 Au 元素则明显分布在纳米线上，从微观形貌上证实了 InSb/Au 异质结的成功制备。此外，检测到的 O 元素表明样品可能在合成或处理过程中发生了一定程度的氧化。

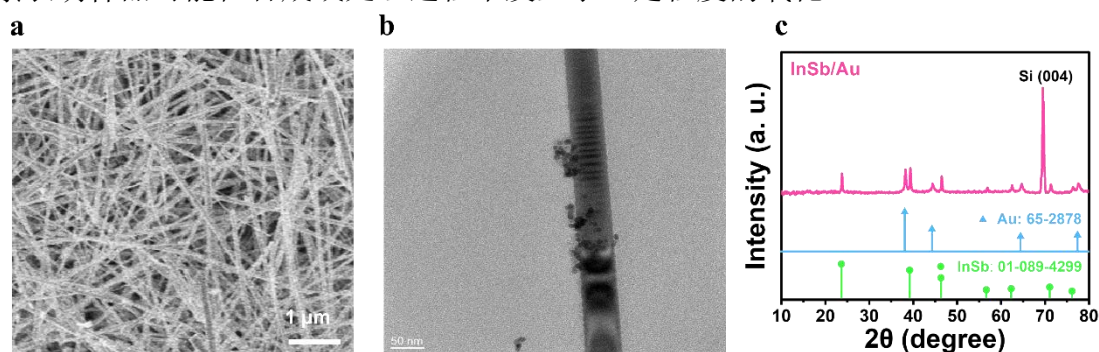


图 4-1 (a) InSb 纳米线的 SEM 图，InSb/Au 异质结的 (b) TEM 图，(c) XRD 图 Figure 4-1 SEM image of InSb nanowires

Figure 4-1 (a) SEM image of InSb nanowires, (b) TEM image of InSb/Au heterojunction, (c) XRD pattern of InSb/Au heterojunction

X 射线衍射（XRD）分析（图 4-1c）进一步确认了两种物相的成功合成。图中观察到的 7 个衍射峰与立方相 InSb（标准卡片号 01-089-4299）的衍射峰位置完全匹配^[105]，另外 4 个衍射峰则与纳米 Au（标准卡片号 65-2878）的衍射峰位置良好对应^[106]。值得注意的是，在 XRD 图谱中并未检测到 O 元素的衍射峰，这可能是因为样品在空气中暴露时，InSb 表面形成了一层薄的氧化层^[107]。通过对不同烘干处理条件下的样品进行分析（图 4-3），在图 4-3a 和 4-3c 中的 InSb/Au 异质结的 TEM 图像中，可以看出在 InSb 表面有一层明显的氧化层，但相比较来看，两者氧化层厚度具有一定差距，而从图 4-3b 和 4-3d 中的元素分布，可以看到 80 °C 烘干下的样品，具有更高的 O 含量，并从图 4-3e 中对比来看，其莫特-肖特基（M-S）曲线的斜率更大，这表明异质结间的电位差更小，较低的异质结

表 4-1 InSb/Au 异质结元素分布参数

Table 4-1 Distribution parameters of InSb/Au heterojunction elements

Element	Family	Atomic Fraction (%)	Atomic Error (%)	Mass Fraction (%)	Mass Error (%)	Fit error (%)
O	K	31.33	1.63	5.93	0.42	0.43
In	L	31.62	2.62	40.19	3.42	0.15
Sb	L	34.34	2.74	47.84	3.43	0.29
Au	L	2.71	0.32	6.04	0.75	0.92

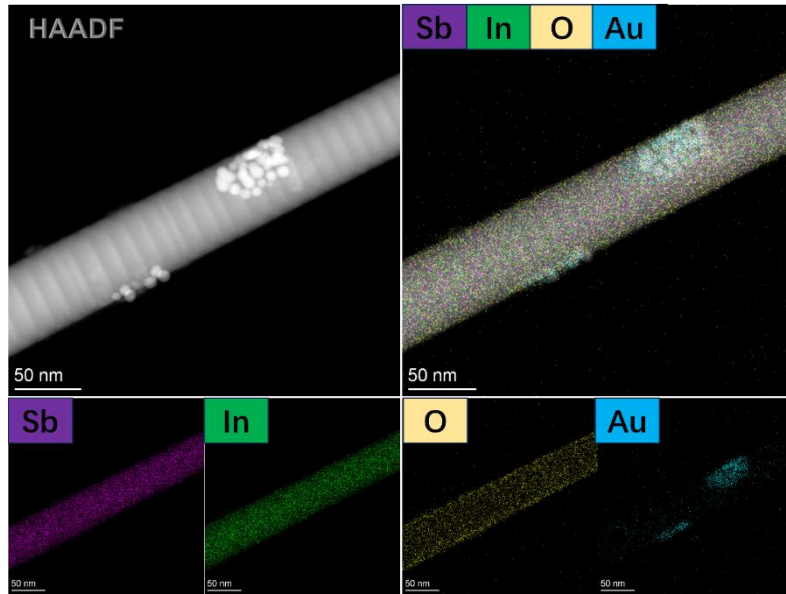


图 4-2 InSb/Au 异质结的高角环形暗场像

Figure 4-2 High Angle toroidal dark field image of InSb/Au heterojunction

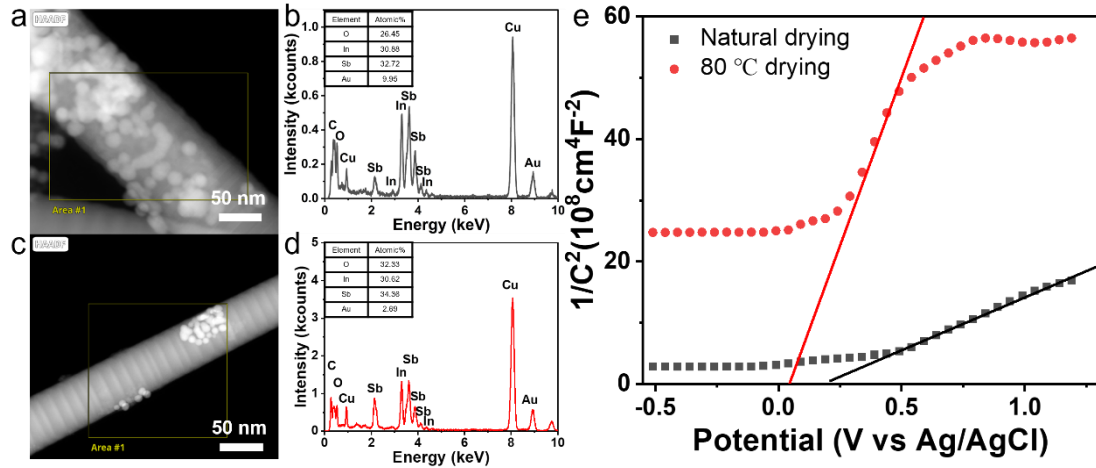


图 4-3 InSb/Au 异质结分别在自然风干下的 (a) TEM 图像和 (b) 元素分布图以及在 80 °C 烘干下的 (c) TEM 图像和 (d) 元素分布图, (e) M-S 曲线对比图

Figure 4-3 (a, b) TEM images and element distribution maps of InSb/Au heterojunction under natural air-drying conditions , and (c, d) TEM images and element distribution maps after drying at 80 °C, (e) comparison diagram of M-S curves

内建电场，载流子的分离效率相对较低，这不利于光电响应性能的提升。这说明本研究中 InSb 表面氧化层对异质结构基本没有影响，但较高的氧含量会导致异质结对载流子行为的调制效率较低。

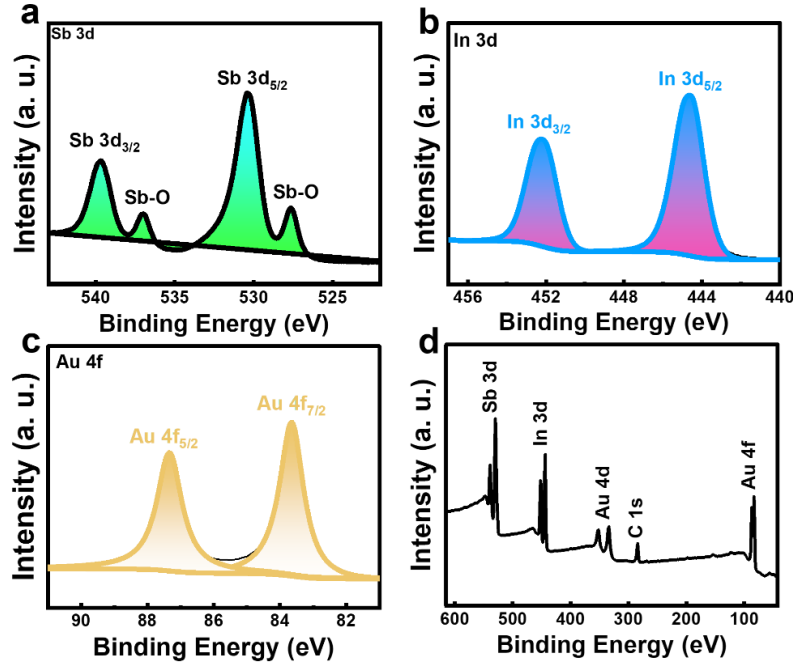


图 4-4 InSb/Au 异质结的 (a-c) Sb 3d、In 3d 和 Au 4f 的 XPS 特征峰和 (d) XPS 全谱图

Figure 4-4 (a-c) XPS characteristic peaks of Sb 3d, In 3d and Au 4f in InSb/Au heterojunctions and (d) XPS full spectrum

此外，我们还对样品进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 (图 4-4)。从图 4-4a 和 4-4b 可以看出, Sb 3d_{3/2} 和 Sb 3d_{5/2} 的结合能分别为 537.3 eV 和 527.8 eV, In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2} 的结合能分别为 451.9 eV 和 444.3 eV, 这些结果与文献中 InSb 的结合能位置一致。而分裂的双峰位于 539.4 eV 和 530.1 eV, 归因于 Sb-O 键, 同时 O 1s 的结合能位置为 531.1 eV^[108], 这与图 4-4 中观察到的表面 O 元素的存在相一致。图 4-4c 显示了 Au 的结合能位置分别为 87.2 eV 和 83.8 eV, 与文献数据一致^[109]。在图 4-4d 的 XPS 全谱图中, 可以清晰地观察到 In、Sb 和 Au 元素对应的特征峰, 进一步证实了 Au 在 InSb 中的存在, 从而证明了 InSb/Au 异质结的成功合成。

为了深入研究 InSb/Au 异质结的光电性能, 我们还进行了电化学莫特-肖特基测试 (M-S)、紫外-可见光吸收测试和荧光发射光谱 (PL) 测试。从图 4-5a 的 M-S 曲线可以看出, InSb/Au 异质结器件的斜率更小, 表明其具有更大的内建电位, 这有利于载流子在异质结界面处的有效分离。在紫外-可见光吸收测试中 (图 4-5b), InSb/Au 异质结相较于单独的 InSb 器件表现出明显的吸收峰, 并与 Au 的独特吸收峰位置一致。此外, 荧光发射光谱 (PL) 测试 (图 4-5c) 显示

InSb/Au 异质结表现出显著的荧光猝灭现象，这进一步证明了载流子在异质结界面处的有效分离。

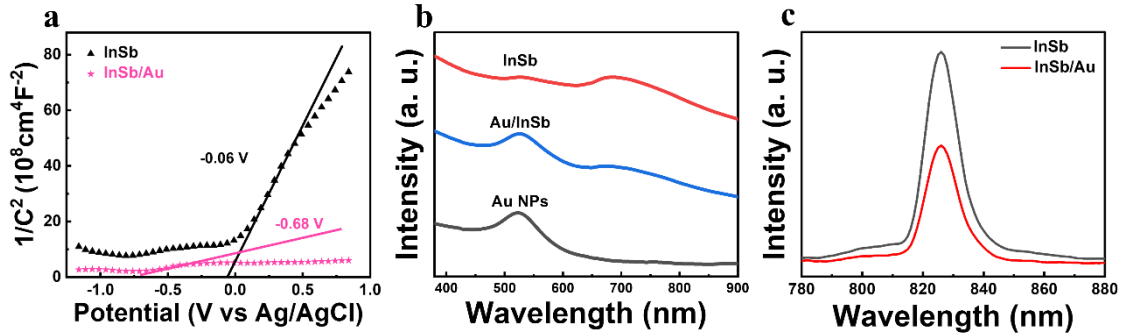


图 4-5 InSb、InSb/Au 和 Au 的 (a) M-S 曲线、(b) 紫外-可见光吸收光谱和 (c) 荧光发射光谱图

Figure 4-5 (a) M-S curves, (b) UV-Vis absorption spectra and (c) fluorescence emission spectra of InSb, InSb/Au and Au

基于以上表征结果，我们提出了一种合理的 InSb/Au 异质结结构示意图（图 4-6）。在光照条件下，InSb 的费米能级（约 2.5 eV）与 Au 的功函数（约 5.2 eV）之间的较大的功函数差异，驱动电子从 Au 表面向 InSb 纳米线表面转移。这一过程中，电子的转移导致能带弯曲，直至费米能级达到平衡状态。由于 Au 表面存在丰富的自由电子，当与 InSb 接触并在吸收光子后，电子受激发并产生等离子体共振效应^[110]。这种效应导致磁场增强，从而产生大量热电子，这些热电子转移到 InSb 表面并累积，有效地实现了载流子的空间分离。与此同时，空穴由于一定的能带势垒，与电子的复合程度显著降低，受到抑制。这种异质结的成功构筑极大地增强了 InSb/Au 异质结器件的光电性能，为高性能光电探测器的设计提供了新的思路和方法。

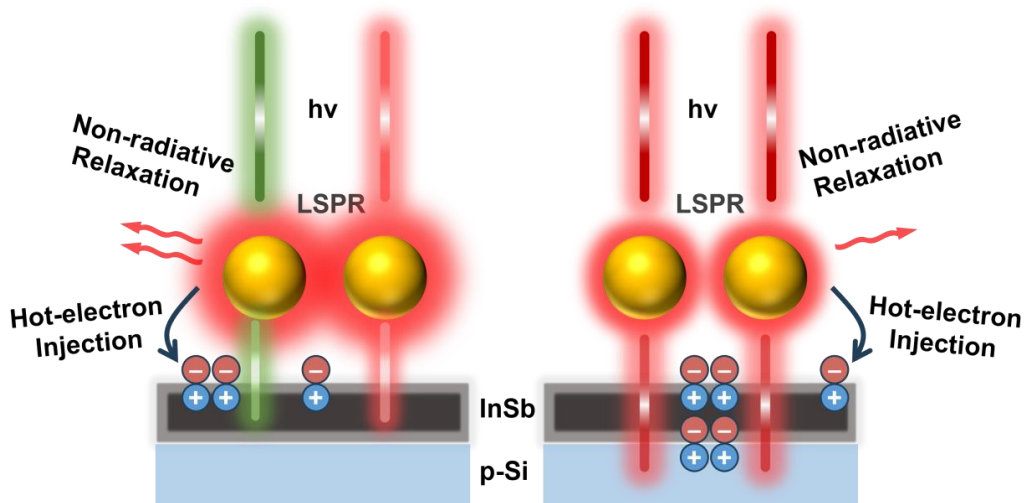


图 4-6 InSb/Au 异质结结构示意图

Figure 4-6 Schematic diagram of InSb/Au heterojunction structure

4.3.2 光电性能测试

本章的光电器件与前两章中的衬底不同，在这里，描述一下本章中 Si 衬底光电器件制备的过程：首先，把制备得到的 InSb/Au 异质结产物，加入到含有 1 mL 乙醇的离心管中，并超声 10 min，使其充分溶解后备用。将洗净的硅片放置在旋涂仪上，并将其吸附固定好后，用 100 μL 移液枪取出备好的样品，滴至硅片上，并开启旋涂仪，使其均匀旋涂至洗净的硅片表面，重复 10 次后，就可以按照图 4-7 中的方法，制备成硅衬底器件。

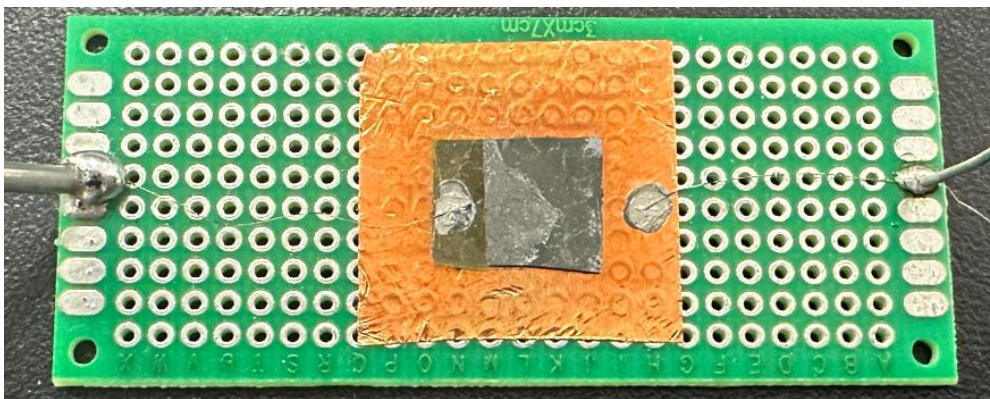


图 4-7 制备成硅衬底器件实物图

Figure 4-7 Physical diagram of the prepared silicon substrate device

图 4-8a 展示了光电探测器件测试的示意图。在测试过程中，我们使用了两个多波长光纤耦合系统，配合信号发生器来控制不同波长的光开关和强度。同时，利用 Acruve Tracer 调整相关参数，并通过源表记录数据，从而完成对光电性能的测试。本课题中，所有光电器件的性能测试均在空气中进行。从图 4-8b 中可以看出，InSb/Au 异质结器件在光照条件下展现出明显的 I-V 变化，尤其是在施加一定偏压时，光电流与暗电流曲线之间存在显著对比。在不同波长（405 nm 至 1310 nm）下，光电流相较于暗电流呈现出陡增趋势，并表现出宽波段响应性。其曲线变化符合肖特基接触特性，此外，在施加负向偏压时，还表现出一定的整流特性。

为了全面了解该光电探测器（PD）的性能变化情况，我们测量了几个关键参数，包括响应度（R）和探测率（D），并按照公式 1-5 和 1-7 的进行计算。响应度是衡量单位入射光功率所产生的光电流的指标，它能够直观地反映器件对光信号的响应能力。图 4-8c 展示了单独 InSb 纳米线和 InSb/Au 异质结光电探测器的响应度随波长变化的曲线。结果显示，Au 纳米颗粒诱导的局域表面等离子体共振（LSPR）效应显著提升了响应度。在较宽的光谱范围内，InSb/Au 异质结器件的响应度比裸 InSb 纳米线高出 30 倍以上。尽管两种光电探测器在近红外区域都表现出最大响应度，但在 980 nm 波长下，Au/InSb 纳米杂合器件的响应度达到了 0.67 mA/W，明显高于单独 InSb 纳米线。

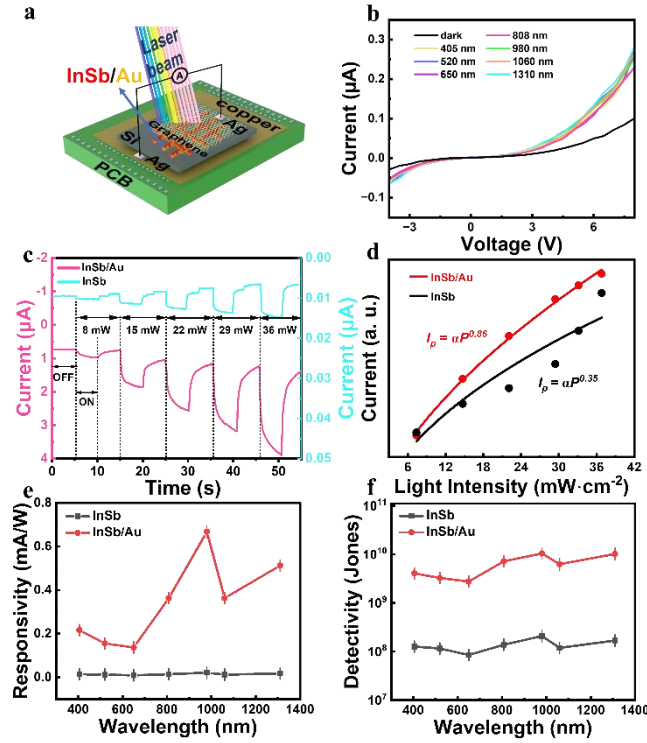


图 4-8 InSb/Au 异质结器件的 (a) 测试示意图和 (b) I-V 曲线图, InSb 和 InSb/Au 异质结器件对比的 (c) I-t 曲线图、(d) I-P 拟合曲线图和 (e, f) 不同波长下的响应度和探测率

Figure 4-8 (a) Test schematic diagram of InSb/Au heterojunction device, (b) I-V curve diagram, (c) comparison of InSb and InSb/Au heterojunction devices' I-t curve diagram, (d) I-P fitting curve diagram, and (e, f) responsivity and detectivity under different wavelengths

表 4-2 InSb 在不同波长下响应度的测量不确定度

Table 4-2 Measurement uncertainty of responsivity of InSb at different wavelengths

R-InSb	405 nm	520 nm	650 nm	808 nm	980 nm	1060 nm	1310 nm
R ₁ (μA/W)	14.45	12.91	9.33	14.61	21.56	13.00	17.67
R ₂ (μA/W)	14.48	12.93	9.31	14.65	21.54	13.21	17.63
R ₃ (μA/W)	14.41	12.86	9.37	14.58	21.58	12.93	17.69
Average value	14.45	12.90	9.34	14.61	21.56	13.05	17.66
Standard error	0.04	0.04	0.03	0.04	0.02	0.15	0.03
Uncertainty A	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.14	0.03
Uncertainty B	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Total uncertainty	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.14	0.06

探测率 (D) 是评估光电探测器性能的另一个重要指标, 它衡量了器件在噪声存在的情况下检测微弱信号的能力。图 4-8f 绘制了单独 InSb 纳米线和 InSb/Au 异质结器件的 D 随波长变化的曲线。在 980 nm 光照下, InSb/Au 异质结器件的探测率约为 1.03×10^{10} Jones。这一显著提升表明, 掺入金纳米颗粒后, 器件在噪声环境中检测和测量微弱信号的能力得到了显著增强, 即使在没有外部电源供给

的情况下也是如此。此外,对于 405 nm 至 1310 nm 波长区域, InSb/Au 异质结的探测率分别计算为 4.02×10^9 Jones 和 1.01×10^{10} Jones。这些数值在可见光至近红外检测范围内与其他自驱动光电探测器相比具有很强的竞争力,表明 InSb/Au 异质结器件在宽光谱范围内均具有优异的性能。为了量化对单独 InSb 和 InSb/Au 异质结器件响应度和探测率的数值,标定了误差棒,并衡量其不确定度在表 4-2 至表 4-5 中。

表 4-3 InSb/Au 在不同波长下响应度的测量不确定度

Table 4-3 Measurement Uncertainty of Responsivity of InSb/Au at Different Wavelengths

R-InSb/Au	405 nm	520 nm	650 nm	808 nm	980 nm	1060 nm	1310 nm
R ₁ (μA/W)	216.50	155.51	137.29	363.44	667.38	363.20	512.45
R ₂ (μA/W)	215.70	155.53	137.26	363.47	667.47	363.00	512.46
R ₃ (μA/W)	217.30	155.48	137.31	363.40	667.33	363.50	512.43
Average value	216.50	155.51	137.29	363.44	667.39	363.23	512.45
Standard error	0.80	0.03	0.03	0.04	0.07	0.25	0.02
Uncertainty A	0.74	0.02	0.02	0.03	0.07	0.23	0.01
Uncertainty B	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Total uncertainty	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01

表 4-4 InSb 在不同波长下探测率的测量不确定度

Table 4-4 Measurement Uncertainty of Detection Rate of InSb at Different Wavelengths

D-InSb	405 nm	520 nm	650 nm	808 nm	980 nm	1060 nm	1310 nm
D ₁ (10^8 Jones)	12.61	11.48	8.43	13.71	20.71	11.84	16.71
D ₂ (10^8 Jones)	12.66	11.50	8.40	13.75	20.74	11.81	16.75
D ₃ (10^8 Jones)	12.52	11.43	8.44	13.67	20.67	11.86	16.68
Average value	12.60	11.47	8.42	13.71	20.71	11.83	16.72
Standard error	0.07	0.04	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04
Uncertainty A	0.07	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03
Uncertainty B	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Total uncertainty	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32

表 4-5 InSb/Au 在不同波长下探测率的测量不确定度

Table 4-5 Measurement Uncertainty of Detection Rate of InSb/Au at Different Wavelengths

D-InSb/Au	405 nm	520 nm	650 nm	808 nm	980 nm	1060 nm	1310 nm
D ₁ (10^8 Jones)	402.31	324.13	273.25	712.94	1033.97	622.76	1012.49
D ₂ (10^8 Jones)	402.01	323.83	273.05	713.24	1033.95	622.56	1010.49
D ₃ (10^8 Jones)	402.61	324.33	273.55	712.64	1033.99	622.96	1016.49
Average value	402.31	324.10	273.28	712.94	1033.97	622.76	1013.16
Standard error	0.30	0.25	0.25	0.30	0.02	0.20	3.06
Uncertainty A	0.28	0.23	0.23	0.28	0.02	0.19	2.84
Uncertainty B	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Total uncertainty	0.28	0.24	0.24	0.28	0.05	0.19	2.84

为了直观展示负载前后性能的差异，我们在图 4-8c 中对单独的 InSb 器件和 InSb/Au 异质结器件进行了 I-t 测试对比。测试选择了 980 nm 波长的近红外光，并对比了光暗电流瞬态光谱曲线。由于单独的 InSb 器件不具备自供电特性，因此选择了 $2 V_{ds}$ 的偏压进行测试，而 InSb/Au 异质结器件则在 0 偏压下进行测试。首先，我们调整了 10 s 闭光状态下的暗电流，随后开光，选择 $36 mW \cdot cm^{-2}$ 的光功率，并确保光斑准确落在器件的光敏区域。开光瞬间，电流值显著提高。在经过 10 s 的开光和闭光循环过程中，可以看出 InSb/Au 异质结器件的暗电流降低，光电流显著提升，且在开光状态下的光电流更为稳定和平滑。此外，我们调整光功率密度，再次在相同条件下进行测试，结果显示光电流与光强度成正相关。根据图 4-8d 中拟合的光强与电流大小的幂律关系曲线，InSb/Au 异质结器件的相关系数高达 0.86，明显高于单独的 InSb 器件，这可能与异质结的优异调制机制有关^[103]。

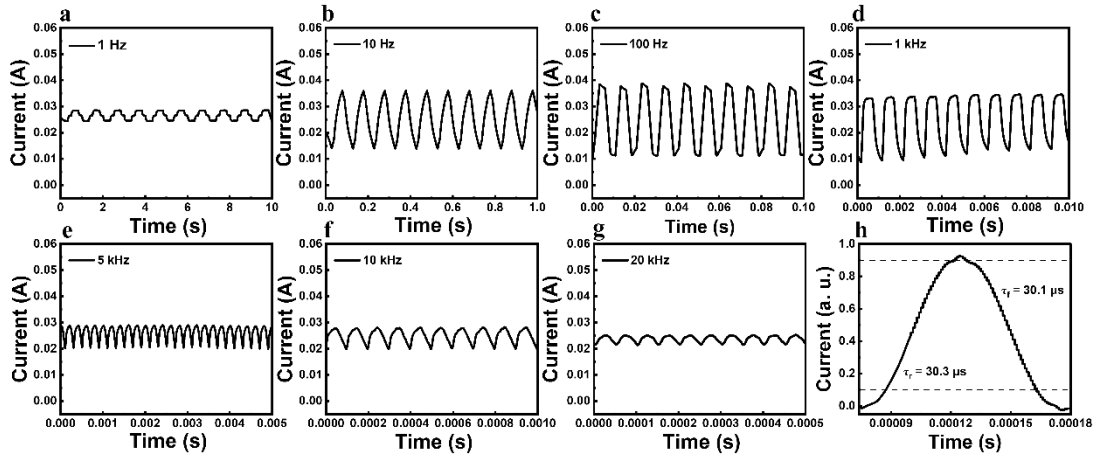


图 4-9 InSb/Au 异质结器件在 (a–g) 1 Hz 至 20 kHz 频率下的超快响应图，(h) 5 kHz 频率下的单周期光电流归一化图

Figure 4-9 (a–g) Ultrafast response curves of InSb/Au heterojunction devices at frequencies ranging from 1 Hz to 20 kHz, and (h) normalized single-cycle photocurrent curve at 5 kHz frequency

基于异质结器件表现出的杰出性能，我们进一步对其进行了超快响应性测试。通过信号发生器对器件施加不同频率（1 Hz 至 20 kHz）的 980 nm 波长脉冲光，测试其光电流信号的循环变化曲线。随着脉冲光输出频率的改变，电流信号呈现出梯度变化。图 4-9a 至 4-9g 分别展示了在 1 Hz、10 Hz、100 Hz、1 kHz、5 kHz、10 kHz 和 20 kHz 频率下的光电流瞬态变化曲线。随着频率的增加，曲线的横坐标值变得更加精细，且在一定范围内循环次数呈现出梯度性。在 5 kHz 频率下，单独周期中展现出最理想的循环曲线波动。通过该频率下光电流随时间变化的数据点进行分析，计算出其响应速度为 $30.3 \mu s$ 的上升时间和 $30.1 \mu s$ 的衰减时间（图 4-9h），表现出快速响应时间，相较于其他器件（如表 3-4 所示）更加优异。

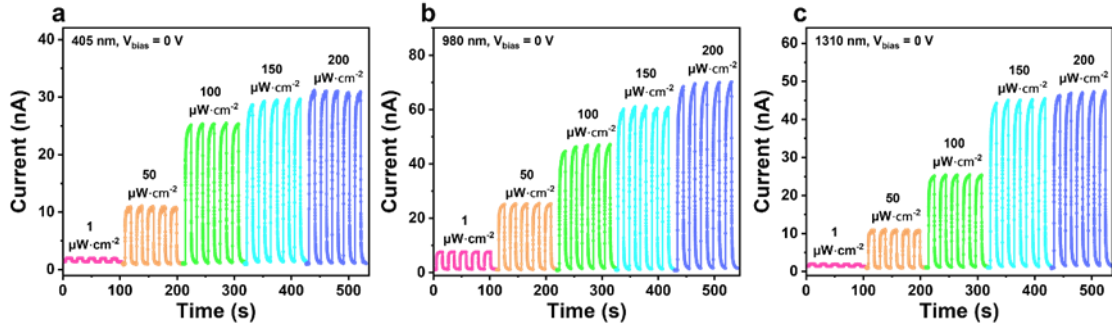


图 4-10 InSb/Au 异质结器件在 (a-c) 405 nm、980 nm 和 1310 nm 波长下, 光电流随弱光功率变化的 I-t 图

Figure 4-10 (a-c) I-t curves of InSb/Au heterojunction devices under weak light power at wavelengths of 405 nm, 980 nm and 1310 nm

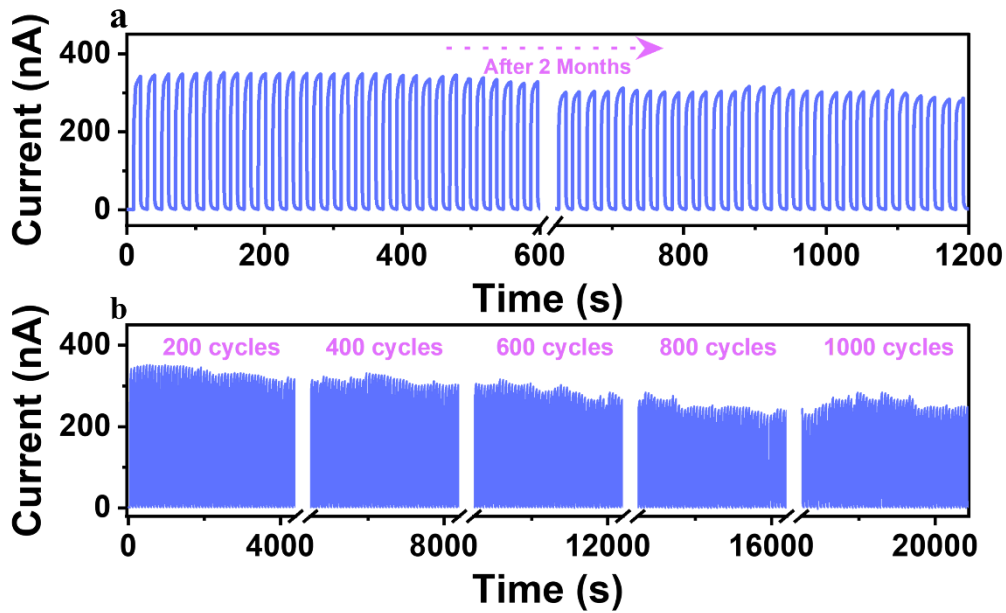


图 4-11 InSb/Au 异质结器件 (a) 放置 2 个月和 (b) 循环 1000 次以上的 I-t 图

Figure 4-11 I-t curves of InSb/Au heterojunction devices (a) after 2 months of placement and (b) after more than 1000 cycles of operation

此外,我们在图 4-10 中测试了在不同弱光功率下($1 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 至 $200 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)的光电流与光功率变化过程。结果显示,该器件在弱光条件下依然表现出优异的稳定性和高性能。值得注意的是,测试在零偏压下进行,这表明该器件即使在没有外电路和电源供给的情况下,依然可以正常工作。从图 4-8b 的 I-V 曲线中可以看出, InSb/Au 异质结器件在 405 nm 至 1310 nm 宽波段范围内均具有光响应特性。这种超宽波段响应是该器件的核心优势,无论是可见光全波段范围,还是近紫外和红外区域,该器件都能确保正常响应工作。

为了评估器件的稳定性,我们将器件放置两个月后,再次按照上述测试条件进行了 600 s 循环的开光闭光测试以及超过 1000 次的 I-t 变化曲线测试(图 4-11)。结果表明,在 10 s 开关光循环下, InSb/Au 异质结器件展现出优异的稳定性。

随着时间推移,光电流和暗电流的大小几乎保持不变。对比发现,即使在放置两个月后,光电流大小依然基本不变,且稳定性和响应性依然优异。

本研究的测试结果表明,InSb/Au 异质结赋予器件杰出的宽波段响应和自供电特性,并且具有快速响应时间以及对不同频率信号表现出规律稳定的超快响应。这些优异性能归因于利用 Au 独特的等离子体共振效应辅助半导体 InSb 纳米线成功构建的 InSb/Au 异质结构,实现了快速的载流子传输和分离效果。该方案策略展现了其在实际应用中的巨大潜力。

4.4 本章小结

本课题基于 InSb 材料的优异特性,采用低温液相法在氩气气氛中成功合成了 InSb 纳米线,并通过与 Au 纳米颗粒复合构建异质结构,利用等离子体共振效应(LSPR)优化了光电探测器件。经过性能测试,该器件在 980 nm 波长下展现出 $0.68 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应度和 1.03×10^{10} Jones 的探测率,同时具备自供电特性以及 30.3 μs 和 30.1 μs 的快速上升和衰减时间。

在 InSb/Au 异质结构中,Au 纳米颗粒表面丰富的自由电子与 InSb 纳米线发生共振,促使热电子转移到 InSb 纳米线表面并聚集,从而有效地实现了电子-空穴对的空间分离。这一机制显著提升了器件的光电性能。性能测试结果表明,该光电探测器对从近紫外到红外(405 nm 至 1310 nm)的宽波段光信号具有高性能响应。此外,该器件在 1 Hz 至 20 kHz 的不同频率下均表现出规律的梯度电流信号,展现出卓越的超快响应性能。

本课题成功制备的 InSb/Au 异质结光电探测器件不仅展示了光电器件的巨大潜力,还为光电探测领域提供了极具价值的参考方案,为未来高性能光电探测器的研发和应用提供了新的方向。

第五章 总结与展望

总结:

本课题聚焦于高性能光电器件的开发,深入研究了基于半导体特性和异质构建策略的光电器件设计。随着电子产业的快速发展,光电器件的性能提升已成为光电领域的关键课题。纳米材料的独特结构对光电响应性能起着至关重要的作用。通过对比不同纳米结构(如纳米颗粒、纳米花、纳米线和纳米棒阵列),我们发现垂直结构的纳米棒阵列具有更优异的光电性能。金属硫化物半导体纳米材料因其合适的带隙和在近紫外及可见光范围内的稳定光电响应而备受关注。然而,单组分光电器件的光响应范围较窄,对红外光的响应能力有限。因此,本课题通过构建异质结等方法,成功拓宽了光谱响应范围,并显著提升了光电性能。

在具体研究中,我们成功构建了 $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CdS}/\text{CuSbS}_2$ 和 InSb/Au 异质结,实现了宽带响应、 $13.57 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ 的响应度、 $1.1\times 10^{10} \text{ Jones}$ 的探测率、 $30.1 \mu\text{s}$ 的快速响应时间、自供电、高稳定性、高开关比等高性能。实验结果表明,这些异质结器件在近紫外至红外光范围内均具有稳定且优异的光电响应特性。本课题创造性地解决了半导体材料光电器件中性能较差的问题,并在超快响应和成像应用中展现出显著效果,课题组利用半导体材料在光电探测器中的应用,具有重要的研究意义,为光电探测领域高性能技术突破提供了重要的研究参考价值。

展望:

尽管本课题在高性能光电器件的开发上取得了显著进展,但仍有一些挑战和未来的研究方向值得进一步探索:

(1) 进一步优化异质结结构:当前构建的异质结虽然已经展现出优异的性能,但仍有进一步优化的空间。例如,通过精确控制纳米结构的尺寸、形貌和界面特性,有望进一步提高载流子的传输效率和分离效果,从而提升器件的整体性能。

(2) 拓展光谱响应范围:虽然 InSb/Au 异质结在红外光响应方面表现出色,但其响应范围仍有限。未来可以探索新的材料组合或结构设计,进一步拓展光谱响应范围,尤其是在中远红外区域,以满足更多应用场景的需求。

(3) 提高器件的稳定性和可重复性:在实际应用中,器件的稳定性和可重复性至关重要。未来的研究可以集中在改进材料的合成工艺、优化器件的封装技术以及提高异质结界面的稳定性,从而确保器件在长期使用中的性能稳定性和一致性。

（4）探索新型材料和复合结构：除了现有的金属硫化物和 InSb 材料，探索新型半导体材料（如二维材料、钙钛矿等）及其复合结构，有望为高性能光电器件的设计提供更多的选择和可能性。

（5）集成化与多功能化：随着电子设备向小型化和多功能化方向发展，光电器件的集成化和多功能化也成为未来的重要发展方向。研究如何将多种功能集成到单一器件中，例如同时具备光探测、信号处理和通信功能，将是未来研究的重要课题。

（6）实际应用开发：将实验室中的高性能光电器件推向实际应用是最终目标。未来需要与工业界合作，开发适合大规模生产的制造工艺，并针对具体应用场景（如军事、医疗、环境监测等）进行定制化设计和优化。

总之，本课题的研究为高性能光电器件的发展奠定了坚实的基础，未来的研究将继续围绕材料创新、结构优化和应用拓展展开，以满足不断增长的市场需求和技术挑战。

参考文献

- [1] Ren H, Chen J D, Li Y Q, et al. Recent progress in organic photodetectors and their applications. *Advanced Science*, 2021, 8, 2002418.
- [2] Kaur B, Kumar S, Kaushik B K. Novel wearable optical sensors for vital health monitoring systems: A review. *Biosensors*, 2023, 13, 181.
- [3] Zhou H, Wang Y, Zhang X, et al. Wearable optoelectronic devices for real-time imaging and biosignature monitoring: A review. *Journal of Materials Science*, 2020, 55, 7154–7176.
- [4] Sivula K, Van D K R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1, 1–16.
- [5] Zhang X, Wang J, Liu Z. Interface engineering in heterojunctions for efficient charge separation and enhanced optoelectronic performance. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30, 1906076.
- [6] Zhang L, Li J, Wang X. Band gap engineering of semiconductors for enhanced light absorption and broad spectral response. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10, 1903741.
- [7] Gundepudi K, Neelamraju P M, Sangaraju S, et al. A review on the role of nanotechnology in the development of near-infrared photodetectors: materials, performance metrics, and potential applications. *Journal of Materials Science*, 2023, 58, 13889–13924.
- [8] Lettieri S, Pavone M, Fioravanti A, et al. Charge carrier processes and optical properties in TiO_2 and TiO_2 -based heterojunction photocatalysts: A review. *Materials*, 2021, 14, 1645.
- [9] Long M, Wang P, Fang H, et al. Progress, challenges, and opportunities for 2D material based photodetectors. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29, 1803807.
- [10] Li H, Wang Y, Dai X, et al. Tailoring the lateral size of two-dimensional silicon nanomaterials to produce highly stable and efficient deep-blue emissive silicene-like quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9, 10065–10072.
- [11] Yamamoto S, Yokoyama R, Imahori K, et al. Photoelectrochemical fabrication of $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ nanocomposite semiconductors by high-frequency potential-switching in copper (II)-tartrate complex aqueous solution and the energy band structures. *Journal of The Electrochemical Society*, 2023, 170, 032505.
- [12] Singh M, Goyal M, Devlal K. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*, 2018, 12, 470–475.
- [13] Sun Y, Liu L, Lv Z, et al. Comparison and analysis of optical properties between vertical and inclined GaAs nanostructures. *International Journal of Modern Physics B*, 2020, 34, 2050311.

- [14] Liu Q, Zhou Y, Shaukat A, et al. Optically controlled construction of three-dimensional protein arrays. *Angewandte Chemie*, 2023, 135, e202303880.
- [15] Lyu D, Li S. Multiscale crystal defect dynamics: A coarse-grained lattice defect model based on crystal microstructure. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2017, 107, 379–410.
- [16] Hwang E, Park Y, Kim J, et al. Facile sulfurization under ambient condition with Na₂S to fabricate nanostructured copper sulfide. *Nanomaterials*, 2021, 11, 2317.
- [17] Shen S, Wang Q. Rational tuning the optical properties of metal sulfide nanocrystals and their applications. *Chemistry of Materials*, 2013, 25, 1166–1178.
- [18] Kumar S S, Valanarasu S, Juliet A V, et al. Effect of coating temperature on the properties of CdS thin films coated by nebulizer spray pyrolysis method for photodetection applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2025, 458, 115949.
- [19] Salih E Y. Fabrication and photodetection performance evaluation of nanostructured CdS/Si MSM visible light photodetector. *Optical Materials*, 2024, 149, 115120.
- [20] Reddy B K S, Veerappan G, Badhulika S, et al. Self-powered photodetector based on 1D TiO₂-3D CdS mixed dimensional heterostructure fabricated at low temperature. *Solar Energy*, 2024, 274, 112594.
- [21] Ganesha K V S, Kumar P. Fast response and multi-color photodetection in p-type Cu: CdS thin films. *Materials Advances*, 2024, 5, 1576–1587.
- [22] Chang Y, Huang L, Zhou Y, et al. Controlled localized phase transition of selenium for color-selective photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14, 5624–5633.
- [23] Liu Y, Liu C, Shen K, et al. Underwater multispectral computational imaging based on a broadband water-resistant Sb₂Se₃ heterojunction photodetector. *ACS Nano*, 2022, 16, 5820–5829.
- [24] Shang F, Zha C, Zhu H, et al. Effective surface passivation of GaAs nanowire photodetectors by a thin ZnO capping. *Nanoscale*, 2024, 16, 12534–12540.
- [25] Wu Q, Wang C, Li L, et al. Fast and broadband MoS₂ photodetectors by coupling WO_{3-x} semi-metal nanoparticles underneath. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 193, 217–225.
- [26] Li Z, Davar F, Chen J, et al. CdS/CdSO₄ nanoflower-based photodetector with enhanced photoelectric performances. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3, 10190–10199.
- [27] Tian W, Zhai T, Zhang C, et al. Low-cost fully transparent ultraviolet photodetectors based on electrospun ZnO-SnO₂ heterojunction nanofibers. *Advanced Materials*, 2013, 25, 4625–

- 4630.
- [28] Madden E, Zwijnenburg M A. Optical Properties of Phenylthiolate-Capped CdS Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2025, 129, 1797–1805.
 - [29] Bustanafruz F, Fazli M, Mohammadizadeh M R, et al. Optical and electronic properties of H-doped ZnO. *Optical and Quantum Electronics*, 2016, 48, 1–15.
 - [30] Yin S, Wei J, Wei D, et al. Electronic and optical properties of the CrSSe/GaN heterostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 2025, 417003.
 - [31] Wan W, Yao Y, Sun L, et al. Topological, valleytronic, and optical properties of monolayer PbS. *Advanced Materials*, 2017, 29, 1604788.
 - [32] Jiang G, Zhang X, Liu C, et al. First-principles investigation on the vacancy dependence on the optical and electronic properties of Bi₂S₃ semiconductor ceramics. *Vacuum*, 2020, 181, 109759.
 - [33] Ghafouri S K, Jabor G Z. Preparation and study of the structural and optical properties of Bi₂S₃ thin films by Spray pyrolysis method. *Baghdad Science Journal*, 2017, 14, 0075–0075.
 - [34] Rong P, Gao S, Ren S, et al. Large-area freestanding Bi₂S₃ nanofibrous membranes for fast photoresponse flexible IR imaging photodetector. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33, 2300159.
 - [35] Wang S B, Hsiao C H, Chang S J, et al. A CuO nanowire infrared photodetector. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2011, 171, 207–211.
 - [36] Sheng B, Yang J, Zhang C, et al. Infrared Photodetector Based on van der Waals MoS₂/MoTe₂ Hetero-Bilayer Modulated by Photogating. *Advanced Electronic Materials*, 2024, 10, 2400190.
 - [37] Gao R, He X, Chen C, et al. (Bi,Sb)₂Se₃ Alloy Thin Film for Short-Wavelength Infrared Photodetector and TFT Monolithic-Integrated Matrix Imaging. *Small*, 2024, 20, 2308070.
 - [38] Dekhil S, Dahman H, Rabaoui S, et al. Investigation on microstructural and optical properties of CuSbS₂ nanoparticles synthesized by hydrothermal technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28, 11631–11635.
 - [39] Hussain A, Ahmed R, Ali N, et al. Post annealing effects on structural, optical and electrical properties of CuSbS₂ thin films fabricated by combinatorial thermal evaporation technique. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 89, 136–144.
 - [40] Parekh Z R, Deshpande M P, Bhatt S V, et al. Bridgman grown CuSbS₂ single crystal and its application as photodetector and potential thermoelectric material. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968, 171738.

- [41] Wang Y, Shan Y, Li W, et al. A Molecular Precursor-Based Copper Antimony Sulfide Photodetector with Enhanced Performance by Silver Doping. *Advanced Electronic Materials*, 2023, 9, 2300380.
- [42] Vinayakumar V, Shaji S, Avellaneda D A, et al. Highly oriented CuSbS₂ thin films by rapid thermal processing of pre-annealed Sb₂S₃-Cu layers for PV applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 91, 81–89.
- [43] Salimpour S, Rasooli S H. Impressive reduction of dark current in InSb infrared photodetector to achieve high temperature performance. *Journal of Optoelectronic Nanostructures*, 2018, 3, 81–96.
- [44] Krag W E, Phelan J R J, Dimmock J O. Effects of Light on the Charge State of InSb-MOS Devices. *Journal of Applied Physics*, 1969, 40, 3661–3667.
- [45] Li Q, Huang J, Meng J, et al. Enhanced performance of a self-powered ZnO photodetector by coupling LSPR-inspired pyro-phototronic effect and piezo-phototronic effect. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10, 2102468.
- [46] Li X, Sun T, Zhou K, et al. Broadband InSb/Si heterojunction photodetector with graphene transparent electrode. *Nanotechnology*, 2020, 31, 315204.
- [47] Um D S, Lee Y, Lim S, et al. High-performance MoS₂/CuO nanosheet-on-one-dimensional heterojunction photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8, 33955–33962.
- [48] Wang J, Zhu Q, Liao Y, et al. Efficient enhancement of photocatalytic hydrogen evolution of CdS nanorods by Nano-CuO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 883, 160832.
- [49] Lin Y, Chen J, Li H, et al. Solar photodegradation of Rhodamine B dye by Cu₂O/TiO₂ heterostructure; experimental and computational studies of degradation and toxicity. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57, 5824–5834.
- [50] Yang G, Yan W, Zhang Q, et al. One-dimensional CdS/ZnO core/shell nanofibers via single-spinneret electrospinning: tunable morphology and efficient photocatalytic hydrogen production. *Nanoscale*, 2013, 5, 12432–12439.
- [51] Su Y, Song H, Zhang X, Chen X, et al. Preparation and visible light driven photoelectrocatalytic properties of boron-doped TiO₂ nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 110, 239–246.
- [52] Li J, Zhang N, Li D, et al. Construction of medium-entropy alloys coupled Z-Scheme heterojunction and its enhanced photocatalytic performance by regulating mechanism of LSPR effect. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 197, 32–45.
- [53] Li J, Duan Y, Wang L, et al. Preparation of core-shell structure Ag@TiO₂ plasma

- photocatalysts and reduction of Cr (VI): Size dependent and LSPR effect. *Environmental Research*, 2024, 248, 118265.
- [54] Chen H Y, Zhang Y W, Xie L, et al. A self-powered ZnO/Au ultraviolet photodetector with high responsivity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28, 1696–1701.
- [55] Li Y, Zhang Y, Zhang S, et al. MoS₂/Au nanoparticle core-shell nanostructure for high-performance photodetector. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6, 11898–11906.
- [56] Yuan D, Wan L, Zhang H, et al. An internal-electrostatic-field-boosted self-powered ultraviolet photodetector. *Nanomaterials*, 2022, 12, 3200.
- [57] Wang Y Q, Zhao S, Xiao H Y, et al. Self-powered photodetector with low dark current based on the InSe/ β -Ga₂O₃ heterojunctions. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12, 16834–16842.
- [58] Che M, Wang B, Zhao X, et al. PdSe₂/2H-MoTe₂ Heterojunction Self-Powered Photodetector: Broadband Photodetection and Linear/Circular Polarization Capability. *ACS Nano*, 2024, 18, 30884–30895.
- [59] Gollmer D A, Lorch C, Schreiber F, et al. Shaping and polarizing fluorescence emission of a polycrystalline organic semiconductor film by plasmonic nanogratings. *Journal of the Optical Society of America B*, 2019, 36, E9–E14.
- [60] Shi Y, Wang Z, Meng T, et al. Red phosphorescent carbon quantum dot organic framework-based electroluminescent light-emitting diodes exceeding 5% external quantum efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143, 18941–18951.
- [61] Tang J, Chen Z, Zhang Y, et al. Cu⁺ Doping in In₂S₃ Nanoplates for High-Speed Photodetectors with High Responsivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11, 44113–44120.
- [62] Cao F, Zhang X, Liu W, et al. High-performance self-powered photodetector based on CdS doped with different ratios of oxygen. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 38, 152–158.
- [63] Wu W L, Zhang X, Wei S H, et al. Highly sensitive and polarization angle recognition photodetector based on ReSe₂/WSe₂ vertical heterostructure. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29, 1906662.
- [64] Fu X W, Liao Z M, Zhou Y B, et al. Graphene/ZnO nanowire/graphene vertical structure based fast-response ultraviolet photodetector. *Applied Physics Letters*, 2012, 100, 223114.
- [65] Wang J, Xu X, Xiao S, et al. Self-driven perovskite dual-band photodetectors enabled by a charge separation reversion mechanism. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9, 2100517.

- [66] Zhang X, Dai M, Deng W, et al. A broadband, self-powered, and polarization-sensitive PdSe₂ photodetector based on asymmetric van der Waals contacts. *Nanophotonics*, 2023, 12, 607–618.
- [67] Zhao Y, Zhao M, Jiang D. Cu₂O/TiO₂ core-shell nanowire heterojunction for high-performance self-powered photodetector. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1003, 175776.
- [68] Zeng Y, Ye Z, Lu B, et al. Enhanced photoelectric performance in self-powered UV detectors based on ZnO nanowires with plasmonic Au nanoparticles scattered electrolyte. *Applied Physics A*, 2016, 122, 1–7.
- [69] 黄新宁, 姜腾腾, 狄云翔, 等. HgTe/ZnO 量子点垂直堆叠异质结低暗电流光电探测器. *红外与毫米波学报*, 2025, 44, 33–39.
- [70] Xu J, Zhong W, Gao D, et al. Phosphorus-enriched platinum diphosphide nanodots as a highly efficient cocatalyst for photocatalytic H₂ evolution of CdS. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439, 135758.
- [71] Li L, Wu P, Fang X, et al. Single-crystalline CdS nanobelts for excellent field-emitters and ultrahigh quantum-efficiency photodetectors. *Advanced Materials*, 2010, 22, 3161–3165.
- [72] Jin B, Huang P, Zhang Q, et al. Self-limited epitaxial growth of ultrathin nonlayered CdS flakes for high-performance photodetectors. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28, 1800181.
- [73] Lan M, Wang Y, Dong X, et al. Controllable fabrication of sulfur-vacancy-rich Bi₂S₃ nanorods with efficient near-infrared light photocatalytic for nitrogen fixation. *Applied Surface Science*, 2022, 591, 153205.
- [74] Miao J, Zhang F, Du M, et al. Photomultiplication type organic photodetectors with broadband and narrowband response ability. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6, 1800001.
- [75] Yim C, Lee K, McEvoy N, et al. High-performance hybrid electronic devices from layered PtSe₂ films grown at low temperature. *ACS Nano*, 2016, 10, 9550–9558.
- [76] Wu C Y, Zhu H, Wang M, et al. Controlled synthesis of GaSe microbelts for high-gain photodetectors induced by the electron trapping effect. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8, 5375–5379.
- [77] Kathalingam A, Valanarasu S, Ahamad T, et al. Spray pressure variation effect on the properties of CdS thin films for photodetector applications. *Ceramics International*, 2021, 47, 7608–7616.
- [78] Feng J, Li X, Zhu G, et al. Emerging high-performance SnS/CdS nanoflower heterojunction for ultrafast photonics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12,

- 43098–43105.
- [79] Wu X J, Chen J, Tan C, et al. Controlled growth of high-density CdS and CdSe nanorod arrays on selective facets of two-dimensional semiconductor nanoplates. *Nature Chemistry*, 2016, 8, 470–475.
 - [80] Sezen H, Rockett A A, Suzer S. XPS investigation of a CdS-based photoresistor under working conditions: operando-XPS. *Analytical Chemistry*, 2012, 84, 2990–2994.
 - [81] 李亚鹏, 李颖峰, 贺志荣, 等. 金属与半导体肖特基接触势垒模型及其载流子传输机制的研究进展. *材料导报*, 2018, 31, 57–62.
 - [82] Farooq U, Ahmad T. High performance $\text{NaNbO}_3/\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ ternary heterostructured photoelectrocatalysts for efficient OER activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 64, 290–300.
 - [83] Yang J, Wang J, Wang G, et al. In situ irradiated XPS investigation on S-scheme $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ photocatalyst with high interfacial charge separation for highly efficient photothermal catalytic CO_2 reduction. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 189, 86–95.
 - [84] Chang F, Peng S, Yan W, et al. A novel and facile procedure to decorate Bi_2O_3 with Bi_2S_3 nanocrystals: composites synthesis, analyses, and photocatalytic performance assessment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610, 125640.
 - [85] Li M, Yao H, Yao S, et al. Vacancy-induced tensile strain of $\text{CdS}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ as a highly performance and robust photocatalyst for hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630, 224–234.
 - [86] Vishwakarma M, Varandani D, Andres C, et al. A direct measurement of higher photovoltage at grain boundaries in CdS/CZTSe solar cells using KPFM technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 183, 34–40.
 - [87] Bankar P K, Pawar M S, Pawbake A S, et al. Spatially branched $\text{CdS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ heteroarchitecture: single step hydrothermal synthesis approach with enhanced field emission performance and highly responsive broadband photodetection. *RSC Advances*, 2016, 6, 95092–95100.
 - [88] Wada T, Maeda T. Optical properties and electronic structures of CuSbS_2 , CuSbSe_2 , and $\text{CuSb}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solution. *Physica Status Solidi C*, 2017, 14, 1600196.
 - [89] Moosakhani S, Alvani A A S, Mohammadpour R, et al. Solution synthesis of CuSbS_2 nanocrystals: a new approach to control shape and size. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 736, 190–201.
 - [90] Takagaki Y. Evidence for the quenching of rapid photoresponse by defect generation in

- ultraviolet illumination of CuSbS₂ films. AIP Advances, 2024, 14(9).
- [91] Singh P K, Rai S, Lohia P, et al. Comparative study of the CZTS, CuSbS₂ and CuSbSe₂ solar photovoltaic cell with an earth-abundant non-toxic buffer layer. Solar Energy, 2021, 222, 175–185.
- [92] 钟和甫, 唐利斌, 余黎静, 等. 量子点合成及其光电功能薄膜研究进展. 红外技术, 2022, 44, 103–114.
- [93] 管振宏, 于镇洋, 乔志军, 等. 化学气相沉积法制备原位生长三维石墨烯/铜基复合材料. Journal of Materials Science & Engineering, 2021, 39, 1673–2812.
- [94] Ouyang B, Zhao H, Wang Z L, et al. Dual-polarity response in self-powered ZnO NWs/Sb₂Se₃ film heterojunction photodetector array for optical communication. Nano Energy, 2020, 68, 104312.
- [95] Liu F, Chow W L, He X, et al. Van der Waals p-n junction based on an organic-inorganic heterostructure. Advanced Functional Materials, 2015, 25, 5865–5871.
- [96] Yang W, Hu K, Teng F, et al. High-performance silicon-compatible large-area UV-to-visible broadband photodetector based on integrated lattice-matched type II Se/n-Si heterojunctions. Nano letters, 2018, 18, 4697–4703.
- [97] Tong S, Yuan J, Zhang C, et al. Large-scale roll-to-roll printed, flexible and stable organic bulk heterojunction photodetector. Flexible Electronics, 2018, 2, 7.
- [98] Zhao Y, Jiang D, Zhao M. A spectrally selective self-powered photodetector utilizing a ZnO/Cu₂O heterojunction. Applied Surface Science, 2023, 636, 157800.
- [99] Tian W, Zhai T, Zhang C, et al. Low-cost fully transparent ultraviolet photodetectors based on electrospun ZnO-SnO₂ heterojunction nanofibers. Advanced Materials, 2013, 25, 4625–4630.
- [100] Debnath R, Xie T, Wen B, et al. A solution-processed high-efficiency p-NiO/n-ZnO heterojunction photodetector. Rsc Advances, 2015, 5, 14646–14652.
- [101] Zhao C, Liang Z, Su M, et al. Self-powered, high-speed and visible-near infrared response of MoO₃-x/n-Si heterojunction photodetector with enhanced performance by interfacial engineering. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7, 25981–25990.
- [102] Jin X, Xu S, Wang B, et al. Numerical Investigation on the Effects of InSb Geometry on the InGaSb Crystal Growth Under Microgravity. Microgravity Science and Technology, 2023, 35, 50.
- [103] Zhang S, Jiao H, Wang X, et al. Highly sensitive InSb nanosheets infrared photodetector passivated by ferroelectric polymer. Advanced Functional Materials, 2020, 30, 2006156.
- [104] Wu J, Qiu C, Feng S, et al. A synergetic enhancement of localized surface plasmon

- resonance and photo-induced effect for graphene/GaAs photodetector. *Nanotechnology*, 2019, 31, 105204.
- [105] Qian Y, Yang Q. Straight indium antimonide nanowires with twinning superlattices via a solution route. *Nano letters*, 2017, 17, 7183–7190.
- [106] Rodrigues M S, Costa D, Domingues R P, et al. Optimization of nanocomposite Au/TiO₂ thin films towards LSPR optical-sensing. *Applied Surface Science*, 2018, 438, 74–83.
- [107] Li H, Alradhi H, Jin Z, et al. Novel type-II InAs/AlSb core-shell nanowires and their enhanced negative photocurrent for efficient photodetection. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28, 1705382.
- [108] Webb J L, Knutsson J, Hjort M, et al. Electrical and surface properties of InAs/InSb nanowires cleaned by atomic hydrogen. *Nano Letters*, 2015, 15, 4865–4875.
- [109] Gao Y, Nie W, Zhu Q, et al. The polarization effect in surface-plasmon-induced photocatalysis on Au/TiO₂ nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 2020, 132, 18375–18380.
- [110] Xu R, Sun Y, Zhu Y, et al. Tunable surface band bending enables switchable photoconductance of colloidal InSb nanowires for self-powered and broadband photodetectors with fast response. *Applied Surface Science*, 2024, 670, 160690.
- [111] Zhu Y, Wang F, Wang J, et al. Insight into interfacial dynamics of photogenerated carriers in Cs₃Bi₂I₉/Au heterostructure nanocomposites for high-sensitivity broadband photodetection with negative photoconductivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 680, 459–468.

攻读硕士学位期间的研究成果

1. **Wang F**, Xu R, Ye X, Zhu Y, Wang J, Cheng K, ... & Qian Y. LSPR-driven synergistic photoelectric enhancement for broadband and self-powered photodetection in Au/InSb nanohybrids. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 180890.
2. 专利实审：（2023-2024）“一种 FTO 衬底上生长的纳米棒阵列-纳米线网状异质结结构材料及其制备方法和应用”。专利号：2024110769818. 钱银银，**王凡**，王佳茵，朱亚婷，许瑞。
3. Zhu Y, **Wang F**, Wang J, Xu K, & Qian Y. Insight into interfacial dynamics of photogenerated carriers in $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{Au}$ heterostructure nanocomposites for high-sensitivity broadband photodetection with negative photoconductivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 680, 459–468.
4. Xu R, Sun Y, Zhu Y, **Wang F**, Wang J, Cheng L, ... & Qian Y. Tunable surface band bending enables switchable photoconductance of colloidal InSb nanowires for self-powered and broadband photodetectors with fast response. *Applied Surface Science*, 2024, 670, 160690.

致谢

光阴似箭，岁月如梭。转眼间，2025年已经到来，我在安徽工程大学的三年科研历程也即将画上圆满的句号。回首这段充实而难忘的时光，我心中充满了感激之情。此刻，我想要向所有在我求学生涯中给予我支持和帮助的人们表达最诚挚的感谢。

首先，我要衷心感谢安徽工程大学。这所美丽的校园为我提供了优越的学习和生活环境，成为我科研旅程中坚实的后盾。在这里，我有幸使用到各种先进且全面的科研设备，这些设备为我的实验研究提供了有力支持。温馨舒适的食宿条件让我在繁忙的学习之余能够得到充分的休息。种类丰富的体育设施，如篮球场、网球场和游泳池等，让我在锻炼身体的同时，也缓解了科研带来的压力。此外，安全可靠的校医院始终为我的健康保驾护航，让我能够无后顾之忧地投入到科研工作中。安徽工程大学不仅是我学术成长的摇篮，更是我心灵的港湾。

特别要感谢我的导师——钱银银副教授。在过去的三年里，钱老师始终密切关注着我的科研学习进展。从最初的开题报告到最终的毕业论文，钱老师不仅帮助我解决了无数难题，还不断开拓我的思路，纠正我的错误。在科研道路上，钱老师就像一盏明灯，为我照亮前行的方向。没有钱老师的悉心指导和支持，我不可能顺利完成这三年的学习任务，更不可能在毕业论文中取得如此优异的成绩。钱老师的教诲和支持让我对科研工作充满了热情，也让我学会了如何面对挑战、如何坚持到底。我将永远铭记钱老师的悉心教导，这些宝贵的经验将成为我未来人生道路上的财富。

我还要感谢我的父母。他们一直以来对我无微不至的关心与照顾，是我能够全身心投入到科研学习中的强大动力。无论我遇到什么困难，父母总是给予我最温暖的支持和鼓励。他们的爱让我充满活力，让我在面对挑战时能够保持乐观和坚定。父母的关怀是我坚持奋斗的巨大动力，也是我永远的依靠。

同时，我也要感谢我的辅导员张帆老师。在研究生的三年里，张老师不仅在学习上给予了我很多帮助，还在生活上给予了我无尽的关怀。每当我遇到困惑和迷茫时，张老师总是耐心地倾听我的烦恼，并给予我中肯的建议。张老师的悉心指导让我在研究生生活中少走了很多弯路。

此外，我还要感谢研究生三年中所有的老师。正是因为有了他们的关心和指点，我们才能在实验中攻克一个又一个难题。每一位老师都用自己的专业知识和

丰富经验为我们指引方向，让我们在科研的道路上不断前行。他们的教诲和支持让我受益匪浅，也让我对学术研究有了更深刻的理解。

当然，我还要感谢所有同学和伙伴们。他们的陪伴是我前进的动力，让我在研究生生活中不再孤单。感谢你们提出的有益建议，这些宝贵的建议让我在科研中少走了很多弯路。感谢你们给予我的无数鼓励和目标，让我在面对困难时能够坚持不懈。感谢你们让我在研究生生活中充满了温暖和欢乐。你们的支持、鼓励和帮助，让我充实而快乐地度过了这三年的学习生活。我将永远珍惜与你们共度的这段美好时光。

在此，我再次真诚地向所有帮助过我的人表示衷心的感谢！感谢你们在我求学生涯中给予我的支持和鼓励。这段经历将成为我一生中最宝贵的财富，我会带着你们的期望和祝福，继续在未来的道路上努力前行，不辜负你们对我的期望。