

分类号: o611

密 级: 公开

单位代码: 10363

学 号: 2210630139

题 目 锑基半导体纳米材料的制备及其光电探测性能研究

题 目 Synthesis and Photoelectric Detection Properties of Antimony Based Semiconductor Nanomaterials

学生姓名: 许瑞

校内导师: 钱银银 副教授

校外导师: 陈为光

专 业: 材料与化工

研究方向: 洁净能源材料及光电转化化学

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 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： 许瑞

日期： 2024 年 5 月 29 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： 许瑞 指导教师签名： 钱银银

日期： 2024 年 5 月 29 日

日期： 2024 年 5 月 29 日

锑基半导体纳米材料的制备及其光电探测性能研究

摘 要

锑基半导体材料具有高迁移率、窄带隙、强自旋-轨道耦合和高 g 因子等特点, 在热电转换, 锂离子/钠离子电池, 光电探测器, 激光器以及传感器领域都有广泛的应用前景。其中, 锑化铟 (InSb) 是一种锑基 III-V 族半导体。因其具有极窄的带隙 (0.17 eV), 巨大的载流子迁移率 ($\sim 80000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 较低的电阻率和环保无毒的特性受到了广泛关注。常用于制造红外探测器和其他光电器件的重要材料。纳米尺寸材料具有与宏观材料不同的物理和化学性质。引起了人们对调整锑基半导体纳米材料结构的研究兴趣。各种形貌的 InSb 纳米材料相继出现, 根据维度不同分为三类: 二维, 一维和零维。其中, 一维 InSb 纳米线因其具有更高的比表面积与更高各向异性的优点, 目前已开发出多种合成方式, 包括化学气相沉积和分子束外延法等气相合成手段。然而高温高压等条件限制了其广泛应用。本论文中使用一种低温环保的液相合成方式制备了 InSb 纳米线, 并将其集成到光电探测器中用于检测光电性能。主要内容如下:

(1) 用一种液相合成法中的液-液-固 (SLS) 模型在低温绿色的环境下制备了具有孪晶结构的 InSb 纳米线, 通过 SEM, XRD, TEM, HRTEM 和 XPS 等表征手段确认了产品的物相与结构特点。通过对其光电性能测试发现其在 0 V 偏压下在可见光到近红外区域存在宽波段正向光响应。而简单热处理后 InSb 纳米线表现出从正光电导到

负光电导的开关行为。形貌表征结果发现经过热处理后的 InSb 纳米线表面生长出厚的氧化壳和 In_2O_3 纳米颗粒，这些组分充当表面陷阱态和散射中心的作用，降低了自由载流子的密度和迁移率。UPS 测试结果表明 InSb 纳米线的表面态和表面能带弯曲之间的关系，证明煅烧处理能够诱导较高的表面能带弯曲，加速消耗光生热电子，从而在无光激发下降低了光电导率。这项作为新型可转换光电导特性的光电探测器提供了借鉴。

(2) 为了进一步提高上述制备 InSb 纳米线的光电性能，提出一种将具有局域表面等离子体共振效应的 Au 纳米颗粒负载到 InSb 纳米线上用于增强可见-近红外区域光电性能的策略。在液相环境下进行制成 Au NPs@InSb NWs 纳米结构的材料。将其集成到一个光电探测器中用于光电性能测试。结果表明，负载 Au 纳米颗粒之后在 980 nm 光的激发下的开关比提升了近三个数量级。此外，在光功率密度为 36 mW cm^{-2} 下的响应度与比探测率的最大值达到了 0.68 mA W^{-1} 和 $1.03 \times 10^{10} \text{ Jones}$ ，器件也展现出更加灵敏的上升时间和下降时间，分别为 20.4 和 41.5 μs 。该器件继承了之前测得的 InSb 光电探测器具有的自供电以及宽波段特性。有限元分析验证了 Au 纳米颗粒引起的电磁场增强以及热电子转移提高了光电性能。这一工作为增强锑基半导体纳米材料光电性能提供了一条有效途径。

关键词： InSb 纳米线，液相合成，光电探测器，负光电响应，自供电

SYNTHESIS AND PHOTOELECTRIC DETECTION PROPERTIES OF ANTIMONY BASED SEMICONDUCTOR NANOMATERIALS

ABSTRACT

Antimony-based semiconductor materials with high mobility, narrow bandgap, strong spin-orbit coupling and high g-factor have a wide range of applications in the fields of thermoelectric conversion, lithium-ion/sodium-ion batteries, photodetectors, lasers and sensors. Among them, indium antimonide (InSb) is an antimony-based III-V semiconductor. Because of its very narrow band gap (0.17 eV), big carrier mobility ($\sim 80000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$), low resistivity and environmental protection and non-toxicity of the characteristics of a wide range of attention. It is commonly used as an important material for the fabrication of infrared detectors and other optoelectronic devices. Nanomaterials have different physical and chemical properties from macroscopic materials due to their size at the nanometer level. Aroused the interest in tuning the structure of antimony-based semiconductor nanomaterials. InSb nanomaterials of various morphologies have appeared one after another and are classified into three categories according to their dimensionality: two-dimensional, one-

dimensional and zero-dimensional. Among them, one-dimensional InSb nanowires have been developed by various synthesis methods, including chemical vapour deposition and molecular beam epitaxy and other vapour-phase synthesis methods, due to their advantages of higher specific surface area and higher anisotropy. However, conditions such as high temperature and high pressure limit their wide application. This dissertation delineates a methodology for synthesizing InSb nanowires via a low-temperature liquid-phase synthesis approach, noted for its environmentally conscientious attributes. Subsequently, these nanowires were seamlessly incorporated into photodetectors to discern their photoelectric characteristics. Below, a succinct overview of the primary components of the thesis is provided.

(1) InSb nanowires with a twin-crystal structure were prepared using a solution-liquid-solid (SLS) model in a liquid-phase synthesis method under a low-temperature green environment, and the physical and structural characteristics of the products were confirmed by means of characteristic such as SEM, XRD, TEM, HRTEM and XPS. The photoelectric properties were tested and it was found that there was a wide band of positive optical response in the visible to near-infrared region. And this phenomenon was tested and obtained without any external power supply. After simple heat treatment InSb nanowires showed switching behaviour from positive to negative photoconductivity. Conformal

characterization results revealed that thick oxide shells and In_2O_3 nanoparticles grew on the surface of the heat-treated InSb nanowires, and these components acted as surface trap states and scattering center, which reduced the density and mobility of free carriers. The UPS test results demonstrated the relationship between the surface states of the InSb nanowires and the surface energy band bending, which proved that the calcination treatment induced a higher surface energy band bending, accelerating the depletion of photogenerated hot electrons and thus reducing the photoconductivity in the absence of light excitation. This work provides a reference for novel photodetectors with convertible photoconductivity properties.

(2) In order to further improve the optoelectronic properties of the above prepared InSb nanowires, a strategy of loading Au nanoparticles with localised surface plasmon resonance effect onto InSb nanowires for enhancing the optoelectronic properties in the visible-NIR region is proposed. The fabrication of Au NPs@InSb NWs nanostructured materials was carried out in a liquid phase environment. They were integrated into a photodetector for optoelectronic performance testing. The results show that the switching ratio under the excitation of 980 nm light is improved by three orders of magnitude after loading Au nanoparticles. In addition to this, the maximum values of responsivity and specific detectivity at an optical power density of 36 mW cm^{-2} reached 0.68 mA W^{-1} and $1.03 \times 10^{10} \text{ Jones}$,

and the devices also exhibited more sensitive rise and fall times of 20.4 and 41.5 μs , respectively. These devices inherit the self-powered as well as the wide-band characteristics of previously measured InSb photodetectors. The spatial electromagnetic field distribution verified that the electromagnetic field enhancement induced by Au nanoparticles as well as the hot electron transfer improved the photovoltaic performance. This work provides an effective way to enhance the optoelectronic performance of antimony-based semiconductor nanomaterials.

KEY WORDS: InSb nanowires, Liquid-phase synthesis, Photodetectors, Negative photoresponse, Self-powered

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论	1
1.1 半导体纳米材料的概述.....	1
1.1.1 半导体材料的简介.....	1
1.1.2 纳米半导体材料的性质.....	2
1.2 镉基半导体纳米材料的合成方法.....	3
1.2.1 一维镉基半导体纳米材料的合成.....	3
1.2.2 二维镉基半导体纳米材料的合成.....	7
1.2.3 零维镉基半导体纳米材料的合成.....	9
1.3 镉基半导体纳米材料的应用.....	11
1.3.1 热电转换.....	11
1.3.2 锂离子/钠离子电池	12
1.3.3 光电探测器.....	13
1.4 本论文的选题背景和主要内容.....	17
第 2 章 可转换光电导胶体 InSb 纳米线用于自供电和快速响应的宽带光电探测器.....	20
2.1 引言.....	20
2.2 实验部分.....	23
2.2.1 实验药品与实验设备.....	23
2.2.2 InSb 纳米线的合成.....	23
2.2.3 器件制备.....	24
2.2.4 产品表征和测试.....	24
2.3 结果与讨论.....	25
2.3.1 材料表征结果及分析.....	25
2.3.2 材料光电性能测试.....	28

2.3.3 超快性能检测.....	30
2.3.4 光电导特性转换机理分析.....	33
2.4 本章小结.....	35
第 3 章 Au 纳米颗粒表面等离子体共振增强液相合成 InSb 纳米线.....	36
3.1 引言.....	36
3.2 实验部分.....	37
3.2.1 实验药品.....	37
3.2.2 金纳米颗粒的合成.....	37
3.2.3 铟化铟纳米线负载金纳米颗粒.....	37
3.2.4 制备光电探测器.....	38
3.2.5 产物表征和光电性能测试基础.....	38
3.3 结果与讨论.....	39
3.3.1 产物形貌与结构表征.....	39
3.3.2 光电性能测试对比.....	43
3.3.3 噪声密度及超快性能测试.....	46
3.3.4 光电性能增强机制分析.....	47
3.4 本章小结.....	48
第 4 章 结论与展望	50
4.1 结论.....	50
4.2 展望.....	51
参考文献	52
攻读学位期间发表的学术论文目录	66
致 谢.....	67

第 1 章 绪论

1.1 半导体纳米材料的概述

1.1.1 半导体材料的简介

半导体是一种固体物质，它既不是良导体（金属），也不是绝缘体（玻璃），但具有晶体结构，在室温下含有很少的自由电子。它们在导体和绝缘体之间具有电阻率和能量间隙。它们的导电性大于电介质，但小于导体^[1]。图 1-1 解释了绝缘体、半导体和导体（金属）的能带隙。半导体在室温下表现得像绝缘体，但与金属的行为相反，它们的导电性随着温度的升高而增加。如果在半导体中加入适当的杂质，则可以控制电导率。常用的半导体包括硅、锗、碳等。半导体是现代电子学的基本组成部分，包括晶体管、太阳能电池、发光二极管以及数字和模拟集成电路^[2,3]。半导体材料和制造工艺知识的增加使得微纳级别处理器的复杂性和速度不断提高成为可能^[4]。

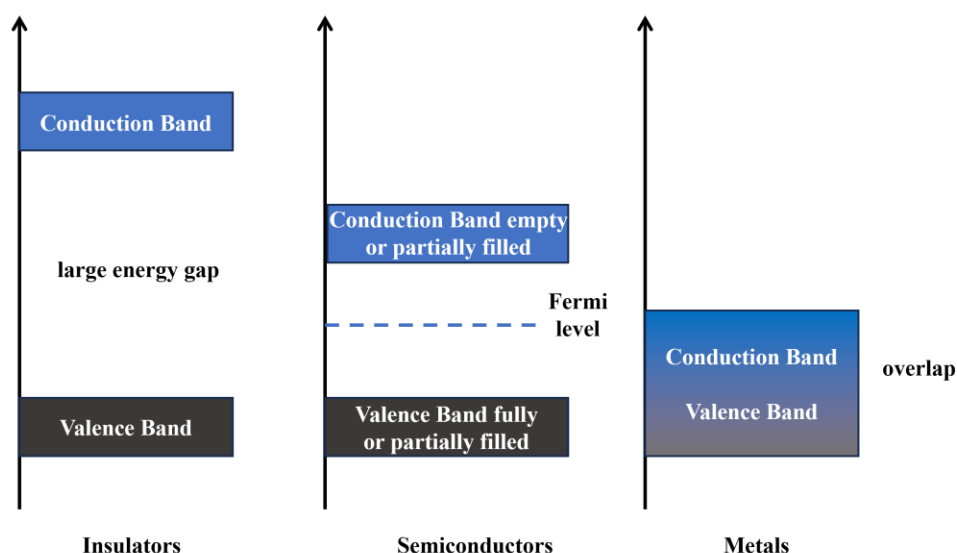


图 1-1 不同固体材料的带隙^[1]

Fig. 1-1 Band gaps of different solid materials^[1]

1.1.2 纳米半导体材料的性质

随着纳米科技的不断进步,多功能纳米材料已经被广大地运用于物理、化学、生物、能源和信息技术等各个方面。特别是推动了计算机行业和微电子技术的迅猛发展。自集成电路发明以来,对微观尺度上的小尺寸的需求不断增加,因为小尺寸意味着性能更高、运行更快、成本和能源消耗更低^[5,6]。半导体材料在这个过程中发挥着关键作用。通过对半导体材料的研究和开发,人们实现了更小、更快、更强大的微电子产品,如计算机芯片等^[7]。半导体纳米材料是指其尺寸处于 1 nm 至 100 nm 之间的集合体、结构或分子物质,在特定范围内具有半导体性质。对这些材料的研究始于上世纪 70 年代,科学界和工业界对纳米半导体材料进行了深入探索。这主要是因为纳米半导体材料具有独特的物理和化学性质,包括表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应以及宏观隧道效应,使材料的固有性质发生了极大转变。正是因为这些性能的发现,基于此的研究得以在太阳能电池,光电探测器,电化学传感,光催化等前沿领域有广泛的应用^[8]。

21 世纪,随着各国不断地朝着工业化与现代化的强国发展进程中,慢慢出现了一些基于环境污染,能源枯竭和温室效应等影响持续发展的的问题,为了回应社会需求并预防新兴生态以及能源问题的产生,寻找新型、成本低廉且无环境污染的新能源,清洁能源和能源转换方法具有重要意义。随着可持续发展战略与“双碳”政策的提出,创新绿色化学的发展迎来了巨大的关注与发展,人们陆续开发了基于不同维度,不同形态的纳米尺度材料。小尺寸,高比表面积等优势赋予了材料不同以往的光,热,电和磁学性能,带来了产生清洁能源与实现能源转换的新方法,新材料。如今,集成到个人电脑和智能手机中的电子产品主要是硅基设备,半导体产业主要是硅基产业。然而,随着硅基晶体管的物理极限越来越近,寻找替代品的呼声越来越高。在不同的潜在替代品中,锑基半导体纳米材料由于其附带的最高电子迁移率以及极小的带隙特性广泛引起了科研工作者的关注^[9]。锑元素在地壳中的含量为 0.0002%到 0.0005%之间,而已知的含锑矿物达 120 多种。目前,锑的主要应用领域包括阻燃剂、电池合金、滑动轴承和焊接剂等。最后是在半导体方面的运用。近年来,基于锑基半导体纳米材料蓬勃发展,如 AlSb、InSb、GaSb、CuSb、InGaSb、GaAsSb 和 InGaAsSb 异质结构的半导体可用于高速、低功耗应用,如飞机、卫星、无线通信和全球定位系统的宽带电信,以及热

光伏电池、太赫兹^[10,11]医学成像和遥感、用于空间探索的红外传感器、高分辨率生物医学光谱和军事系统,包括安全扫描仪等各个领域^[12-16]。根据量子尺寸效应和表面效应的描述,在将材料控制在纳米尺度时,微小的尺寸与形貌变化,都会极大的影响到材料的各项性能。基于此,本文重点论述了如何制备镉基半导体纳米材料以及将其运用到光电探测领域。

1.2 镉基半导体纳米材料的合成方法

纳米材料可以按照其维度进行分类,可以分为一维,二维以及零维纳米材料。一维纳米材料是指在至少一个维度上具有纳米尺寸的材料。典型的例子包括纳米线、纳米管和纳米纤维等,它们在一个维度上具有显著的尺寸缩放效应^[17]。二维纳米材料是指在两个维度上具有纳米尺寸的材料,最著名的二维纳米材料是石墨烯,常见的形貌有纳米片和量子阱等^[18]。当纳米材料的三个维度都在纳米尺寸时被称为纳米颗粒,纳米颗粒可以是球形、立方体或其他形状,例如纳米团簇、量子点等^[19]。不同维度的纳米材料赋予了他们不同于块体材料独特的性质,以至于他们被重新应用到电子元器件,光催化以及光电探测器等领域。下面分别介绍了不同维度的镉基半导体纳米材料的合成方法。

1.2.1 一维镉基半导体纳米材料的合成

一维(1D)纳米结构材料,如纳米线、纳米棒或纳米管,在各个方面都具有吸引人的特点。除了它们的物理性质之外,它们还能以垂直的方式生长,形成几何上受限的结构。它们已被确定为传感器、电子学、光子学和生物电子学应用的下一代构建模块。这些一维纳米结构所展现出的迷人特性源于它们的原子尺度结构和一维形态,例如它们在纳米尺度上的长度和直径尺寸。基于这些参数,可以定制各种物理性能,如电气和电子特性、压电和磁性、催化、传感和光电性能。这种潜力依赖于对它们的微妙物理特性的控制,比如它们的态密度以及电子和光子的输运。这些特性可以在广泛的材料成分范围内变化,使得这些一维结构的研

究备受关注^[20]。对于一维锗基半导体纳米材料，常用的合成方法主要有两种，分别是气相合成法与液相合成法。

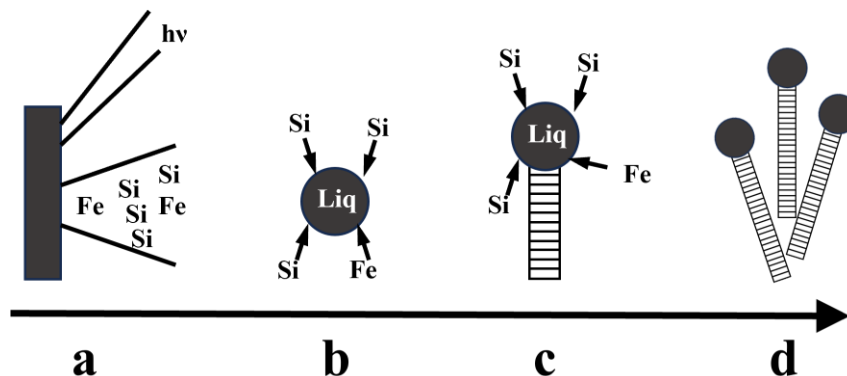


图 1-2 一种纳米线生长模型

Fig.1-2 A demonstration of nanowires growth model

气相合成法中最常用的是气-液-固生长 (vapor-liquid-solid VLS) 合成方法，最早在 1964 年，VLS 合成法由 Wagner^[21]等人提出用来解释说明硅晶须的生长机制。这项技术的核心原理是液态金属催化剂作为晶体生长的核心，引导气态前驱物质在其表面沉积和生长（具体生长过程如图 1-2 所示）^[22]。直到最终形成一维纳米材料，如纳米线或纳米棒。这种方法可以控制纳米结构的直径、长度和取向，具有高度可控性和可重复性，因此在纳米材料的制备中得到广泛应用。Yang 等人^[23]成功地利用金纳米团簇作为催化剂，在非晶 Si/SiO₂ 衬底上通过固体源化学气相沉积 (SSCVD) 在 620 °C 生长温度下获得高密度的 GaSb 纳米线。并且结晶度良好，表面光滑，直径均匀，遵循 VLS 生长模式。Au 在 VLS 生长法中常作为催化剂被使用，以此制备的 InSb, GaSb 纳米线等都具有很高的质量和效率。但是，Au 因其互补金属氧化物半导体 (CMOS) 的不兼容性而广遭诟病。并且，使用 Au 催化剂可能会限制这些纳米线在大规模半导体器件集成中的部署^[24]。为此，该课题组^[25]使用 CMOS 兼容的 Pd 催化剂，形成了 Pd₅Ga₄ 合金催化种子，避免了对 GaSb 单晶合成时产生晶格缺陷，并且 Pd₅Ga₄ 拥有最低的晶体表面能，可以产生最小的表面扩散，并且在 Pd₅Ga₄ 晶种与纳米线生长界面处具有最佳的面内界面取向，从而实现高效的外延纳米线生长，如图 1-3 所示。

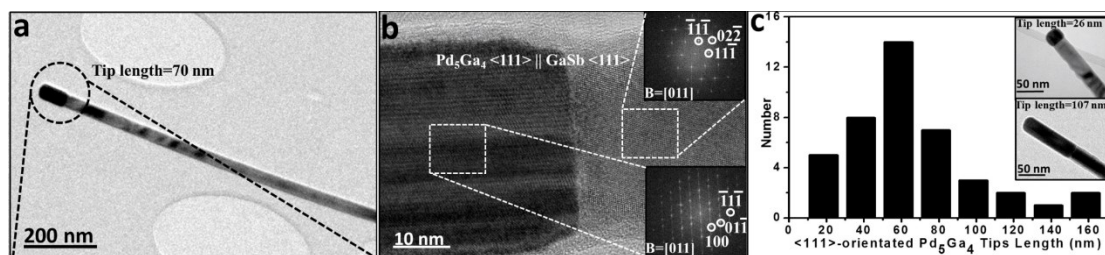


图 1-3 具有代表性的 pd 催化 GaSb NWs 的形貌、晶体结构和尖端长度统计。(a) 带有圆柱形催化尖端的纳米线的 TEM 图像。(b) 催化剂/纳米线体区的 HRTEM 图像。插图显示了相应的 FFT 图像。(c) Pd₅Ga₄ 催化剂尖端长度统计，插图为尖端长度为 26 nm 和 107 nm 的纳米线的 TEM 图像^[25]

Fig. 1-3 Characteristics of Pd-catalyzed GaSb nanowires were analyzed, encompassing morphology, crystal structure, and tip length statistics. (a) Transmission electron microscopy (TEM) images, (b) high-resolution TEM (HRTEM) images capturing the catalyst/body region of a representative nanowire, accompanied by corresponding fast Fourier transform (FFT) images. (c) Statistical data was presented on Pd₅Ga₄ catalyst tip lengths for nanowires with tip lengths of 26 and 107 nm. ^[25]

液相合成法是一种化学合成方法，通常用于制备纳米材料、无机颗粒或化合物。在这种方法中，反应发生在溶液中，通过控制反应条件和溶剂中的化学成分，可以调控产物的形貌、尺寸和结构。液相合成法通常具有较高的质量控制和可扩展性，因此在纳米材料制备领域得到广泛应用。常见的液相合成方法包括溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法、液-液-固（SLS）以及液-固-固（S-S-S）法等。其中，SLS 法使得低熔点的合金或金属在溶液-液体界面上形成均匀的核，在溶液生长过程中充当催化剂的作用，并诱导半导体纳米材料在核的表面继续生长，随着半导体前驱源的反应最终形成半导体纳米材料。该方法在合成过程中通常具有较低的反应温度和压力要求，有利于对材料的热敏感性进行处理。此外，SLS 法还可以实现对材料组分的精确控制，有助于调控材料的化学成分和结构。最后，由于液相反应条件的灵活性，SLS 方法可以用于合成复杂的纳米复合材料及异质结构，为材料设计和功能化提供了更多可能性。因此，SLS 合成法在纳米材料合成中具有重要的应用潜力。2017 年 Qian^[26]首次证明了在温和的溶液合成环境下，由商业三苯基锑与乙酰丙酮铟反应制备出高质量的具有李生超晶格的 InSb 纳米

线（合成步骤如图 1-4）。该反应发生在 180 °C 的低温下，这是迄今为止报道的 InSb 纳米线生长的最低温度。研究表明，在温和的固相反应体系中，初始形成的 In 液滴通过 SLS 机制生长 InSb 纳米线。纳米线中的孪生超晶格具有~42 层的伪周期长度，这是由自催化生长的振荡引起的，这与路径中 In 源和 Sb 源还原速率的周期性波动有关。透射电镜（TEM），选取电子衍射（SAED）与高分辨透射电镜（HRTEM）记录了这一现象，如图 1-5 所示。

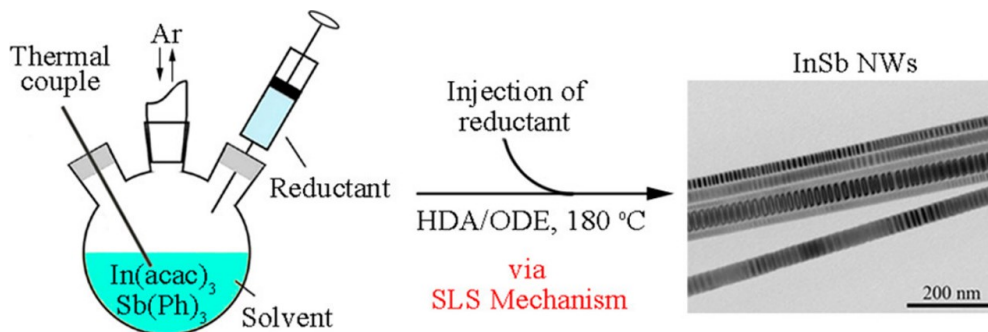


图 1-4 InSb NWs 合成示意图^[26]

Fig.1-4 InSb NWs synthesis diagram^[26]

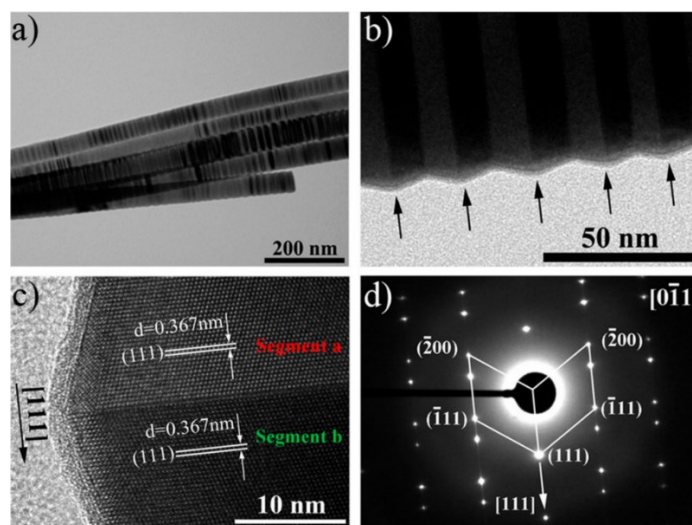


图 1-5 (a) InSb 纳米线的代表性 TEM 图像，(b) 放大的 TEM 图像，(c) HRTEM 图像，以及 (d) 相应的选取电子衍射图谱，沿 $(0\bar{1}1)$ 区域轴记录的具有孪晶超晶格的典型奇异纳米线。(b) 中的短箭头表示纳米线中双平面的位置^[26]

Fig.1-5 (a) Representative TEM image for the InSb NWs, (b) magnified TEM image, (c) HRTEM image, and (d) corresponding SAED pattern, recorded along the $(0\bar{1}1)$ zone axis for a typical singular nanowire with twinning superlattices. Short arrows in (b) indicate the locations of twin planes in the nanowire^[26]

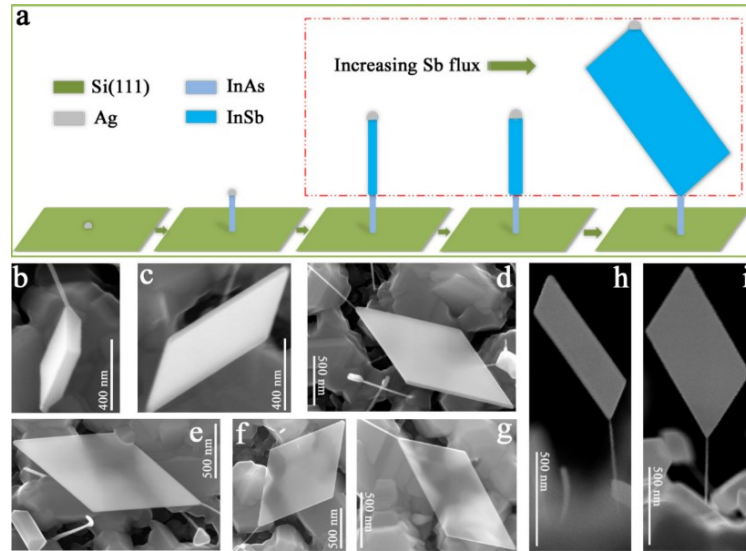


图 1-6 InSb 纳米片的生长过程图和 SEM 照片。(a) 二维 InSb 纳米片生长过程示意图。通过调整 Sb/In 比率，2D InSb 纳米片在独立的 InAs 纳米线茎上外延生长，这些纳米线首先使用 Ag 作为催化剂生长在 Si (111) 衬底上。(b-g) 和 (h-i) 在 Sb/In 比为 80 的一维 InAs 纳米线上外延生长的 InSb 纳米片的俯视图和侧视图 SEM 图像^[33]

Fig.1-6 Diagram of the growth process and SEM images of the InSb nanosheets. (a) Schematic demonstration of the growth process of the 2D InSb nanosheets. By tailoring the Sb/In BEP ratio, the 2D InSb nanosheets were epitaxially grown on free-standing InAs nanowire stems that were first grown on Si (111) substrates using Ag as catalyst. (b-g) and (h-i) Top and side view SEM images of the InSb nanosheet epitaxially grown on 1D InAs nanowires with an Sb/In BEP ratio of 80, respectively^[33]

1.2.2 二维锑基半导体纳米材料的合成

自从石墨烯 2010 年获得诺贝尔奖以及在石墨烯之外的 2D 半导体材料的进一步发展之后，我们见证了 21 世纪第二个十年中基于 2D 纳米材料及其异质结构的材料科学独立领域的实质性增长^[27-29]。在所报道的 2D 纳米材料结构中观察到了与电子转移和带隙调制相关的非常有趣的物理化学现象。由于石墨烯没有带隙，无法显示半导体特性，因此人们将巨大的关注和努力投入到了开发类似于石墨烯的其他 2D 纳米材料，包括 III-V 族和 II-VI 化合物等。这些 2D 纳米材料家族展现出广泛的电子特性范围，卓越的自旋轨道耦合特性以及量子自旋霍尔效应，

为其实际应用带来了更多可能^[30-32]。分子束外延法被广泛应用于半导体器件的制备、纳米材料的合成以及表面科学研究等领域，为研究人员提供了一种精确控制晶体生长的方法。以锑基半导体纳米材料为例，2016 年，Zhao^[33]等人通过分子束外延在一维 InAs 纳米线上成功生长出独立的二维 InSb 纳米片。所生长的 InSb 纳米片是纯的闪锌矿结构单晶。通过调节 Sb/In 比和生长时间，可以控制 InSb 纳米片的形貌和尺寸。其生长过程以及扫描电子显微镜 (SEM) 表征过程如图 1-6 所示。InSb 纳米片的长度和宽度可达数微米，厚度可降至约 10 nm。电学测试表明，这些 InSb 纳米片具有高电子迁移率和双极行为，在电学，光学领域都有巨大应用潜力。Zhang^[34]等人通过一种相对低成本，低温的溶剂热法制备 ZnSb 纳米材料。他们以乙二醇和水作为溶剂，将氯化锑 (SbCl₃) 以及锌粉 (Zn) 溶解在其中，通过调节乙二醇与水的比例并控制反应温度与反应时间，成功制备了纳米棒，纳米花以及纳米球状的 ZnSb 纳米材料。通过 SEM 图片分析对比得出结论 (如图 1-7)。当乙二醇和水的比例从 0.5:1 到 2:1，可以稳定制备 ZnSb 的形貌从纳米颗粒，纳米棒，纳米花到纳米团簇，简单有效的合成方法为 ZnSb 的应用以及其他纳米材料的可控合成提供了参考。除此之外，Delorme^[35]利用分子束外延法制备 GaSb 量子阱，制备了 GaSbBi/GaSb 量子阱型的激光二极管，实现了室温下 2.71 μm 连续激光发射，这为红外光电子学领域的未来发展打开了道路。

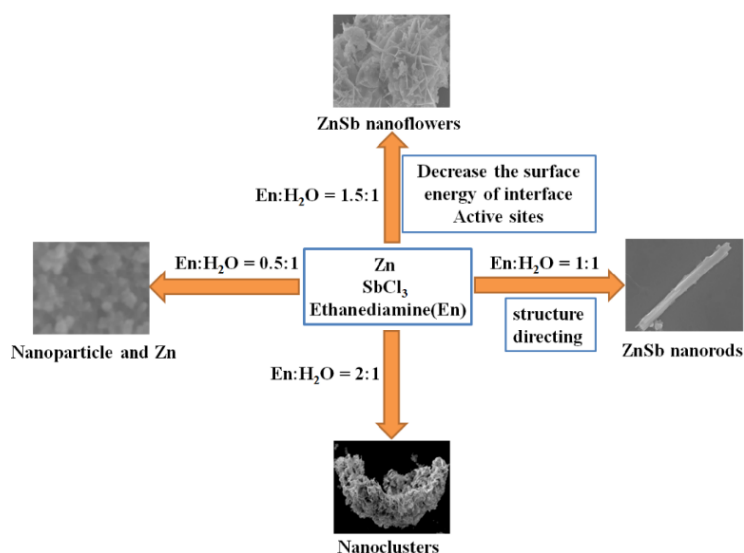


图 1-7 不同形貌 ZnSb 纳米材料的乙二醇/水比例示意图^[34]

Fig.1-7 Ethylenediamine/water ratio diagram of ZnSb nanomaterials with different morphologies^[34]

1.2.3 零维镉基半导体纳米材料的合成

量子点是零维纳米材料中最主要的一种形态。由于在三个空间维度上施加了强制限，量子点类似于原子，因此经常被称为人工原子、超原子或量子点原子。使量子点如此不寻常的是其带隙可调，它们的光学性质（可见光或远红外光的吸收和发射，以及光的拉曼散射）和电学性质（电容和输运研究）^[36,37]。由于量子点吸收和发射的光谱范围非常窄，因此在光电探测领域以及半导体激光器方向都受到了极大关注。目前量子点主要的合成手段是胶体合成法。半导体胶体量子点（QDs）开辟了低温、低成本和大面积制造光电子和生物器件的机会。最受欢迎和研究最深入的胶体量子点通常含有镉和铅，而这些元素被认为对生物系统具有高毒性和致癌性。作为解决方案，无镉和无铅的 III-V 族镉基胶体半导体量子点被引入作为无毒的替代品。为了稳定制备镉基胶体半导体量子点，人们对反应前驱源比例，反应温度，溶剂以及表面活性剂的选择与调控都进行了一系列探索。

一个典型的胶体量子点的合成如图 1-8 所示^[38]，反应在一个圆底三颈烧瓶中进行。将一定比例的反应前驱源混合溶剂与表面活性剂加入其中，伴随着保护气的输入，磁子的搅拌以及温度检测持续反应直至反应结束。反应开始时，首先前驱源在溶液环境中随着温度上升逐渐分解和活化，随着单体浓度的不断提升到达饱和值后逐渐缓慢聚集成核。在特定反应温度下快速向反应容器中加入试剂，使前体浓度高于成核阈值。短暂的成核爆发部分缓解了过饱和。只要生长的胶体量子点对原料的消耗不超过前体加入到溶液中的速率，就不会形成新的晶核。每一个量子点的生长都与所有其他量子点相似，初始尺寸分布在很大程度上取决于原子核形成和开始生长的时间。如果在成核期间量子点生长的百分比与随后的生长相比很小，那么随着时间的推移量子点会变得更加均匀^[39]。这种现象被称为尺寸分布的聚焦，这些理论研究也逐渐应用在更多胶体量子点的合成上。

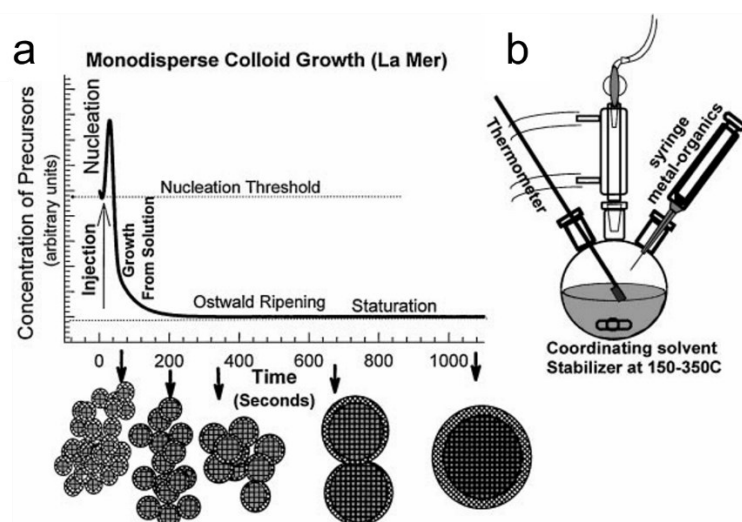


图 1-8 (a) 描绘制剂成核和生长阶段的漫画 La Mer 模型框架中的单分散量子点。量子点尺寸随着时间的推移而增长，可以通过定期从反应中去除等分试样来分离一定尺寸的量子点。(b) 制备中所用的简单合成装置的表示的单分散量子点样品

Fig.1-8 (a) A diagram illustrating the processes of nucleation and growth in preparing monodisperse nanocrystals within the framework of the La Mer model. As nanocrystal grow with time, a size series of nanocrystal may be isolated by periodically removing aliquots from the reaction vessel. (b) Illustration of the basic experimental setup used for synthesizing monodisperse nanocrystal samples

根据这些研究,Nizamoglu^[40]等人提出了一种合成胶体 AlSb 量子点的方法。首先,在 THF 作为稳定剂的情况下,通过二甲基氨基硅烷钠和氯化铟之间的交换反应制备铟的前驱源三(三甲基硅基)胺基铟。接着,在 280 °C 强还原剂三乙基硼氢化锂存在下,将氯化铝和三(三甲基硅基)胺基铟混合以形成 AlSb 量子点。三乙基硼氢化锂是一种强还原剂,可以在低温下同时还原铝和铟的前体物质,形成 Al(0) 和 Sb(0) 晶种。通过对比发现在没有超氢化物存在的情况下,产物中会生成金属铟,而在低于 200 °C 的反应温度下,产物晶态通常较差。为了确保结晶度,反应混合物被加热至 280 °C,持续 20 分钟。最终得出结论可以通过调节反应时间实现 5–10 nm 的 AlSb 量子点可控合成。同时,Crisp 等人^[41]提供了一种快速合成胶体 InSb 量子点的方法。为了防止氧化,该过程需要持续通入氮气保护气。在一个典型的合成中,首先将合成的乙酸在 110 °C 下在真空下除去 1 小时。再对铟源进行预处理,将乙酸铟、油酸和十八烯在 110 °C 的三口烧瓶中真空脱气半小时,然后在 170 °C 下反应形成油酸铟。通过实验对比,发现正丁基

锂是最适合用作制备 InSb 量子点的还原剂。具体来说，正丁基锂使三二甲胺基锑产生亚锑烷气体，该气体能够与 In^{3+} 离子反应形成小的 InSb 量子点。于是，在一个充满氮气的手套箱中，将三二甲胺基锑与十八烯混合并装入注射器。再将正丁基锂装入注射器，注射器的针尖插入橡胶隔塞中，以防止与空气发生反应。几秒钟内，反应混合物从黄色变为橙色，然后变为黑色。注射后，温度升至 180–190 °C 保持 3 分钟，最后用水浴停止反应，成功合成直径约为 1 nm 的 InSb 量子点。而 Muhammad^[42] 通过使用较为廉价易得的锑源氯化锑，同样合成了单分散性良好的 InSb 胶体量子点。

1.3 锑基半导体纳米材料的应用

1.3.1 热电转换

随着人们日益认识到全球能源资源的减少，替代发电方法，例如基于热电能量转换的发电方法变得越来越重要。热电材料能够将热量（更准确地说，是温度梯度， ΔT ）转化为电能^[43]。考虑到人类产生的所有能量中有一半以上转化为废热，通过热电回收可以这些废热的一部分进行重复应用。热电研究的关键目标是提高材料的性能系数 ZT ，该系数由公式 $ZT = S^2 T k^{-1} \rho^{-1}$ 。S 为塞贝克系数或热功率，T 为温度， ρ 为电阻率，k 为总导热系数。然而，这种材料性能组合很难优化；例如，电阻率的降低通常伴随着导热系数的增加。热电材料的 ZT 值应至少为 2 才能达到商业上足够的转换效率，但由于上述输运性质之间的强烈相互依赖性，提高 ZT 是相对困难的。目前报道最好的热电材料是定制的窄带隙半导体，这种材料可以将热传输最小化，同时不显著影响电子传输。追求高性能热电器件意味着将继续探索新的半导体和半金属材料以及制备方法。根据应用的温度范围，正在研究不同类型的材料。其中，锑基半导体纳米材料具有较高的热电性能，即具有较高的热电导率和较大的塞贝克系数。热电导率决定了材料传导热量的能力，而较大的塞贝克系数表示材料能够产生更大的热电势差。这些优秀的热电性能使得锑基半导体纳米材料能够有效地将热能转换为电能。同时，通过控制锑基半导体纳米材料的结构，可以调节其能带结构，从而优化其热电性能。例如，通过合适的掺杂、界面调控或纳米尺寸效应，可以调节能带的形态和能级分布，提高热

电转换效率。纳米尺寸效应对锑基半导体纳米材料的热电性能也具有影响。纳米材料具有较大的比表面积和更短的平均自由程,从而增强了电子和热子的散射,减小了热电导率,提高了热电效率^[44]。因此锑基半导体纳米材料在热电转换领域具有广泛的应用潜力。通过优化锑基半导体纳米材料的结构和性能,可以实现高效的热电能量转换以及将热能直接转化为电能或者反向操作。例如,在寻找用于高温微型器件应用的更好的 n 型热电材料的过程中,对基于 Co-Sb 的薄膜化合物进行了研究。在以往的工作中,化合物 CoSb、CoSb₂ 和 CoSb₃ 由于其高载流子迁移率和塞贝克系数, Han^[45] 等人观察到,热处理可以有效地改善了 CoSb、CoSb₂ 和 CoSb₃ 的薄膜质量,并展示了广泛的结构和热电性能。

1.3.2 锂离子/钠离子电池

目前,锂离子电池为移动电话、笔记本电脑、平板电脑等电子设备提供便携式电力,并被用于为医疗设备、电动汽车和电动工具提供能源^[46]。尽管锂离子电池是各种电子应用的主要电源,但仍存在一些问题,例如高昂的锂成本以及 Li、Co 和 Ni 的供应受限^[47,48]。如今,随着便携式电子设备、电动汽车以及大规模智能电网的高效储能系统日益增长的需求,迫切需要对超越锂离子电池的替代技术进行研究探索。为此,基于 Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Ca²⁺、K⁺、F⁻ 和 Cl⁻ 带电载体的几种电池体系已被引入并得到积极研究。在所有这些系统中,钠离子电池作为锂离子电池的强有力替代品,主要用于大规模能量存储,因其低成本、丰富的钠资源以及其在全球范围内的均匀分布而备受关注。由于钠与锂属于周期表中同一族元素,具有相似的物理和化学性质,加上较低的氧化还原电位。然而,钠离子的原子尺寸 (1.02 Å) 大于锂离子 (0.76 Å), 导致它们在电化学方面存在差异。与一些正极相反,由于钠离子尺寸较大,对于钠离子电池来说,石墨作为负极的使用相当有限。因此,有必要找到其他具有高容量和优秀循环性能的负极材料。其中,基于锑基的纳米材料在锂化或钠化过程中表现出优异的性能,可以在多次循环中持续保持 500 至 800 mAhg⁻¹ 的可逆容量^[49,50]。就关于锑 (Sb) 的金属间化合物而言,这些合金具有潜在作为锂离子电池和钠离子电池阳极的优点。以 SnSb 金属间化合物合金作为锂离子电池阳极为例^[51,52], 具有合适的氧化还原电

位，更高容量，良好的稳定性以及更高能量密度的优点。尽管这些良好的性能使得锑基纳米材料作为阳极材料备受关注，但在电池的性能测试中常常发现实际容量和循环性能往往在长期循环过程中导致阳极材料崩坏的现象^[53]。图 1-9 反映了锑基纳米材料作为阳极时的反应机理。值得注意的是，科研工作者已经制备了多种纳米结构，包括空心球体、纳米线/纳米管/纳米棒、多孔颗粒和杂化纳米复合材料锑化物作为阳极，发现合理构建具有这些独特结构的阳极已被证明是提高各种锑基金属间化合物阳极电化学性能的有效途径。

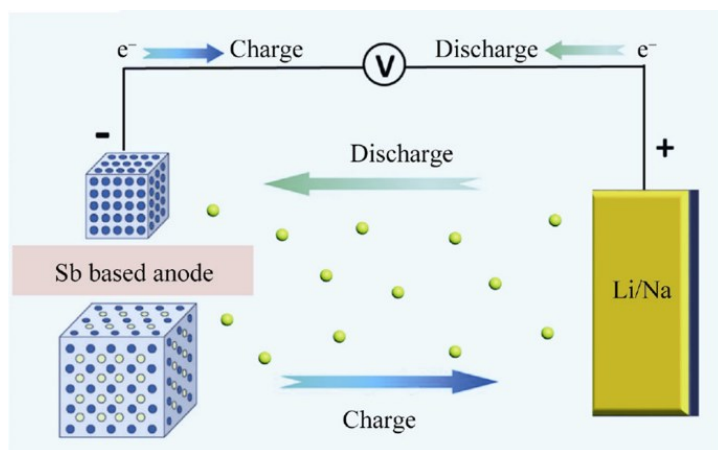


图 1-9 锑基纳米材料作为阳极时的反应机理^[53]

Fig.1-9 Reaction mechanism of antimony based nanomaterials as anode^[53]

1.3.3 光电探测器

(1) 光电探测器概述

光电探测器是一种能够将光信号转换为电信号的器件。它通常由光电二极管或光敏电阻等光敏元件构成，当光线照射到这些元件上时，光子激发了其中的载流子，从而产生电荷，在外加电路的作用下，形成电流或电压信号。光电探测器在光通信、光测量、光谱分析等领域发挥着重要作用，具有灵敏度高、响应速度快、工作波长范围广等优点。随着新材料的涌现和材料工程的发展，光电探测器的材料选择变得更加多样化和专业化。例如，低维纳米材料（如量子点、纳米线）的引入可以提高光电转换效率和响应速度，从而改善探测器的性能。光电探测器的结构设计也在不断优化，包括光电二极管、光电晶体管、光电倍增管等不同类型的探测器。微纳制造技术的应用使得探测器结构更加精密和复杂，提高了其性

能和稳定性。随着对探测器性能要求的不断提高，光电探测器的灵敏度、响应速度、信噪比等性能指标得到了显著提升。新型信号处理技术的引入也使得探测器在复杂环境下具有更好的适应能力。光电探测器的应用领域也在不断拓展，除了传统的光通信、光谱分析等领域，还涉及到生物医学、环境监测、安防监控等多个领域。不断增长的应用需求也推动了光电探测器技术的不断创新和发展。总而言之，光电探测器作为光电子学领域的重要组成部分，经历了持续的发展和进步。随着科学技术的不断进步，光电探测器在结构、材料和性能方面都取得了显著的发展。尽管如此，光电探测器在灵敏度，稳定性以及波段覆盖范围等领域仍然面临重大挑战。

（2）光电探测器参数指标

光电探测器的性能指标主要包括开关比，响应度，比探测率，外量子效率，响应时间以及噪声等效功率等参数。

开关比（switch ratio, r ）是光电探测器的开关比是指在探测器工作状态下，输出信号的最大和最小值之间的比值。开关比通常用来衡量探测器在检测信号过程中的动态范围大小，也可以反映探测器的灵敏度和信噪比等性能。可以用如下的公式表示^[54]：

$$r = \frac{I_{\text{photo}}}{I_{\text{dark}}} \quad (1-1)$$

其中， I_{photo} 代表光电探测器工作状态下的电流信号， I_{dark} 代表光电探测器未工作状态下的电流信号。 I_{photo} 与 I_{dark} 的单位均为 A。较高的开关比意味着探测器可以有效地区分目标信号和背景噪声，有利于提高信号的检测和分析精度。同时，开关比也可以影响探测器在复杂环境下的适应能力，对于需要在不同光强条件下工作的应用场景尤为重要。

响应度（responsivity, R ）用于描述探测器对输入光信号的敏感程度的一个重要参数，响应度可以定义为探测器输出信号与输入光信号之间的比例关系，它表示单位输入光功率引起的输出电流或电压变化。可以用如下的公式表示^[55]：

$$R = \frac{I_p - I_d}{P_S} \quad (1-2)$$

其中, I_p 和 I_d 分别为 I_{photo} 与 I_{dark} 的缩写, P 为入射光功率, 单位 W 。 S 为有效辐射光斑面积, 单位 cm^2 。因此, 较高的响应度意味着探测器对光信号更加敏感, 可以产生较大的输出响应。响应度取决于探测器的材料特性、工作波长范围和光电转换效率等因素。

比探测率 (detectivity, D^*) 用于衡量探测器在检测光信号时的灵敏度和性能, 定义如下^[56]:

$$D^* = \frac{R \sqrt{S}}{\sqrt{2 e I_d}} \quad (1-3)$$

其中, R 是上文提到的响应度, e 为元电荷的电荷量 (约为 $1.6 \times 10^{-19} C$)。比探测率的计算公式表明, 其值与探测器的响应度以及暗电流的平方根成反比。因此, 较高的比探测率意味着探测器在检测光信号时具有更高的灵敏度和性能。在实际应用中, 比探测率是评估光电探测器性能优劣的重要指标之一, 特别是在需要检测弱光信号或者要求高灵敏度的场合下, 比探测率的高低将直接影响探测器的性能表现。

光电探测器的外量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 是另一个重要的性能参数, 用于描述探测器将光信号转换为电信号的效率。外量子效率通常用百分比或者分数表示, 它表示探测器从外部接收到的光子中有多少被成功转换为电子。外量子效率与波长有关, 通常会随着波长的变化而变化。外量子效率可以通过以下公式计算^[57]:

$$EQE = \frac{\Delta I}{q} \times \frac{h\nu}{P} = R \times \frac{hc}{q\lambda} = \frac{R \times 1240}{\lambda} \times 100\% \quad (1-4)$$

其中, $h = 6.626 \times 10^{-34} J/s$, $c = 3.0 \times 10^8 m/s$, λ 是入射光波长, 单位 nm 。外量子效率的值越高, 表示探测器转换光信号的效率越高。

光电探测器的响应时间是指探测器从接收到光信号到产生响应的时间间隔。具体来说, 一个响应周期分为上升沿与下降沿。上升时间 (t_r) 是指信号从上升沿的 10% 上升到 90% 所需的时间, 下降时间 (t_f) 是指信号从下降沿的 90% 下降

到 10%所需的时间。响应时间通常是指探测器从光信号作用到产生输出电信号的时间，它反映了探测器对光信号的快速响应能力。在一些应用中，特别是对光信号进行快速检测和响应的场合，如光通信、激光雷达等领域，探测器的响应时间尤为重要。较短的响应时间意味着探测器能够更快地对光信号做出响应，从而能够实时地捕获和处理光信号的变化。

噪声等效功率（Noise Equivalence Power, NEP）用于描述探测器在接收到光信号时所产生的噪声水平。NEP 是指在输入光功率为 1 瓦特时，探测器输出信号与噪声信号相等的光功率。因此，NEP 越小，表示探测器在接收光信号时所产生的噪声越小，对于检测弱光信号和要求高灵敏度的应用非常重要。NEP 通常可以通过以下公式计算^[59]：

$$NEP = \frac{i_n}{R} \quad (1-5)$$

其中，NEP 的单位是 $W/Hz^{1/2}$ ， i_n 在功率为 1Hz 下的暗电流，单位 $A/Hz^{1/2}$ ， R 为响应度。NEP 是衡量探测器在检测光信号时的噪声水平的重要参数，较小的 NEP 值意味着探测器在检测光信号时具有更高的灵敏度和性能。

（3）光电探测器分类

光电探测器根据响应波段分类可以分为紫外、可见光和红外等不同波段。这些不同波段的光电探测器在各自领域都有着广泛的应用和研究。紫外波段通常被分为近紫外（NUV）、中紫外（MUV）和远紫外（FUV）三个子波段。紫外光电探测器在光刻、环境监测、生物医学等领域有着重要应用。目前的研究主要集中在提高紫外光电探测器的灵敏度、抗干扰能力以及拓展应用场景，例如在生物医学领域的细胞成像和光疗等方面。可见光波段范围大约在 380 到 750 nm 之间，是人眼可见的光谱范围。在这个波段中，可见光光电探测器被广泛应用于摄像头、数码相机、监控系统等领域。当前的研究主要集中在提高图像分辨率、增强低光条件下的成像能力以及降低成本和功耗方面。红外波段通常被划分为近红外（NIR）、中红外（MIR）和远红外（FIR）三个子波段。红外光电探测器在军事、安防、医疗、工业检测等领域有着重要应用。当前的研究方向包括提高红外探测器的灵敏度、响应速度，拓宽波段覆盖范围以及发展新型材料和制造工艺。总的来说，各个波段的光电探测器都在不断受到关注和研究，随着科学技术的发展，

人们对探测器性能、成本和应用范围等方面提出了更高的要求，因此，光电探测器的研究和发展仍然具有很大的潜力和挑战。

（4）铋基半导体纳米材料在光电探测领域优势

铋基半导体纳米材料在光电探测领域具有许多优势。其中铋化铟、铋化镓、铋化镉和铋化镉汞，以其独特的电子结构和优异的光电性能在光电探测领域引起了广泛的关注。首先，铋基半导体纳米材料具有宽带隙和高载流子迁移率。这使其在可见光和红外光谱范围内都表现出良好的光吸收和光电转换性能。由于其较小的能带间隙，铋基半导体材料能够有效地吸收红外光，并转换为电信号，使其在红外探测和成像中具有重要的应用潜力。其次，快速的响应时间以及高载流子迁移率，使得它们可以迅速地对光信号做出响应，实现快速的光电转换。在高速通信、激光雷达等需要快速响应的应用中具有优势。此外，铋基半导体材料的噪声等效功率较低，表明它们在接收光信号时产生的噪声较小，能够实现对弱光信号的高灵敏度检测。这使其能够在低光功率水平下的探测和成像应用中具有重要的优势。同时，相比其他传统的红外探测材料，铋化物具有较宽的工作温度范围，如铟锗和汞镉碲，能够在宽温度范围内都能保持较好的光电性能。独特的性能体现出在高温环境下的红外探测和成像应用中具有独特的优势。最后，铋基半导体纳米材料具有良好的制备和集成性能，目前根据报道可以通过多种方法制备，如分子束外延、化学气相沉积和溶液法等。这些制备方法灵活多样，可实现对材料的精确控制和调控。此外，利用铋化物与其他材料进行界面工程和器件集成，以实现更复杂的光电器件结构。这些优势使得铋基半导体纳米材料在红外探测领域具有广阔的应用前景。

1.4 本论文的选题背景和主要内容

铋基半导体纳米材料作为一类在光电领域备受关注的新型材料，其研究背景涉及到材料科学、纳米技术、光电子学等多个领域。在过去几十年里，随着纳米技术的发展和人们对高性能光电材料需求的增加，铋基半导体纳米材料的研究逐渐成为学术界和工业界的热点之一。而由于纳米材料具有量子尺寸效应和表面效应，不同尺寸以及不同形貌的纳米材料都会极大的影响其电学以及光学性能。因

此, 如何控制反应调节稳定合成锑基纳米材料成为重中之重。目前, 锑基半导体纳米材料主要合成方法包括化学气相沉积法、分子束外延法以及液相合成法等, 其中, 液相合成法通常操作相对简单, 不需要复杂的设备和条件, 适用于实验室规模的材料制备, 同时还具有可控性能强, 制备规模灵活, 适用范围广以及低温低成本的特点而广受关注。

InSb 是一种 III-V 族半导体纳米材料, 具有高载流子迁移率和较小的能隙, 适用于高速电子器件的制备, 如高频功率放大器、微波器件等。由于其优异的电子特性, InSb 也被广泛用于传感器、光电探测器等方面。目前, 多数合成 InSb 纳米材料的方法还是使用气相合成法, 也有一些利用溶胶-凝胶法制备 InSb 胶体量子点, 独特的纳米结构使得 InSb 得到了更广泛更新颖的性能。一维纳米材料如纳米线、纳米棒等在一个维度上具有较高的强度和刚度, 使其在力学性能上表现出色, 可以用于制备高强度、高韧性的材料。由于一维结构的限制, 一维纳米材料通常具有优异的电学性能, 如高电导率、高载流子迁移率等, 适用于电子器件和传感器等领域。同时, 一维纳米材料在光学性能上表现出色, 具有较高的吸收率和发射率等特点。因此, InSb 纳米线材料成功被研发出来, 而如何使用一种低温的, 环保的液相合成法制备 InSb 纳米线以及将其进行光学和电学性能研究成了亟待解决的一个问题。

本文中, 我们基于液相合成法中的 SLS 模型成功制备了高质量的 InSb 纳米线。通过将 InSb 纳米线与 ITO 导电玻璃构建了一个简易的光电探测器; 通过将 InSb 纳米材料覆盖石墨烯制备了一个高速光电性能探测器; 同时为了进一步提升其光电性能, 我们将其负载了具有表面等离子体共振效应的 Au 纳米颗粒。具体内容如下:

1. 我们通过在空气中进行简单的原位煅烧处理 (300 °C, 6 小时), 展示了基于胶体 InSb 纳米线的光电探测器从正向光响应到负向光响应的开关行为。详细的表征结果显示, 经过煅烧处理后的 InSb 纳米线表面由厚的氧化壳和额外的 In₂O₃ 纳米颗粒组成, 相比原始的 InSb 纳米线, 这些组分可以作为表面陷阱态和散射中心, 从而降低自由载流子的密度和迁移率。我们还利用 UPS 研究了 InSb 纳米线的表面态和表面能带弯曲之间的关系。证明了煅烧处理能够诱导较高的表面能带弯曲, 这是由于光生热电子的严重耗尽, 从而使得光电导率在暗态下降低。

此外，由于 InSb 的固有特性，制备的光电探测器在可见光到近红外光谱范围内实现了超快的光响应速度和优异的稳定性，在无外加偏压的情况下工作。我们的研究不仅提供了从正向光响应到负向光响应的开关机制的基本理解，还提出了一种方便的策略来构建自供电、稳定性好、宽带和可切换的纳米线光电器件。

2.我们成功地将液相合成的载有 Au 纳米颗粒的 InSb 纳米线整合到一种宽带自驱动光电探测器中。光致电子释放效应和局域表面等离子体共振的存在极大地改善了该光电探测器在可见光到近红外区域的性能。与裸露的砷化铟纳米线光电探测器相比，Au NPs@InSb NWs 器件在 36 mW cm^{-2} 的可见光到近红外照射下，在不需要任何外部电源的情况下，其开关比例得到显著提升，增加了近三个数量级。最大的 R 值和 D^* 值分别达到了 0.68 mA W^{-1} 和 $1.03 \times 10^{10} \text{ Jones}$ 。此外，该器件表现出敏感的上升时间和下降时间分别为 20.4 和 41.5 μs 。我们采用了有限时域差分模拟来分析 Au NPs@InSb NWs 中电磁场的空间分布。金纳米颗粒的局域表面等离子体共振和热电子的传输解释了这种增强现象。我们认为，这项研究有望成为利用各种局域表面等离子体共振纳米材料系统开发高性能光电探测器的基础性组件。

第 2 章 可转换光电导胶体 InSb 纳米线用于自供电和快速响应的宽带光电探测器

2.1 引言

光电探测器作为一种重要的光电子器件,在将入射光子转化为可量化的电信号方面起着至关重要的作用。由于其在光通信、成像技术、环境监测、军事预警等领域的广泛应用,近年来引起了学术界和工业界的极大关注与研究^[60-71]。一般情况下,光电探测器在光激发下表现出增强的电导率,这是由于光生载流子数量的增加所致^[72,73],即正光电导效应。正光电导效应在许多材料中都得到了广泛实现,包括但不限于无机半导体、金属、金属有机框架和有机薄膜^[74-76]。尽管基于正光电导效应的光电探测器取得了一定的技术突破,但仍存在一些亟待解决的不足之处。例如,大型光电流增益不仅浪费热管理资源并增加能源消耗,还会降低光电探测器的响应频率^[77,78]。此外,单一的正光电导效应并不利于在复杂的光电系统中实现精确的调节^[79]。同时,仅具有正光电导效应的光电探测器由于光控效应可能表现出较慢的光响应速度,影响其在快速应用中的性能表现^[80,81]。

最近,一种独特的现象被探索为潜在的光电子应用,在光照射下电导率降低,这种现象被称为负光电导效应,可在光学器件开关、弱信号检测和光响应记忆等领域得到应用^[82-88]。例如, $\text{WSe}_2/\text{SnSe}_2$ 异质结构通过调节带结构从 II 型到 III 型以及施加栅极偏压或漏极实现其负光响应性^[89]。在基于黑磷的近红外光电探测器中,光热效应引起的增强声子散射和载流子迁移率下降导致了随光强增大的负光电流^[90]。超薄 PtSe_2 基场效晶体管在外部压力调节下,可以实现光电导率从正到负的转变。这一现象的根本原因在于外部压力对载流子浓度的调控作用^[91]。 Te-Au 异质结构中实现负光电导的控制是由于光导效应和表面氧脱附之间的竞争,以及界面处热电子注入的注射^[74]。此外,在 n 型 InAs 半导体纳米线时,热电子的光诱导俘获效应和固有氧化物层都对负光电导的形成起到了重要作用^[92-94]。尽管取得了一定成就,但目前仍然缺乏在同一光电探测器中实现正光电导和负光电导的能力,以便在没有外部电源的情况下检测广泛光谱范围并提高光响应速度。

众所周知，光电探测器的性能和光检测范围在很大程度上取决于光敏材料的结构、形态和表面状态^[95,96]。目前尽管基于 InSb 纳米线的光电探测器已经成功建造并展示了正向光电导特性^[97]，但几乎没有关于 InSb 纳米线产生负光电导特性的报道。目前，高质量的 InSb 纳米线通常在高温惰性气体环境中通过气-液-固(VLS)机制生长，其晶体结构稳定，表面态密度低，环境钝化严重，限制了载流子行为和能带结构的调节，从而降低了正向光响应发生的机会^[98-100]。

基于此，我们首次展示了在 InSb 纳米线基础的光探测器中，经过简单的热处理诱导出的从正的光电导到负的光电导的光电传导开关现象。这项研究揭示了两种极性光电导模式在广泛光谱范围内的工作特性，同时伴随着快速的自供电模式下的光响应速度。与原始的 InSb 纳米线相比，经过退火处理的纳米线发现产生了厚氧化壳层和额外的 In_2O_3 纳米颗粒，其中富含的表面捕获态会耗尽更多光激发的热电子，从而导致更高的表面能带弯曲效应。我们将这一光电传导开关现象归因于光照条件下自由载流子密度的变化。在正光电导中，由于薄的天然氧化壳层引起的有限水平耗尽所导致的表面能带弯曲较低，光照会略微增加载流子总数。相反，在负光电导中，更大的耗尽层以及形成在纳米线核心周围显著增加的散射中心会降低自由载流子密度，并导致光电流比暗电流更低，这与我们实验结果一致。这些发现为通过引入新的表面化学状态及其相关效应来调节光电子器件性能提供了新机遇。引入这些效应可以优化光电流产生，推动新型具有新功能的光探测器的发展。此外，我们的研究也揭示了正光电导和负光电导之间光电传导开关现象的基本机制，这对于设计和优化高性能光探测器具有重要意义。

实验设备:

表 2-1 实验设备

Table 2-1 The list of experimental equipments

实验仪器	型号	生产商
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器有限公司
台式高速离心机	H2-16K	湖南可成仪器设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海一恒科学仪器有限公司
自动双重纯水蒸馏器	SZ93-1	上海亚荣生化仪器厂
超声波清洗器	KQ3200E	昆山市超声仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
匀胶-旋涂仪	12A	章丘市冠牌电子设备厂
信号发生器	SDG2122X	深圳市鼎阳科技股份有限公司
吉时利数字源表	S-2450	北京汉雷科技有限公司
光纤耦合器	405-1310 nm	长春新产业光电技术有限公司
光功率计	CEL-FZ-A	北京中教资源科技有限公司
磁力搅拌器	85-1	上海志成电器有限公司
热电偶	WRNK-301	上海三平五金设备有限公司
自动升温装置	AI-716/716P	厦门宇电自动化科技有限公司
X 射线粉末衍射仪	SmartLab SE	日本 Rigaku 公司
高分辨场发射扫描电镜	Talos F200X	美国赛默飞世尔科技公司
场发射透射电子显微镜	S-4800	日本 Hitachi 公司
X 射线光电子能谱仪	K-Alpha	美国赛默飞世尔科技公司
紫外光电子能谱	ESCALAB	美国赛默飞世尔科技公司
烤胶机	KW-4AH-600	上海凯美特功能陶瓷有限公司

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品与实验设备

实验药品：

油胺 (OLA, 70%)、1-十八烯 (ODE, 90%)、十六胺 (HAD, 90%)、二卞基醚 (DBE, 95%)、甲硼烷叔丁基胺复合物 (BTB, 95%) 和三正辛基磷 (TOP, 90%) 的购买地点为阿拉丁。乙酰丙酮铟 (III) ($\text{In}(\text{acac})_3$, 99%) 和三苯基锑 ($\text{Sb}(\text{Ph})_3$, 95%) 从 TCI 采购。乙醇 (EtOH , 99.8%) 和正己烷 (97%) 从中国国药试剂有限公司获得, 高纯度氩气购自马鞍山新桦气体有限公司。所有原料均未经任何进一步的纯化即使用。

2.2.2 InSb 纳米线的合成

在氩气条件下, 将合成物制备于一个 100 mL 的保持磁力搅拌的圆底三颈烧瓶中。在典型的合成中, 将 ODE (10 mL) 和 HAD (0.121 g, 0.5 mmol) 加入到室温下的烧瓶中。同时, 将 $\text{In}(\text{acac})_3$ (0.0206 g, 0.05 mmol) 和 $\text{Sb}(\text{Ph})_3$ (0.0176 g, 0.05 mmol) 溶解在 DBE (1 mL) 中, 然后注入三颈烧瓶中。室温下, 将烧瓶中的前体溶液加热至约 170 °C, 加热时间为 75 分钟。前 45 分钟去除水分并用氩气充实瓶内。与此同时, 以 OLA (1 mL) 为分散剂, 将由 BTB (0.109 g, 1.25 mmol) 和 TOP (1 mL) 组成的还原溶液分散其中。随着还原剂注入烧瓶, 溶液变黑。接下来的 30 分钟确保完全反应以获得 InSb 纳米线。最后将反应系统冷却至室温。通过加入正己烷和纯乙醇来清洗黑色产物, 并通过离心收集。合成示意图如图 2-1a 所示。

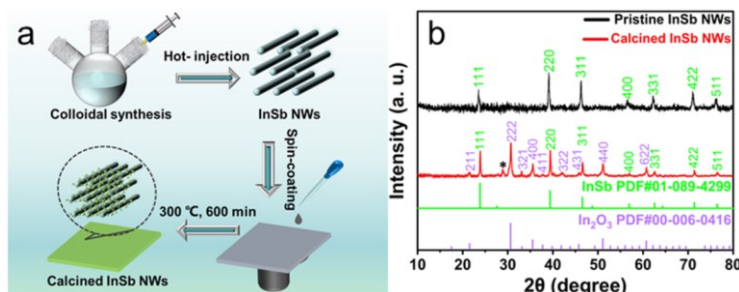


图 2-1 (a) 原始和煅烧的 InSb 纳米线的合成示意图和 (b) XRD 图谱

Fig. 2-1 (a) Schematic illustration of the synthesis and (b) XRD patterns (b) of the pristine and calcined InSb NWs, respectively

2.2.3 器件制备

ITO/InSb 纳米线/ITO 器件制备如下。首先，将 ITO 玻璃分别在丙酮、乙醇和去离子水中的超声机中分别清洗 15 分钟。然后，在 ITO 玻璃的导电表面上以 800 rpm 的速率旋涂 InSb 纳米线，先旋涂 10 秒，然后以 3000 rpm 旋涂 20 秒（用相同方法制备 ITO/In₂O₃/ITO 器件）。热处理的 ITO/InSb 纳米线/ITO 器件是通过在马弗炉中在空气中以 300 °C 的温度进行 600 分钟的退火制备而成。

石墨烯/InSb 纳米线/硅片印刷电路板（PCB）光电探测器的制备详情如下。首先，将 InSb 纳米线的产物分散在乙醇中，然后旋涂至 P 型硅晶片上。将硅晶片放入马弗炉中，保持恒定加热至 300 °C，持续 600 分钟，然后冷却至室温。随后，将一层石墨烯薄膜转移到硅晶片上作为透明电极。之后，将硅片与覆盖铜箔的 PCB 结合在一起，用银浆连接外部电路到电极。最后，使用高纯度银线连接外部电路到电极。

2.2.4 产品表征和测试

所得产品经 X 射线粉末衍射（XRD，日本理化学研究所，Rigaku SmartLab SE，Cu-K α ， $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ）在 40 mA 电流和 40 kV 电压下进行表征。日立 S4800 记录了扫描电子显微镜（SEM）图像，日本 JEOL 公司的 JEM-F200 得到透射电子显微镜（TEM）图像。X 射线光电子能谱（XPS）数据是在 Thermo Scientific K-Alpha 上测量的（单色 Al K α 辐射，光电能 1486.68 eV，通过能 50 eV，分辨率比为 0.1 eV）。紫外光电子能谱（UPS）数据是将样品研磨成细粉后旋涂到硅片上，在 ThermoFisher ESCALAB XI+光电子能谱仪上测得的（He I，21.22 eV）。

所有光电性能测试均在室温下使用 Keithley 2450 SourceMeter SMU 仪器进行记录，采用两电极系统测量所有数据。为了检测不同波长产生的光电信号大小，两个多波长光纤耦合系统（1-DI90004 和 2-DI90005，长春新产业光电技术有限公司）提供了包括 405、520、650、808 和 980 nm 的光源来激发器件。脉冲信号由 SIGLENT SDG2122X 信号发生器发送，示波器（SIGLENT SDS2202X Plus）用于记录光电信号。

2.3 结果与讨论

2.3.1 材料表征结果及分析

经粉末 X 射线衍射 (XRD) 测量验证了制备样品的晶体结构。如图 2-1b 所示, 原始 InSb 纳米线的衍射峰分别位于 23.4° , 39.1° , 46.1° , 56.5° , 62.2° , 70.9° 和 76.1° , 可被归属为立方 InSb (JCPDS No. 01-089-4299) 的 (111), (220), (311), (400), (331), (422) 和 (511) 晶面。在煅烧后样品中, 除了 InSb 纳米线核心的衍射峰外, 还出现了新的衍射峰, 分别位于 21.3° , 30.6° , 32.9° , 35.5° , 37.5° , 42.1° , 45.8° , 51.1° 和 60.7° 处, 与 In_2O_3 (JCPDS No. 00-006-0416) 的 (211), (222), (321), (400), (422), (431), (440) 和 (622) 晶面十分吻合。此外, 还出现了一个附带强度较弱的峰, 位于约 28.8° 处 (标记为“*”), 被归因于少量无定形 Sb 氧化物, 这可能是由于 InSb 纳米线在空气中煅烧过程中表面进一步氧化所导致的。

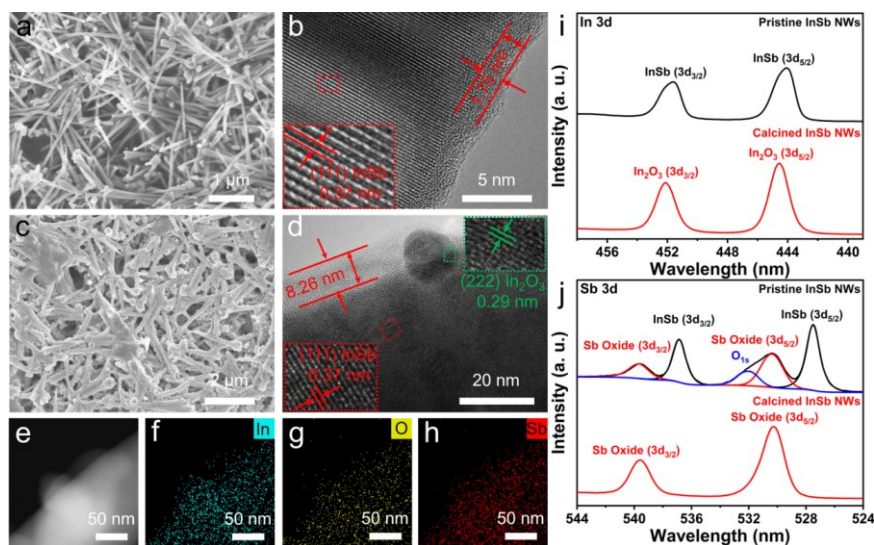


图 2-2 (a) 原始 InSb 纳米线的 SEM 和 (b) HRTEM 图像。(c) 经过煅烧处理的 InSb 纳米线的 SEM、(d) HRTEM、(e) HAADF-STEM 以及(f-h) 相应的元素分布映像图。原始和经过煅

烧处理的 InSb 纳米线的高分辨 X 射线光电子能谱 (XPS) 光谱: (i) In 3d 和(j) Sb 3d

Fig. 2-2 (a) SEM and (b) HRTEM images of the pristine InSb NWs. (c) SEM, (d) HRTEM, (e) HAADF-STEM and (f-h) corresponding elemental mapping images of the calcined InSb NWs.

High-resolution XPS spectra of (i) In 3d and (j) Sb 3d for the pristine and calcined InSb NWs,

respectively

原始 InSb 纳米线的扫描电子显微镜 (SEM) 图像如图 2-2 显示, 成功合成了形态高度均匀、平均长度约为 $5\ \mu\text{m}$ 的纳米线。在图 2-2b 中, 在放大高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像中 (以红色虚线框标出) 得到了晶格间距为 $0.37\ \text{nm}$ 的晶面条纹对应于 InSb 的 (111) 晶面。此外, 还观察到了厚度约为 $1.7\ \text{nm}$ 的氧化物外壳存在于 HRTEM 图像中。这一现象被归因于 III-V 化合物对氧具有很高的亲和力, 使它们对表面氧化非常敏感^[101]。由于存在少量具有无定形的表面氧化物外壳, 原始 InSb 纳米线的 XRD 图样中未观察到明显的衍射峰 (图 2-1b)。在空气中加热至 $300\ ^\circ\text{C}$ 处理 6 小时后, 样品表面变得更加粗糙, 并且尺寸变得更大 (图 2-2c)。如图 2-2d 所示, 在放大的透射电子显微镜图像中 (以绿色虚线框标出) 观测到纳米颗粒的晶格间距为 $0.29\ \text{nm}$, 对应于立方 In_2O_3 的 (222) 晶面, 进一步证明了 In_2O_3 纳米颗粒成功地生长在 InSb 纳米线上。此外, 与原始 InSb 纳米线相比, 经过煅烧处理后的纳米线的氧化物外壳厚度增加到了 $8.2\ \text{nm}$, 这与 XRD 图样中的煅烧 InSb 纳米线的结果一致 (图 2-1b)。能谱分析 (EDS) 元素分布图显示了 In、Sb 和 O 三种元素的存在和均匀分布 (图 2-2e-h)。与原始 InSb 纳米线相比, 经过煅烧处理后的 InSb 纳米线中氧的原子比例显著增加, 从 19.07% 增加到 38.95% , 与进一步的表面氧化和 In_2O_3 纳米颗粒的生成相一致 (图 2-3 和 2-4)。

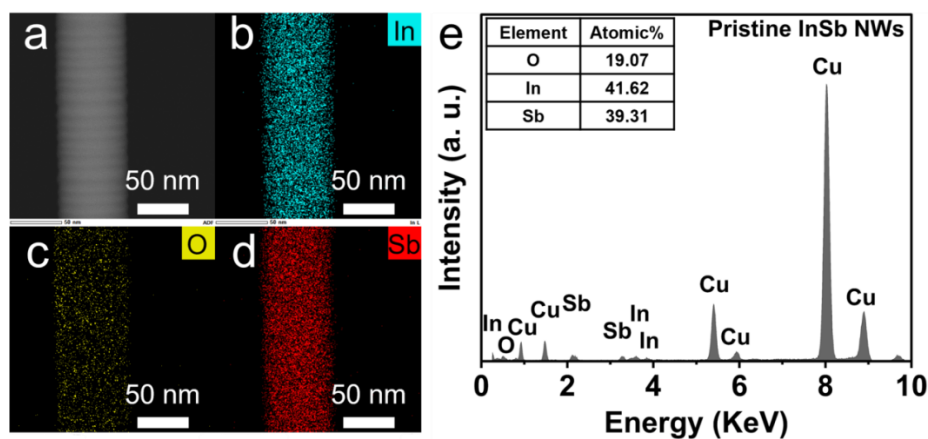


图 2-3 (a) 高角度环形暗场透射电子显微镜图像, (b-d) 元素映射图像, 以及 (e) 原始 InSb NWs 的相应 EDX 光谱

Fig. 2-3 (a) HAADF-STEM, (b-d) elemental mapping images, and (e) corresponding EDX spectra of the pristine InSb NWs

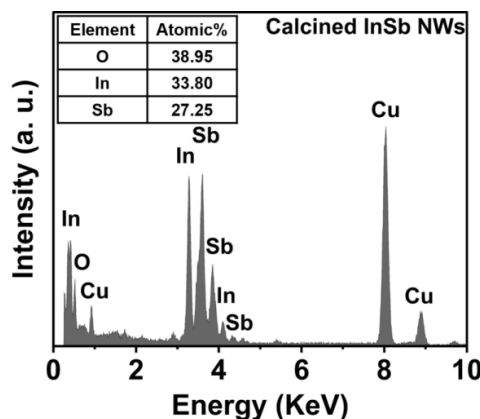


图 2-4 煅烧 InSb 纳米线的 EDX 谱图

Fig. 2-4 EDX spectra of the calcined InSb NWs

经过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试验证, 在煅烧处理前后获得的 InSb 纳米线样品的组分相互作用和化学状态。在图 2-2i 中可见, 原始 InSb 纳米线中 In $3d_{5/2}$ 和 In $3d_{3/2}$ 的两个强峰分别位于 444.1 和 451.6 eV^[102], 对应于 InSb 的化学状态。经过煅烧处理的 InSb 纳米线中, In $3d_{5/2}$ 和 In $3d_{3/2}$ 的峰位分别位于 444.5 和 452.1 eV, 这是由生成的 In_2O_3 引起的^[103]。由于 XPS 的检测深度远小于 10 nm, 纳米线核心周围较厚的氧化物外壳导致未观测到 InSb 的对应峰。图 2-2j 显示, 原始 InSb 纳米线的 Sb 3d 谱呈现出两对峰, 分别位于 527.3 和 536 eV、530.0 和 539.3 eV, 与 InSb 和天然 Sb 氧化物的 Sb $3d_{5/2}$ 和 Sb $3d_{3/2}$ 相符^[102,104]。在拟合谱图时还观察到位于 531.4 eV 的另一个峰, 由 O 1s 引起。经过煅烧处理的 InSb 纳米线中, 增强了 Sb 氧化物峰, 这是由于空气中的煅烧处理导致更多的氧掺入到材料中。同时, 煅烧后的样品中不含 InSb 的峰, 这与之前的 XRD 与 HRTEM 测试结论相悖。通过分析对比得知, 这是因为 InSb 纳米线氧化物外壳厚度增加以及 XPS 的检测深度远小于 10 nm 所导致的。

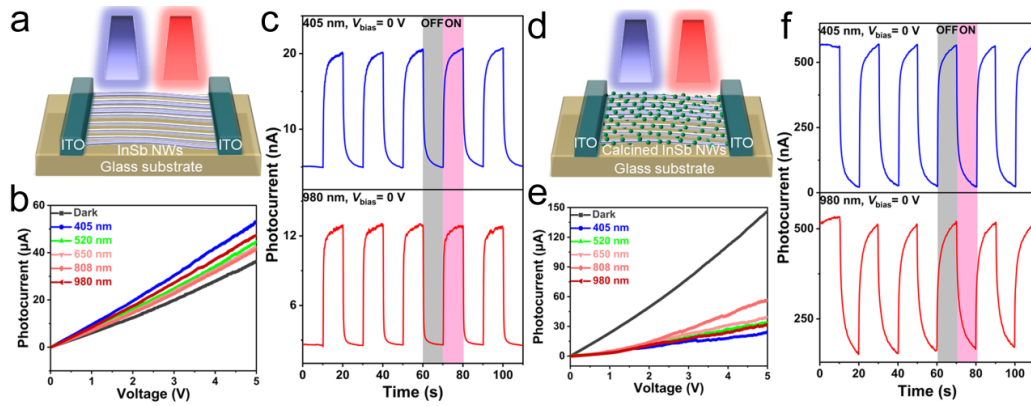


图 2-5 (a, d) 原始和经过煅烧处理的 InSb 纳米线基光电探测器的示意图。相应的 (b, e) 在可见光到近红外光区域暗光和光照下的 I-V 曲线, 以及 (c, f) 在施加 0 V 偏压下 405 和 980 nm 光照条件下的时间分辨光响应

Fig. 2-5 (a,d) The schematic diagram of the pristine and calcined InSb NWs-based PDs. The corresponding (b,e) I-V curves under dark and light illumination from visible to the near-infrared optical region and (c,f) time-resolved photoresponse under 405 and 980 nm light illumination at applied voltage of 0 V, respectively

2.3.2 材料光电性能测试

为了比较基于不同样品的光电探测器的光响应特性, 我们分别使用原始和经过煅烧处理的 InSb 纳米线构建了两类型的光电探测器。图 2-5a 展示了由原始 InSb 纳米线制成的双端设备的示意图。图 2-5b 描述了在不同波长的暗光和光照条件下测试设备的 I-V 特性曲线。该器件还展现出良好的光电流波长依赖性, 能够对可见光到近红外光区域的光谱做出广泛响应。同时, 暗电流小于光电流, 表明其具有正光电导性。图 2-5c 展示了在零偏压下, 在不同波长光照下测试器件的时间分辨光响应。电流-时间 (I-T) 曲线显示出在光照下明显增加, 并在光照结束后经过多个周期恢复到原始值, 进一步证明了该器件具有稳定的正光电导特性。

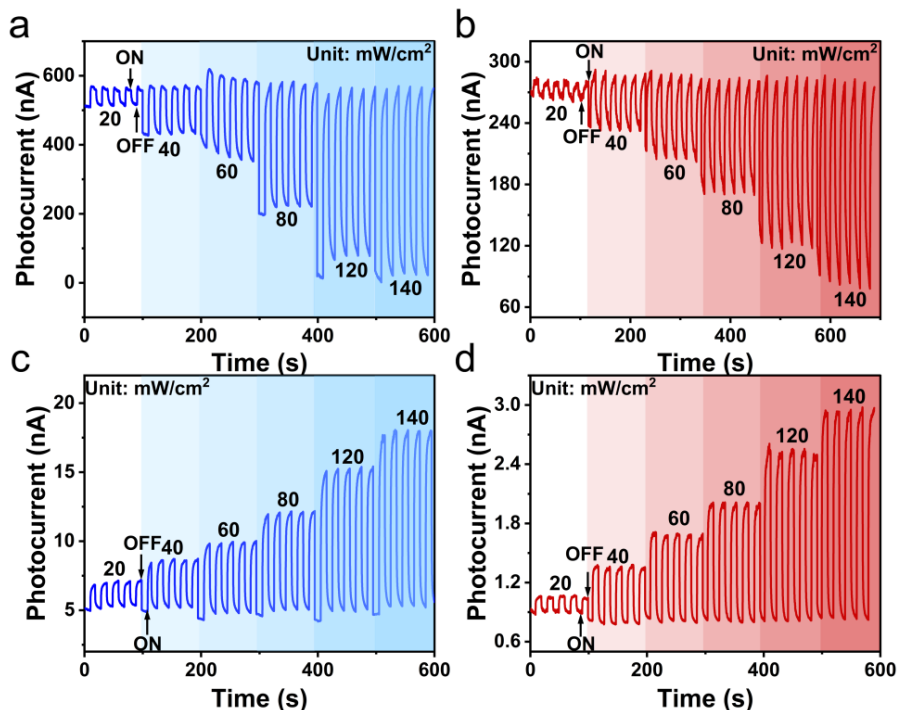


图 2-6 (a、b) 煅烧的 InSb NWs 和 (c、d) 原始 InSb NWs 在波长为 405 (蓝色) 和 980 nm (红色) 的光电流对光强的依赖关系

Fig. 2-6 The light intensity dependence of photocurrents of (a,b) the calcined InSb NWs and (c,d) pristine InSb NWs at wavelengths of 405 (blue) and 980 nm (red), respectively

接下来, 我们进一步探讨了由煅烧后的 InSb 纳米线构建的器件的光电特性。器件结构的示意图也在图 2-5d 中描述。值得注意的是, 在不同光波长(405、520、650、808、980 nm)下在光照条件下测量的 I-V 曲线远低于在暗条件下测试的曲线(图 2-5e)。这些结果清楚地展示了器件的负光电导特性, 具有从可见光到近红外光区域(405–980 nm)的广泛光响应。在施加 0 V 偏压下, 对在这些不同波长的光照下的时间分辨光电流进行了研究, 调节间隔周期为 10 秒(图 2-5f)。显然可以观察到, 光电流在打开光源时迅速减小, 并在暗中恢复到初始值。光电流的光强度依赖性表明, 构建的两种光电探测器在 405 和 980 nm 波长处分别展示了卓越的光电切换特性, 具有正负光响应特性(图 2-6)。即使在空气环境中暴露两个月, I-T 曲线最高值与最低值仍然基本保持不变(图 2-7)。我们将杰出的自供电、宽带和稳定的负光电导特性的主要贡献归因于经过煅烧处理后引入的表面效应, 这是由氧化层加厚的自然氧化物外壳和锚定的 In_2O_3 纳米颗粒引起的, 这一点通过 XRD、XPS 和 HRTEM 表征进行了确认(图 2-1b、2-2c-h 和 2-5)。

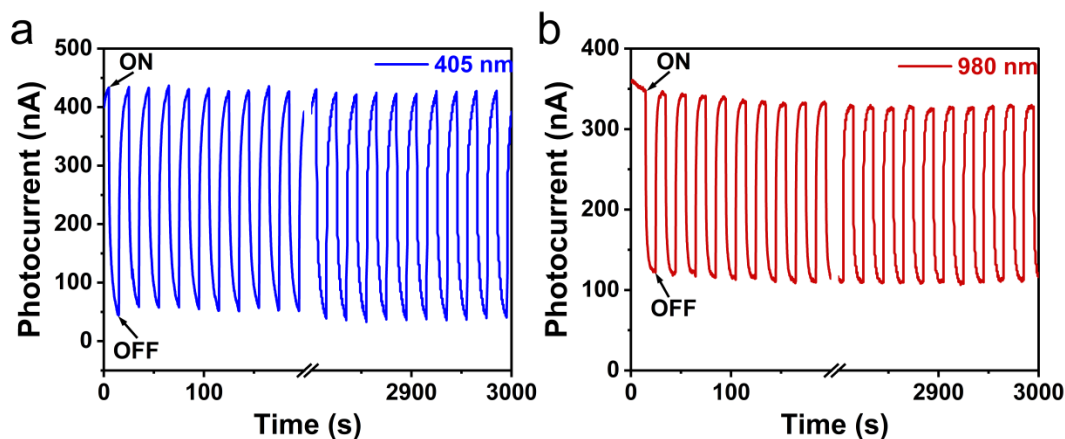


图 2-7 (a,b) 煅烧的基于 InSb 纳米线的光电探测器在 405 和 980 nm 光照下分别在 2 个月后进行 150 次循环稳定性测试的光响应

Fig. 2-7 (a,b) Photoresponse of the calcined InSb NWs-based PDs for 150 cycle stability tests after 2 months under 405 and 980 nm illumination, respectively

为了排除最外层生长的 In_2O_3 纳米颗粒对负光电导性能的影响，使用水热法合成 In_2O_3 纳米晶体制备了对比器件。通过 SEM 和 XRD 验证了合成样品的形貌和晶相（图 2-8a 和 b）。如图 2-8c 所示，由纯相 In_2O_3 纳米晶组成的光电探测器在 405 至 980 nm 的光谱范围内展示出明显的正光电导特性，并且对波长和光强度具有很好的依赖性。尽管原始和经过煅烧处理的 InSb 纳米线以及单独的 In_2O_3 纳米晶分别集成在光电探测器的相同部件中（图 2-9），但只有煅烧后的 InSb 纳米线基光电探测器展示了负光电导性能。煅烧后的 InSb 纳米线的表面状态与负光电导性能之间的关系将在下文进一步讨论。

2.3.3 超快性能检测

光电探测器的响应速度是评估其将光信号转换为电信号能力的重要指标，这对于光通信和传感的实际应用至关重要。图 2-10a 展示了在没有任何外加偏压时测试光电探测器响应速度的评估系统的示意图。光纤耦合激光系统与信号发生器和数字示波器集成在一起，用来控制光的功率和传输频率，并输出相应的电压信号。图 2-10b 描述了通过数字示波器检测到的构建光电探测器的响应时间，采用由信号发生器控制频率的 405 nm、80 mW/cm^2 激光。光电探测器的周期光响应性能可以通过脉冲光照明产生的开关频率（1、5、10、20 kHz）进行观察，并展现

出稳定和超快的光响应。在图 2-10c 中，随着切换频率的增加，平衡值 $(V_{max} - V_{min}) / V_{max}$ 相对减小，并在 2 kHz 的频率下降至 70.7%，这意味着 -3dB 带宽估计为 2 kHz，进一步表明构建的光电探测器监测可见光区域内优化信号的能力覆盖了广泛的频率范围。图 2-10d 展示了在 -3dB 带宽频率下放大的响应周期，从中可以计算出短上升时间 (τ_r) 和下降时间 (τ_f) 分别为 86.7 和 175.3 μ s。此外，在不同频率下也已经测量了光电探测器在 980 nm 光照下的响应性能 (图 2-10e)。在这种情况下，-3dB 带宽计算约为 550 Hz (图 2-10f)。同时，从在 550 Hz 下单个放大的光响应曲线 (图 2-10g) 中确定了 τ_r 和 τ_f 分别为 25 μ s 和 255 μ s，这与在 405 nm 光照下测试的响应速度接近。这种微秒级响应速度表明所制备的光电探测器在可见光和近红外区域都具有快速的负光响应速度。

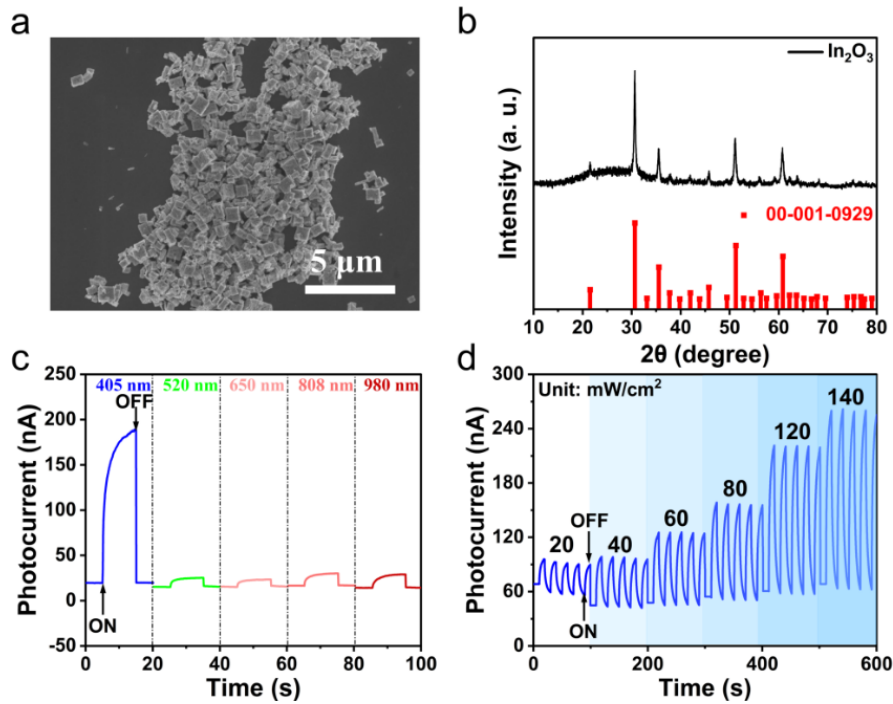


图 2-8 (a) In_2O_3 的 SEM 图像和 (b) XRD 图谱。(c) 不同波长照射下的瞬态光电流，功率密度为 80 mW cm^{-2} ，(d) 基于 In_2O_3 纳米晶体的光电探测器在不同功率密度的 405 nm 辐照下的瞬态光电流

Fig. 2-8. (a) SEM image and (b) XRD pattern of In_2O_3 . (c) Time-dependent photocurrent under illumination with different wavelengths at the power density of 80 mW cm^{-2} and (d) time-dependent photocurrent under 405 nm irradiation with varying power density of the In_2O_3 nanocrystals-based PDs

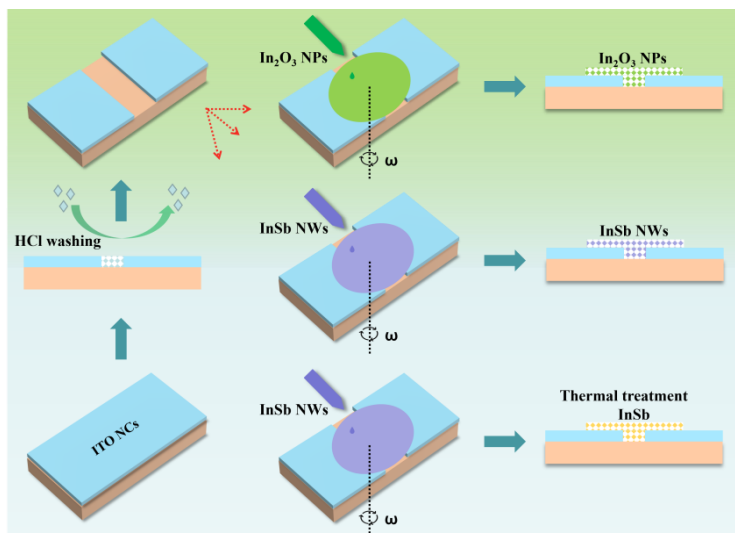


图 2-9 流程图说明了基于 In_2O_3 纳米晶体、原始和退火处理的 InSb 纳米线的光电探测器的制备

Fig. 2-9 The flow chart illustrates the fabrication of the In_2O_3 nanocrystals, pristine and calcined InSb NWs-based PDs

响应速度是评估光电探测器在将光信号转换为电信号时的关键性能指标之一，对于光通信和传感的实际应用具有重要意义。图 2-10a 展示了用于测试光电探测器响应速度的评估系统示意图，在外加偏压为 0 V 的情况下进行测试。该系统整合了光纤耦合激光系统、信号发生器和数字示波器，用于控制光的功率和传输频率，并输出相应的电压信号。图 2-10b 展示了通过数字示波器检测到的构建光电探测器的响应时间，采用 405 nm、 80 mW cm^{-2} 的激光，并通过信号发生器控制其频率。通过脉冲光照射以不同的开关频率（1、5、10、20 kHz），可以观察到光电探测器产生的周期性光电压，并呈现出稳定且超快的光响应。

在图 2-10c 中，随着开关频率的增加， $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ 的相对平衡值逐渐减小，并在 2 kHz 的频率下降至 70.7%。这意味着光电探测器的-3dB 带宽估计为 2 kHz，进一步表明该构建的光电探测器能够在可见光范围内监测到广泛频率的优化信号。图 2-10d 放大了在-3dB 带宽频率下的响应周期，从中可以计算出 τ_r 为 86.7 μs ， τ_f 为 175.3 μs 。此外，还对光电探测器在 980 nm 光照下在不同频率下的响应性能进行了测量（图 2-10e）。通过计算，得到在该情况下的-3dB 带宽约为 550 Hz（图 2-10f）。同时，通过放大 550 Hz 下的单个光响应曲线（图 2-10g），确定了 τ_r 为 25 μs ， τ_f 为 255 μs 。这些微秒级的响应时间表明，该制备的光电探测器在可见光和近红外区域具有快速的负光响应速度。

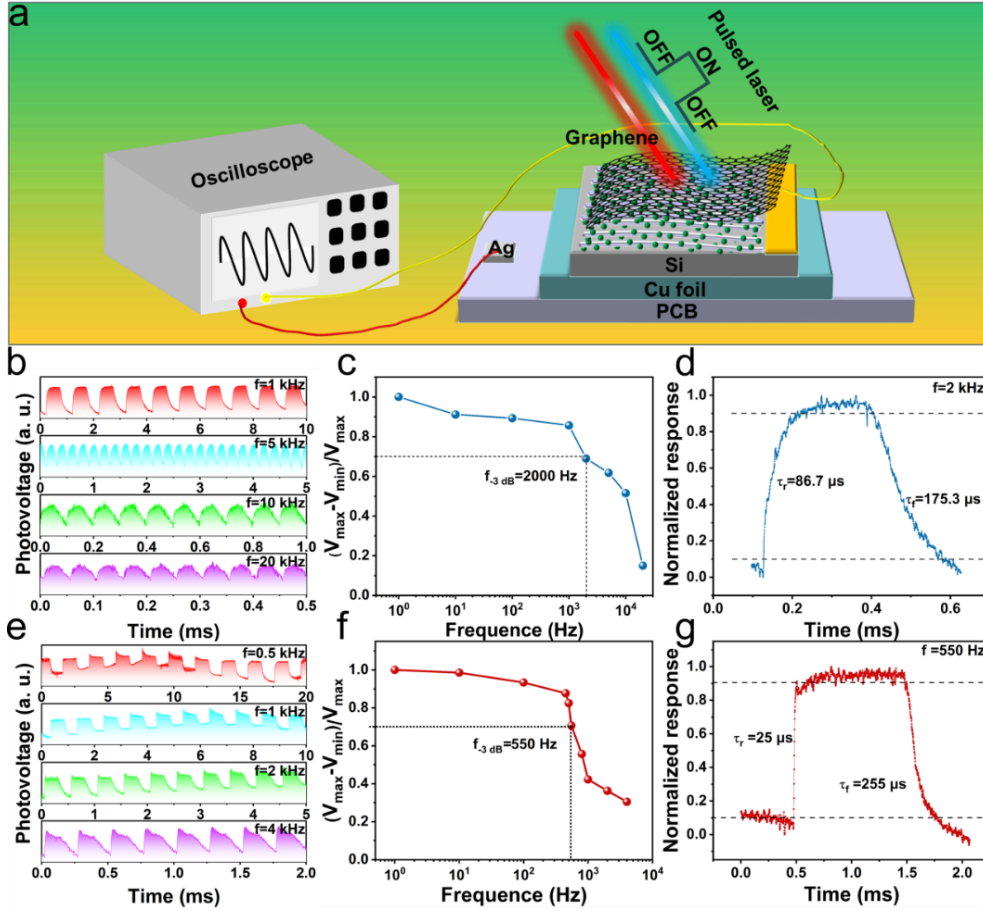


图 2-10 (a) 用于测试超快响应速度的实验装置示意图。(b, e) 煅烧的基于 InSb NWs 的光电探测器分别对 405 和 980 nm 脉冲激光的光响应特性。对应的 (c, f) 激发光的相对平衡 $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ 与开关频率的关系, 以及 (d, g) 在 -3dB 带宽下的放大光响应单曲线, 以计算上升时间和下降时间

Fig. 2-10 (a) The schematic diagram of the experimental setup for testing the ultrafast response speed. (b,e) The photoresponse characteristic of the calcined InSb NWs-based PD to 405 and 980 nm pulsed laser, respectively. The corresponding (c,f) relative balance $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ versus switching frequency of the exciting light and (d,g) the magnified photoresponse single curves at the -3dB bandwidth to calculate the rise time (τ_r) and decline time (τ_d)

2.3.4 光电导特性转换机理分析

为了进一步研究从可见光到近红外光区具有广泛光谱响应的正光电导到负光电导的独特开关行为, 基于紫外光电子能谱 (UPS) 表征, 提出了机理。如图 2-11a 和 b 所示, 根据 $\Phi = h\nu - E_{\text{cutoff}}$ 的公式 (其中 Φ 是相对真空能级的功函数,

$h\nu$ 是应用的光子能量, E_{cutoff} 是二次电子截断能量), 计算得到原始和煅烧的 InSb 纳米线的功函数分别为 3.48 和 3.51 eV。图 2-11c 和 d 展示了原始和煅烧的 InSb 纳米线的价带顶 (VBMs), 分别位于费米能级 (E_F) 以下 0.27 和 0.08 eV。根据先前的报告, InSb 纳米线的带隙约为 0.34 eV, 略大于块体 InSb 的带隙^[105-107]。基于以上结果, 将原始和煅烧的 InSb 纳米线的带结构图与光生载流子状态结合在一起, 如图 2-11e 和 f 所示。对于原始的 InSb 纳米线, 薄的氧化壳 (图 2-2b) 可以视为表面陷阱态, 以耗尽电子并进一步导致低表面能带弯曲^[108]。当入射光子的能量高于 InSb 纳米线的带隙时, 会诱导产生电子-空穴对。光生的热电子通常具有比固有 n 型 InSb 纳米线中已存在的电子更高的能量, 进一步被捕获在氧化壳中。这些载流子的行为不仅会引起表面能带弯曲, 还会减少纳米线核心中的电子数量^[73,92,109]。通常情况下, 光生的热空穴无法被表面陷阱态捕获^[110]。因此, 由于薄的氧化壳 (即耗尽层) 导致的耗尽程度有限, 少量的光生热电子可以热弛豫到导带并与价带中的空穴再结合, 但载流子的总数仍会略微增加。n 型 InSb 纳米线的电子主导特性仍然保持, 如带结构图所示 (图 2-11e), 从而产生正向光电导。对于煅烧的 InSb 纳米线而言, 由于较厚的氧化壳和广泛锚定的 In_2O_3 纳米颗粒引起的更大耗尽区域会严重耗尽更多光生热电子^[111], 进一步导致较高的表面能带弯曲 (图 2-11f)。在这种情况下, 电子被耗尽到 n 型 InSb 纳米线固有能级以下, 伴随着与原始 InSb 纳米线相比, 光生空穴和平衡电子的再组合程度相似。载流子数量的大幅减少将使光电流低于主要由导带中的电子产生的暗电流, 进一步导致负光电导^[83]。同时, 表面氧化态也可以作为载流子散射中心, 进一步降低光电导率。令人印象深刻的是, 制备样品中的正光电导和负光电导都容易发生在从可见光到近红外光区的广泛光谱响应范围内, 这可能归因于室温下 InSb 纳米线固有窄直接带隙和非常快的载流子迁移率。

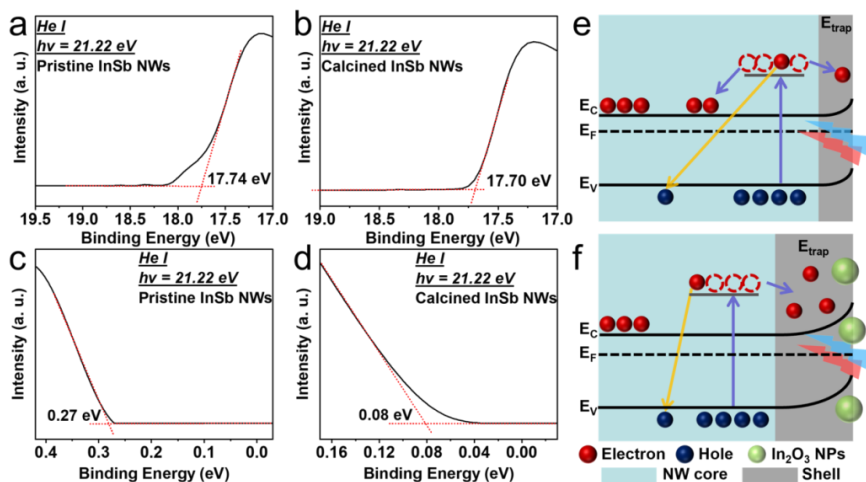


图 2-11 (a, b) 截止边值和 (c, d) VB 的 UPS 谱图。(e, f) 原始和煅烧的 InSb 纳米线的能级示意图和相应的载流子行为

Fig. 2-11 UPS spectra of (a,b) E_{cutoff} and (c,d) VB of the as-prepared InSb NWs. (e,f) The schematic energy levels diagram and the corresponding carrier behavior of the the pristine and calcined InSb NWs, respectively

2.4 本章小结

在本章节中，我们通过在空气中进行简单的原位煅烧处理（300 °C，6 小时），展示了基于胶体 InSb 纳米线的光电探测器从正光电导到负光电导的引人注目的开关行为。详细的表征结果显示，经过煅烧处理后的 InSb 纳米线表面由厚的氧化壳和锚定的 In_2O_3 纳米颗粒组成，相比原始的 InSb 纳米线，这些组分可以作为表面陷阱态和散射中心，从而降低自由载流子的密度和迁移率。我们还利用 UPS 研究了 InSb 纳米线的表面态和表面能带弯曲之间的关系。证明了煅烧处理能够诱导较高的表面能带弯曲，这是由于光生热电子的严重耗尽，从而使得光电导率在黑暗情况下降低。此外，由于 InSb 的固有特性，制备的光电探测器在可见光到近红外光谱范围内实现了超快的光响应速度和优异的稳定性，在无外加偏压的情况下工作。我们的研究不仅提供了从正光电导到负光电导的开关机制的基本理解，还提出了一种方便的策略来构建自供电、稳定性好、宽带和可切换的纳米线光电器件。

第 3 章 Au 纳米颗粒表面等离子体共振增强液相合成 InSb 纳米线

3.1 引言

III-V 半导体纳米线因其迷人的特性备受关注，其中包括高载流子迁移率、光电转换效率以及广泛的太阳光谱覆盖^[112-122]。在所有二元 III-V 半导体中，InSb 纳米线具有独特的特性，如最窄的带隙（0.17 eV）和室温下最高的电子迁移率（ $77000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ），以及较大的朗德 g 因子（ $|g^*| \sim 51$ ）、小电子有效质量（ $m^* \sim 0.015 m_0$ ）、低热导率（ $0.18 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）和小激子结合能（0.5 meV），这使得它们在技术上具有重要意义^[97,123-126]。这种材料在未来可能适用于研究带隙和声子工程，例如高性能场效应晶体管（FETs），特别是在红外光电探测器上的应用^[127,128]。

金和其他贵金属如铂和银纳米颗粒由于丰富的自由电子而具有增强光吸收的能力，这些自由电子在局域表面等离子共振中发挥着至关重要的作用^[129,130]，从而在荧光发射光谱^[130]和时域有限差分仿真中表现增强的电磁场信号^[131-133]。这使得局域表面等离子共振技术能够提高光电探测器的量子效率^[134]。然而，尚未对 Au/InSb 光电探测器进行局域表面等离子共振的系统研究。在这项工作中，我们提出了一种利用 Au 纳米颗粒的局域表面等离子共振来增强 InSb 纳米线光电探测器光学检测的技术。与先前的合成方法不同，我们使用具有孪晶结构的 SLS 方法合成了 InSb 纳米线，该方法无毒且低温。通过制备 Au NPs@InSb NWs 复合材料光电探测器，在 980 nm 波长下，无需任何能源供给，响应度和探测度分别增强到 0.68 mA W^{-1} 和 $1.03 \times 10^{10} \text{ Jones}$ 。经过长时间的工作和两个月置放在空气环境下，光电探测器的性能基本保持不变。该研究为提高光电探测器的性能提供了潜在的应用前景。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品

从 Adamas-beta 公司购买了氯金酸水合物($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99%)。油胺(OLA, 70%)、1-十八烯(ODE, 90%)、十六胺(HDA)、二苄基醚(95%)、甲硼烷-叔丁胺络合物(BTB, 95%)和三正辛基膦(TOP, 90%)由阿拉丁公司提供。乙酰丙酮铟(III)($\text{In}(\text{acac})_3$, 99%)和三苯基锑($\text{Sb}(\text{Ph})_3$, 95%)从 TCI 公司购买。无水乙醇(99.8%)、甲苯(99.5%)和己烷(97%)从中国国药试剂有限公司购买。所有化学品均未经过任何净化即可使用。

3.2.2 金纳米颗粒的合成

Au 纳米颗粒是根据文献中提出的方法^[135]改进之后制备的。首先, 将 1 g 氯金酸水合物溶解在 99 g 去离子水中, 然后经超声处理加速溶解制成 1% 的氯金酸水溶液。接着, 取 1 mL 质量分数 1% 黄色清澈的氯金酸水溶液与 5 mL 油胺和 5 mL 十八烯混合, 并加入到一个带有三个颈的 100 mL 圆底烧瓶中, 在氩气气氛下进行剧烈搅拌, 将温度升至 120 °C, 持续 20 分钟。所得产物用甲苯洗涤两次, 最后存储在 6 mL 甲苯中以备后续使用。

3.2.3 锑化铟纳米线负载金纳米颗粒

上述纯化的 Au 纳米颗粒和按照 2.2.2 方法合成的 InSb 纳米线通过在甲苯中超声搅拌(如图 3-1 所示), 详细的实验步骤如下。首先, 将 InSb 纳米线在甲苯中经超声处理 5 分钟以均匀分散, 然后每隔 10 分钟用移液管注入 1 mL 上述制备的氯金酸水溶液, 共注入六次。接着, 通过持续超声处理使 Au 纳米颗粒与 InSb 纳米线物理结合, 然后通过 1000 转/分钟离心 6 分钟收集所得产物, 并用甲苯多次洗涤。

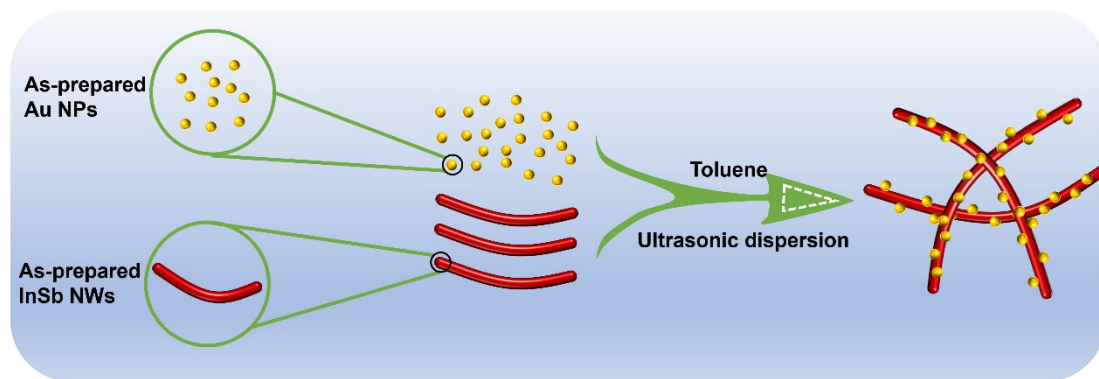


图 3-1 Au NPs@InSb NWs 的合成示意图

Fig. 3-1 Schematic illustration of the method to prepare Au NPs@InSb NWs

3.2.4 制备光电探测器

这里描述了制备详细的 Au NPs@InSb NWs 复合材料光电探测器步骤。首先，将 p 型硅衬底（1 cm × 1 cm）经丙酮、乙醇和去离子水清洗，以去除表面有机物和杂质。然后，将甲苯中超声分散的纳米材料均匀旋涂到硅表面。另外，使用化学气相沉积法生长的透明单层石墨烯薄膜（7 mm × 7 mm）转移到纳米材料表面作为顶部电极。随后，将硅衬底通过背面使用导电银浆连接到一个铜箔（1.5 cm × 1.5 cm）上。在 60 °C 的烤胶机（KW-4AH-600）上干燥一个小时后，使用印刷电路板连接上述硅衬底以固定光电探测器。

3.2.5 产物表征和光电性能测试基础

采用粉末 X 射线衍射（XRD, Rigaku, SmartLab SE, 日本, Cu-K α , $\lambda = 1.54$ Å）在 40 mA 电流和 40 kV 电压下进行测试。使用日立 S4800 扫描电子显微镜（SEM）对样品形貌进行表征。采用 FEI Talos F200X G2 透射电子显微镜（TEM）和高分辨透射电子显微镜（HRTEM）获取显微结构和分布信息。使用 X 射线光电电子能谱（XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha）确定元素组成。通过 UV-NIR 分光光度计（PE lambda 750）记录紫外-近红外吸收光谱测试。FDTD 理论模拟是通过软件 FDTD 对负载了 Au 纳米颗粒（粒径在 10 nm）的 InSb 纳米线（直径为 50 nm，长度约为 5 μ m）进行仿真模型的构建。采用平面照明波源和频域场、

功率监测器模拟稳态行为，产生稳态电场数据，绘制了 405, 650, 980, 1310 nm 下的电场分布图。

光电性能测试则使用 Keithley 2450 SourceMeter SMU 仪器进行记录。利用中国科技院长春机械研究院制造的两个多波长光纤耦合系统（1-DI90004 和 2-DI90005）来测定不同波长产生的光电信号大小。用于激发器件的光源包括 405、520、650、808、980、1060 和 1310 nm。脉冲信号由信号发生器（SIGLENT SDG2122X）发送，光电信号则使用 Siglent SDS2202X Plus 示波器记录。值得一提的是，除非特别标注，所有测量均在 0 V 偏压和 36 mW cm^{-2} 的光密度下进行。

3.3 结果与讨论

3.3.1 产物形貌与结构表征

图 3-3a 和 b 展示了 InSb 纳米线、和 Au NPs@InSb NWs 的初步形貌特征的扫描电子显微镜（SEM）图像，它们尺寸一致，直径约为 50–100 nm，并且均匀分布。此外，经超声分散处理后，Au 纳米颗粒均匀分布在纳米线体上。进一步的结构表征通过 X 射线衍射（XRD）展示在图 3-3c 中。胶体 InSb 纳米线的衍射图案在组合前后保持高度一致，并与具有 F-43m 空间群的立方相 InSb 的标准模式相匹配（JCPDS 编号 01-070-2515， $a = b = c = 6.4782 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ），表明所得到的 InSb 纳米线具有高质量的结晶性。此外，与 Au 纳米颗粒组合后出现了四个额外的衍射峰，对应于立方金纳米晶体（JCPDS 编号 96-901-3036， $a = b = c = 4.0786 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ）。该溶液由明显的棕色转变至黑色，如图 3-2 所示。图 3-3d 展示了紫外-近红外的吸收光谱。原始的 InSb 纳米线展现出从紫外到近红外的广泛吸收范围。当与 Au 纳米颗粒组合时，在约 650 nm 处出现了明显的光吸收增强，这与 Au 纳米颗粒相关。在照射下，Au 纳米颗粒经历表面等离子体激元共振，并通过激发表面电子引起强烈的光吸收。当 Au 纳米颗粒以特定频率共振时，表面等离子体激元共振现象被增强，该频率由纳米颗粒的材料、形状、大小以及周围介质决定^[136,137]。

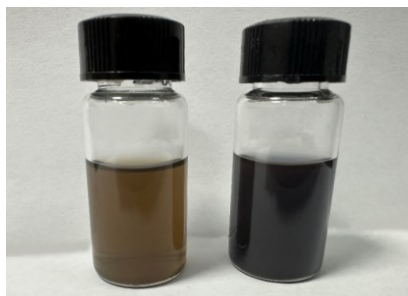


图 3-2 InSb NWs (左) 和 Au NPs@InSb NWs (右) 纳米结构甲苯分散体的照片

Fig. 3-2 Photos of InSb NWs (left) and Au/InSb (right) nanostructure toluene dispersions

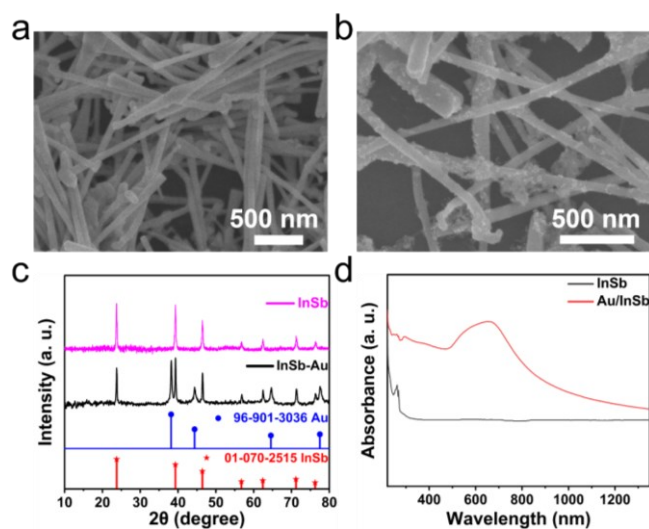


图 3-3 显示了(a) 初始 InSb 纳米线、(b) Au NPs@InSb NWs 的扫描电镜图像。(c) 显示了初始 InSb 纳米线 (粉色线) 和 Au NPs@InSb NWs (黑色线) 的 X 射线衍射图案。(d) 为 InSb 纳米线、Au NPs@InSb NWs 和 Au NPs 的紫外-近红外光谱

Fig. 3-3 SEM images of (a) initial InSb NWs, (b) Au NPs@InSb NWs. (c) XRD patterns of initial InSb NWs (pink line), Au NPs@InSb NWs e (black line). (d) UV-vis spectrum of InSb NWs, Au NPs@InSb NWs, and Au NPs respectively

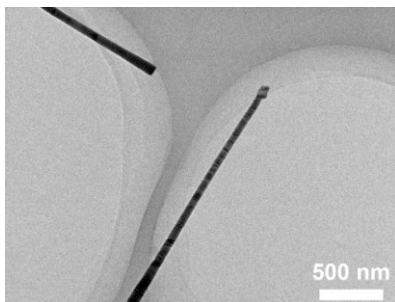


图 3-4 单根 InSb 纳米线透射电子显微镜图片

Fig. 3-4 TEM image of a single InSb NW

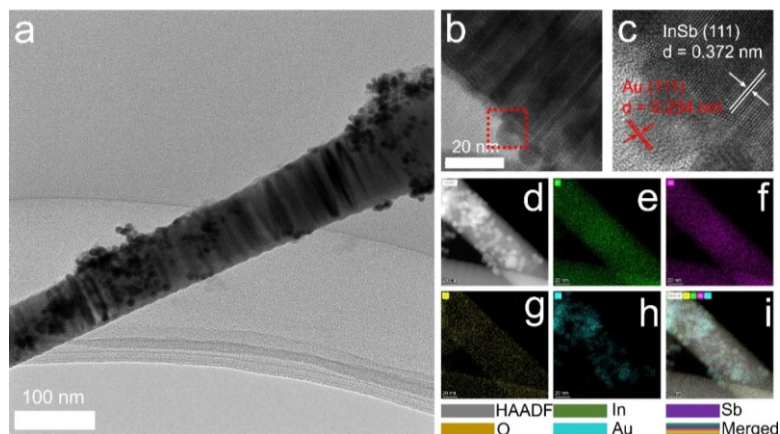


图 3-5 (a) TEM、(b) HRTEM 和 (c) Au/InSb 纳米结构的放大 HRTEM 图像。(d)-(f) Au/InSb 纳米结构的元素图谱，显示了 In、Sb、O 和 Au 元素的分布

Fig. 3-5 (a) TEM, (b) HRTEM, and (c) magnifying HRTEM images of Au/InSb nanostructure. (d)-(f) Elemental mapping of Au/InSb nanostructure showing the distribution of In, Sb, O, and Au elements

通过 TEM 和 HRTEM 观察对 Au/InSb 进行了进一步的形貌和结构表征（合成单根 InSb 纳米线如图 3-4 所示）。从图 3-5a 可以得出结论，在经过 Au 纳米颗粒修饰后，在 InSb 纳米线体上均匀分散着直径约为 5 纳米的均匀黑点。HRTEM 图像（图 3-5b）展示了 InSb 纳米线和 Au 纳米颗粒的清晰晶格间隙，表明 Au/InSb 纳米结构具有高结晶度。基于晶格间距和对应晶面参数的分析记录在图 3-5c 中，揭示了 Au NPs@InSb NWs 界面处形成了密切的接触，这对于在等离子体共振激发下从 Au 纳米颗粒向 InSb 纳米线注入热电子是重要的基础^[138,139]。正如预期的那样，元素映射结果（图 3-5d-i）与能量分布（图 3-6）为材料的成功制备提供了额外的证据。

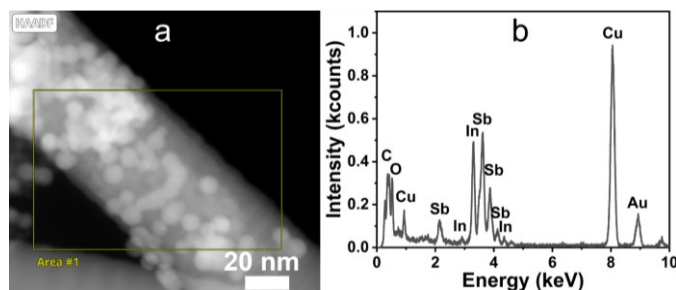


图 3-6 (a) 单个 Au/InSb NW HAADF 图像的选择面积，(b) 选择区域的 EDX 光谱。C 和 Cu 信号来自铜栅

Fig. 3-6 (a) Selectra area of a single Au/InSb NW HAADF image, (b) EDX spectra of selectra area. The C and Cu signals are derived from the copper grid

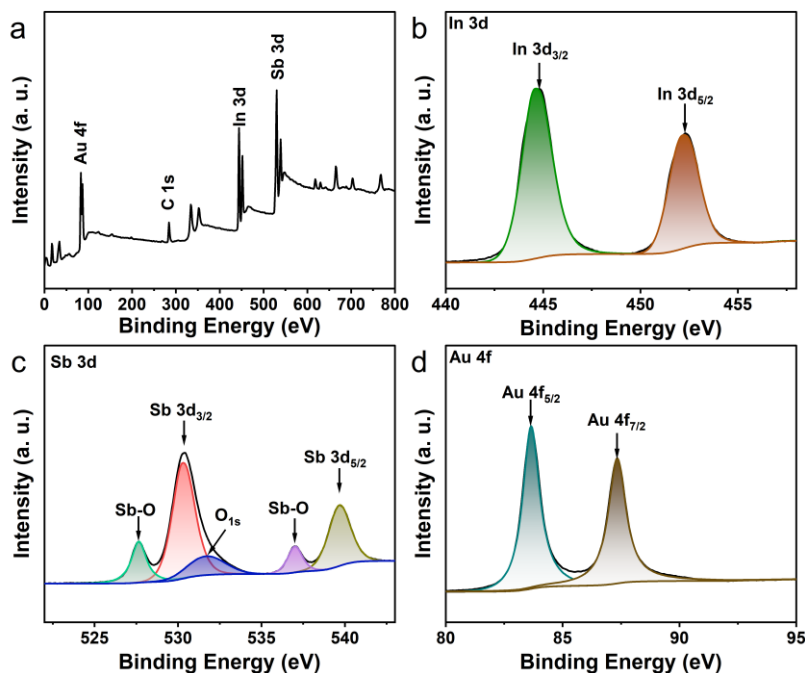


图 3-7 (a) 总谱, (b) In 3d 中, (c) Sb 3d 和 (d) Au 4f 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 光谱

Fig. 3-7 X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) spectra of (a) survey (b) In 3d, (c) Sb 3d, and (d) Au 4f, independently

X 射线光电子能谱 (XPS) 用于获取成分的化学状态和相互作用。如图 3-7a 所示, XPS 总谱显示了与元素 In、Sb、Au 和 C 相对应的强烈峰。此外, 在图 3-7b 至 7d 中, 分别展示了 In、Sb 和 Au 的 XPS 高分辨谱。具体而言, 制备的 InSb 纳米线的 In 3d_{3/2} 和 In 3d_{5/2} 的结合能分别为 451.8 和 444.1 eV^[102,140]。同时, InSb 相显示了一组双峰, 强度峰位于 537.1 和 527.6 eV, 可归因于 Sb 3d_{3/2} 和 Sb 3d_{5/2}。另外, 还观察到两个更高结合能的分裂峰, 分别位于 539.6 (Sb 3d_{3/2}) 和 530.2 eV (Sb 3d_{5/2}), 这被归因于 Sb₂O₃。此外, 在 531.0 eV 处检测到一个 Sb₂O₃ 产生的宽峰 (O 1s), 与先前的研究结果一致^[141]。尽管在 XRD 图样中未发现 Sb₂O₃ 的物相, 但可以从放大的 TEM 图像中看到一层超薄的非晶氧化物层, 这可以归因于 XPS 中检测到的 Sb₂O₃ 的双峰。与预期一样, Au 纳米颗粒导致图 3-7d 中位于 87.3 (Au 4f_{5/2}) 和 83.7 eV (4f_{7/2}) 处的两个结合能峰, 表明合成的目标产物 Au/InSb 纳米材料中确实存在金属 Au^[138]。未观察到 Au 纳米颗粒和 InSb 纳米线之间的化学键形成的证据, 表明 Au 纳米颗粒与 InSb 纳米线并未发生化学反应, 说明这种材料具有出色的化学稳定性。

3.3.2 光电性能测试对比

总的来说,纳米线和纳米棒等的一维结构有利于光的收集,因为在特定方向上存在光捕获效应,使它们成为光电子器件的有效活性组件。此外,单层石墨烯具有高电导率,有助于分离光生载流子,降低载流子复合的概率,并能有效地收集载流子并产生大的光电流^[142]。基于上述概念和研究,制备了石墨烯/Au NPs@InSb NWs 结构用于构建光电探测器,评估其在可见光至近红外光范围内的光响应能力。为了直观展示器件的结构,我们在图 3-9 中展示了一个代表性的光电探测器器件的实拍照片。为了比较纳米结构的光响应行为,还制备了一个类似的单独 InSb 纳米线器件作为参考。典型的器件架构原理如图 3-8a 的插图所示。经过超声分散处理后,制备的产品通过旋涂均匀地铺在硅衬底表面。同时,单层石墨烯被转移到硅衬底表面,并作为透明电极,用来增强可见光和近红外光的吸收^[142]。

图 3-8b 中展示了在光强为 36 mW cm^{-2} 、波长从 405 nm 到 1310 nm 范围内照射下的 Au NPs@InSb NWs 光电探测器的 I-V 特性曲线。曲线呈现出稳定的线性关系,表明该器件呈现欧姆行为。单独 InSb 纳米线的光响应行为表现为暴露在光下(可见光至近红外光,如图 3-10 所示)时电流仅略微增加。相反,复合材料表现出显著增强的光电流,并且它们具有广谱光响应能力。而这种光吸收的增加归因于 Au 纳米颗粒产生的表面等离子共振效应,在光照下产生比单独 InSb 纳米线更多的光生载流子。在室温下,以入射波长与光响应速率关系绘制的图 3-8c 中,相应的开关比为 $(I_{on} - I_{off})/I_{off}$ 。Au/InSb 纳米线光电探测器在 36 mW cm^{-2} 光强和 0 偏压下显示出从 405 nm 到 1550 nm 的正光响应。开关比范围从 62 到 285,其中在 980 nm 照射下达到最大值 285。

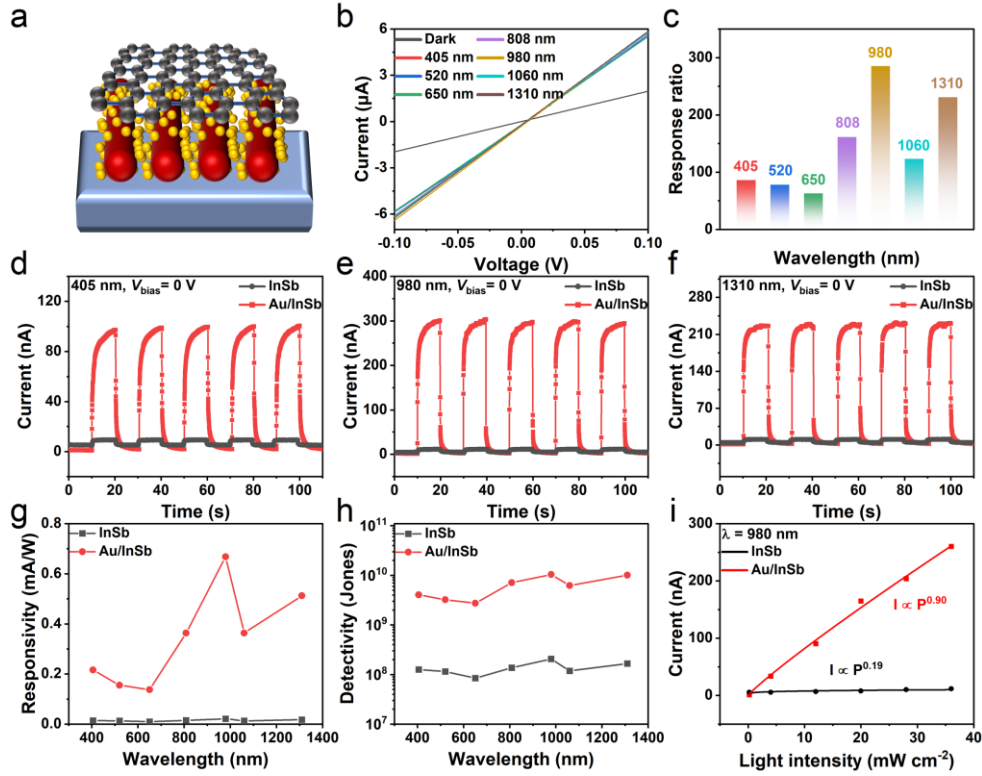


图 3-8 (a) Au NPs/InSb NWs 光电探测器示意图。(b) Au NPs@InSb NWs 光电探测器在暗光条件下的 I-V 曲线。(c) 响应比作为从紫外到近红外区域波长的函数，光强密度为 36 mW cm^{-2} 。(d-f) InSb NWs 和 Au NPs@InSb NWs 光电探测器分别在 450、980 和 1310 nm 入射波长下、光强为 36 mW cm^{-2} 的 I-T 曲线。采用单一 InSb NWs 和 Au NPs@InSb NWs 光电探测器 (g) 响应度、(h) 探测率和 (i) 拟合曲线的光学性质比较图，分析了 980 nm 光照下光电流与光强的关系。(c-i) 的测试在 0 V 偏置下

Fig. 3-8 (a) Schematic of the Au NPs/InSb NWs photodetector. (b) I-V curves of Au NPs@InSb NWs photodetectors under dark and light condition. (c) Response ratio as a function of wavelength from UV to near-infrared region with the optical intensity of 36 mW cm^{-2} . (d-f) I-t curves of InSb NWs and Au NPs@InSb NWs photodetectors under the incident radiation of 450, 980, and 1310 nm with optical intensity of 36 mW cm^{-2} respectively. Comparative optical properties plots between bare InSb NWs and Au NPs@InSb NWs photodetectors for (g) responsivity, (h) detectivity, and (i) fitting curves were employed to analyze the relationships between the photocurrent and light intensity under 980 nm illumination. The tests of (c-i) were under 0 V bias

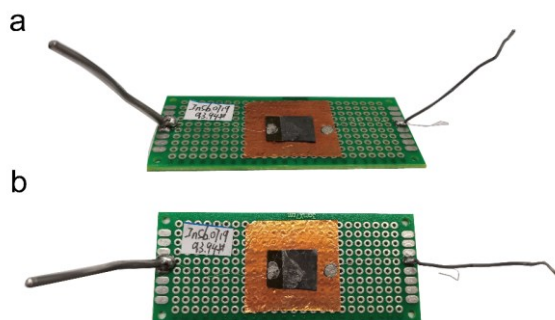


图 3-9 (a) 垂直视图和 (b) 俯视图的制备光电探测器照片

Fig. 3-9 Photographs of as-prepared photodetector from the (a) vertical view, and (b) top view

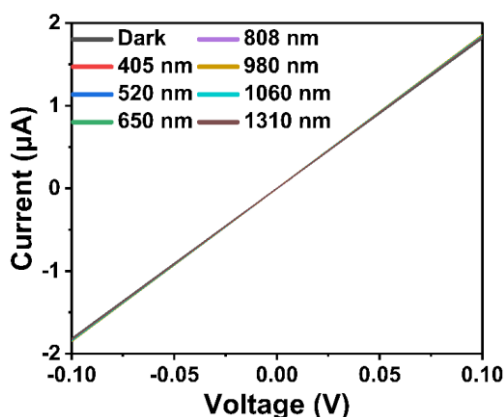


图 3-10 单独 InSb NWs 光电探测器在黑暗和光照条件下的 IV 曲线

Fig. 3-10 IV curves of the pristine InSb NWs photodetector under dark and light conditions

此外, Au NPs@InSb NWs 光电探测器在受到 405 nm 和 1310 nm 激发下表现出增强的光电流响应。这一观察结果突显了 Au NPs@InSb NWs 在宽带光检测应用中的潜力。进一步对光探测器的性能进行评估, 计算了其包括响应度 (R) 和探测度 (D^*) 在内的性能指标。响应度指的是单位激光入射功率产生的光电流, 可使用以下公式计算^[143]: $R = (I_{photo} - I_{dark}) / (PA)$, 其中 I_{photo} 和 I_{dark} 分别表示光照电流和暗电流, P 表示入射光强度, A 表示光探测器的有效面积 (0.01256 cm^2)。单纯 InSb NWs 和 Au NPs@InSb NWs 光电探测器的波长相关响应度数值如图 3-8g 所示。分析发现, 由 Au 纳米颗粒诱导的局域表面等离子体激发共振效应显著增强了响应度, 在广泛的光谱范围内超过裸露 InSb NWs 的 30 倍以上。两种光电探测器均在近红外区域表现出最大的响应度, Au NPs@InSb NWs 器件在 980 nm 下具有高达 0.67 mAW^{-1} 的响应度, 而裸露 InSb NWs 的响应度为 0.021 mAW^{-1} 。同时, 含 Au 纳米颗粒的器件在 405 nm (0.22 mAW^{-1}) 和 1310 nm (1.88 mAW^{-1}) 照

射下仍呈现出较高的响应度。比探测率 (specific detectivity, D^*) 是评估光电探测器性能的另一个指标。它衡量了在噪声存在的情况下检测弱信号的能力, 可以通过以下公式计算: $D^* = (R\sqrt{A}) / ((2qI_{dark})^{1/2})$ 。其中 e 代表电子电荷常数。单独 InSb 纳米线和 Au NPs@InSb NWs 器件的探测度与波长的关系记录在图 3-8h 中。在 980 nm 照射下, Au NPs@InSb NWs 器件的估计探测度高达约 10^{10} Jones, 显著高于裸露 InSb 纳米线光电探测器的探测度, 约为 2.07×10^8 Jones。Au NPs@InSb NWs 器件探测度的显著增加表明 Au 纳米颗粒的存在促进了在噪声环境中检测和测量弱信号的能力, 而无需任何电源供应。在 405 nm 和 1550 nm 光激发下, Au NPs@InSb NWs 器件的探测度分别计算为 4.02×10^9 Jones 和 1.01×10^{10} Jones, 在可见光到近红外光检测范围内具有竞争力。通过对比发现该器件较低响应度和探测度, 这是由于缺乏外部电场驱动激子解离造成的^[144]。然而, 自供电探测器可以仅通过内建电场分离激子仍确保了器件检测光辐射的能力。此外, 图 3-8i 显示了光电流与光强度的关系, 拟合曲线得到对于功率的 $I \propto P^\theta$ 的幂律关系, 单独 InSb 纳米线和 Au NPs@InSb NWs 器件分别获得了 θ 值为 0.19 和 0.90。Au 纳米颗粒加载器件的 0.90 值更接近理想光电探测器 ($\theta=1$)。该定律的 θ 值是由于光电探测器中电子-空穴产生、捕获和复合活动的复杂过程。

3.3.3 噪声密度及超快性能测试

通过测量十分钟的暗电流并进行快速傅里叶变换得出 (详见图 3-11a) 在 1 Hz 带宽下计算的噪声谱密度为 $2.5 \times 10^{-15} \text{ AHz}^{-1/2}$ 。低噪声谱密度是光探测器的关键参数, 是高灵敏度、高分辨率和低信噪比的前提^[146]。响应速度也是光探测器的一个极其重要的性能指标, 它代表了光探测器将光信号转换为电信号的能力。图 3-11b 记录了对脉冲光的瞬态光响应, 频率范围从 1 Hz 到 30 kHz。根据 $(V_{max} - V_{min})/V_{max}$ 与时间曲线, -3 dB 带宽计算近似为 10 kHz, 当响应降至最大值的 70.7% 时, 表明制备的 Au/InSb 纳米线器件可以在广泛的切换频率范围内有效运行。图 11c 和 11d 展示了大约在 10 kHz 的典型光响应以及放大的单个周期, 从中可以估计响应时间(τ_r)和恢复时间(τ_f)分别为 20.4 和 41.5 μs 。显然, 该复合材料类型的光探测器的快速响应速度可以追踪快速变化的光信号。

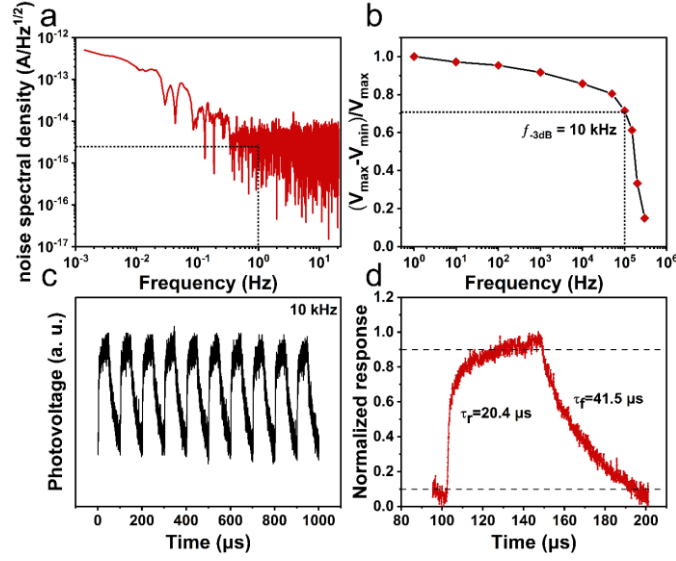


图 3-11 展示了(a) 基于暗电流傅里叶变换的噪声谱密度。(b) $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ 值随脉冲频率变化的情况。(c) 针对 10 kHz 频率的归一化光学响应特性。(d) 用于估计响应 (τ_r/τ_f) 时间的单个放大光响应

Fig. 3-11 (a) The noise spectral density based on the Fourier transform of the dark current. (b) $(V_{\max} - V_{\min})/V_{\max}$ values versus varying pulsing frequencies. (c) Normalized optical response characteristics for a frequency of 10 kHz. (d) An enlarged single photoresponse for estimating the response (τ_r/τ_f) timing

3.3.4 光电性能增强机制分析

基于入射光子与局域表面等离子激元共振 Au 纳米颗粒之间的相互作用和能带理论，可以用来分析 Au 纳米颗粒对基于 InSb 纳米线的光电探测器光电流增强的潜在机制。首先，通过 FDTD 模拟方法验证了 Au 纳米颗粒和 InSb 纳米线之间的电磁相互作用。通过 FDTD 模拟得到的不同波长的 405 nm 到 1310 nm 照射下的电磁场的空间分布如图 3-12a-d 所示，蓝色到红色表示电磁场从弱到强。观察到在 InSb 纳米线附近存在明显的电磁场增强，表明 Au 纳米颗粒的局域表面等离子激元共振。模拟的光谱清楚地展示了不同波长辐射下的电磁场增强程度的变化。与先前的光电性能测试结果不同，在 1310 nm 处产生了最强的电磁场，这是因为 InSb 在红外区域具有良好激子跃迁。这也与得到的 D^* 值^[147]的趋势相对应。为了更好地展示这一现象的原因，绘制了如图 3-12e 示意图用来描述 Au/InSb

光电探测器与 Au 纳米颗粒光电流增强相关的可能机制。尽管 InSb 的费米能级 (E_f) (2.52 eV) ^[105]和 Au 纳米颗粒的功函数 (W_F) (5.10–5.47 eV) ^[148]之间存在巨大的能隙,但当光被打开时,载流子的扩散使得接触表面两侧的费米能级达到平衡态。接触后,内建电场使半导体中的能带弯曲^[149]。在 980 nm 光照射下,Au 纳米颗粒中激发的表面等离子激元效应可以通过产生比费米能级附近的载流子能量更大的电子-空穴对并伴随着能量衰减^[148,150]。前文描述的单独 InSb 纳米线和 Au/InSb 器件的 I-T 迅速增加,然后在光照下保持相对稳定。这一现象表明,响应主要由超快热电子注入而不是光热效应和局域电场增强所主导。同时,N 型 InSb NWs 中的光生载流子产生了较小的光电流^[151]。因此,由于在 Au 纳米颗粒附近存在一系列振荡,使 Au 纳米颗粒上的电磁场增强,并且来自 Au 纳米颗粒的光生热电子自发地积聚在 InSb 纳米线的导带中,从而大大增强了 Au/InSb 器件的整体光电流。

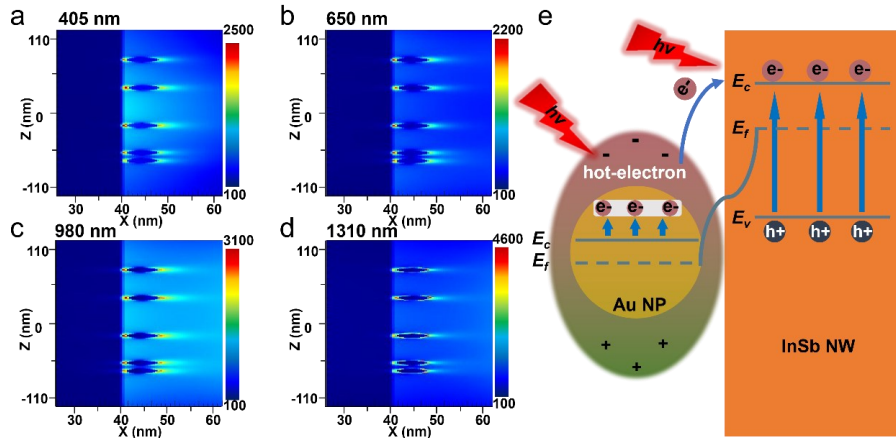


图 3-12 (a-d) 405 至 1310 nm 范围内 Au/InSb 电磁场的 FDTD 模拟。(e) Au/InSb 光电探测器能带图示意图及 980 nm 激发光照下的电荷转移机理

Fig. 3-12 (a-d) FDTD simulation of electromagnetic field of Au/InSb ranging 405 to 1310 nm.

(e) Schematic of the energy band diagrams of the Au/InSb NWs photodetector and the charge transfer mechanism under exciting illumination of 980 nm

3.4 本章小结

总的来说,我们成功地将液相合成的载有 Au 纳米颗粒的 InSb 纳米线整合到一种宽带自驱动光电探测器中。局域表面等离子激元和热电子发光效应的存在极

大地改善了光电探测器在可见光到近红外区域的性能。与单独的 InSb 纳米线光电探测器相比，Au NPs@InSb NWs 器件在 36 mW cm^{-2} 的可见光到近红外照射下的开关比率显著提高，而且无需任何电源供应。 R 值和 D^* 值的最大值达到了 0.68 mA W^{-1} 和 $1.03 \times 10^{10} \text{ Jones}$ ，此外，该器件展现出灵敏的上升时间和下降时间分别为 20.4 和 41.5 μs 。有限时域差分模拟被应用于分析 Au NPs@InSb NWs 上的电磁场的空间分布。Au 纳米颗粒的局域表面等离子共振和热电子的传递解释了增强现象。我们认为这项研究有望作为利用各种具有局域表面等离子共振纳米材料系统开发高性能光电探测器的基础构建。

第 4 章 结论与展望

4.1 结论

由于锑基半导体纳米材料具有窄带隙,高载流子迁移率以及高载流子浓度等特点,致使他们成为光电子学以及纳米电子学领域的研究热点。 InSb 在所有的体积半导体纳米材料中具有最窄的带隙与最高的载流子迁移率,同时还兼具无毒环保等优点。基于此,本文针对 InSb 纳米材料展开了研究,并主要在光电探测领域进行了应用及性能测试,主要的研究成果和不足如下:

(1) 首先在一种液相合成的环境下,以一种低温,无毒,绿色的方式将市售易得的铟源 $\text{In}(\text{acac})_3$ 和锑源 $\text{Sb}(\text{Ph})_3$ 通过一锅法成功制备了一维的 InSb 纳米线材料。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、高分辨率透射电镜 (HRTEM)、能量色散 X 射线能谱仪 (EDS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 以及紫外光电子能谱等分析表征手段对制备的一维 InSb 纳米线进行形貌、物相以及结构等方面的表征与分析。根据其优异的光电子学特性,将制备的 InSb 纳米线集成到一个光电探测器件中去,并对其进行了相关的光电性能研究。结果表明通过在空气中进行简单的煅烧处理 ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 小时),发现了 InSb 纳米线的光电探测器从正光电导到负光电导的开关行为。表征结果发现经过煅烧处理后的 InSb 纳米线表面生长出厚的氧化壳和 In_2O_3 纳米颗粒,相比原始的 InSb 纳米线,这些组分充当表面陷阱态和散射中心的作用,降低了自由载流子的密度和迁移率。利用 UPS 研究了 InSb 纳米线的表面态和表面能带弯曲之间的关系。证明了煅烧处理能够诱导较高的表面能带弯曲,这是由于光生热电子的严重耗尽,从而在无光激发下降低了光电导率。此外,由于 InSb 的固有特性,制备的光电探测器在可见光到近红外光谱范围内实现了超快的光响应速度和优异的稳定性,并且可以在无外加任何电源的情况下工作。

(2) 为了进一步增强 InSb 纳米线的光电性能,提出了一种利用 Au 纳米颗粒引起的局域表面等离子体共振效应来增强 InSb 纳米线光电性能的策略。利用溶液-液体-固体 (SLS) 模型合成了 Au 纳米颗粒,并通过超声法将其装饰到 InSb 纳米线上,并通过 SEM、XRD、XPS、TEM 和 HRTEM 等表征手段确认了产品

的物相和结构。Au NPs@InSb NWs 光电探测器在 36 mW cm^{-2} 的可见光到近红外照射下的开关比率显著提高，而且无需任何电源供应。响应度和比探测率的最大值达到了 0.68 mA W^{-1} 和 $1.03 \times 10^{10} \text{ Jones}$ ，器件的上升时间和下降时间分别为 20.4 和 $41.5 \mu\text{s}$ 。有限时域差分模拟被应用于分析 Au NPs@InSb NWs 上的电磁场的空间分布，证明是 Au 纳米颗粒的局域表面等离子体激元共振和热电子的传递导致了光电流增强。

4.2 展望

本论文在锑基半导体纳米材料及其光电性能领域研究上取得了上述的研究成果，但仍然存在一些亟待解决的问题，需要进一步的研究与探索。

(1) 通过对液相合成的 InSb 纳米线物相以及结构进行分析的时候，发现 InSb 纳米线表面总是会有因为氧化产生的氧化层，这个氧化层对 InSb 纳米线的光电性能产生了一定的影响，如何去消除氧化层的存在或者消除其产生的负面影响并且能够保持 InSb 纳米线独特的一维结构需要得到进一步的研究。

(2) 根据以往科研工作者的工作，InSb 这种半导体材料在中红外区域也将会有明显的光吸收与光电响应，但是由于实验室条件的限制无法做到更深波段的性能测试，因此这种我们的 InSb 纳米线在中红外区域有潜在的研究价值。

(3) 在我们合成 InSb 纳米线的过程中，使用的溶剂环境包含油胺，十八烯以及三正辛基磷等有机配体，在合成过程中不可避免地会附着在制备的 InSb 纳米线上，这无疑大大阻碍了光能的吸收以及电信号的传递。目前由于液相制备的 InSb 纳米线环境极其地苛刻，无法轻易改进合成路线，而配体交换法是一种简易的后处理法用来移除表面不需要的长链配体。因此开发一种有效的配体交换溶液对 InSb 纳米线性能的提升也是机器有效提升其光电性能的方法。

(4) 一维的 InSb 纳米线由于高的比表面积、量子限域效应以及量子尺寸效应的存在衍生出更多的优势，例如高灵敏度、快速响应速度、低功耗和多功能集成等。因此，将单根 InSb 纳米线集成到一个光电探测器中能够最大限度的得到一维 InSb 纳米线光电子学方面的性能优势，这种高度集成的器件需要更加专业的设备才能完成。

参考文献

- [1] Yacobi B G. Semiconductor materials: an introduction to basic principles [M]. Springer Science & Business Media, 2003.
- [2] Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure [J]. Acta Mater., 2000, 48(1): 1–29.
- [3] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. Nat. Mater., 2005, 4(5): 366–377.
- [4] Terna A D, Elemike E E, Mbonu J I, et al. The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications [J]. Mater. Sci. Eng., B, 2021, 272: 115363.
- [5] Ozin G A. Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions [J]. Adv. Mater., 1992, 4(10): 612–649.
- [6] Thiaville A, Miltat J. Small is beautiful [J]. Science, 1999, 284(5422): 1939–1940.
- [7] Kulkarni M B, Enaganti P K, Amreen K, Goel S. Integrated Temperature Controlling Platform to Synthesize ZnO Nanoparticles and its Deposition on Al-Foil for Biosensing [J]. IEEE Sens. J., 2021, 21(7): 9538–9545.
- [8] Aldalbahi A, Rivera M, Rahaman M, et al. High-Performance and Self-Powered Deep UV Photodetectors Based on High Quality 2D Boron Nitride Nanosheets [J]. Nanomaterials, 2017, 7(12): 454.
- [9] Jeong G, Kim Y-U, Kim H, et al. Prospective materials and applications for Li secondary batteries [J]. Energy Environ. Sci., 2011, 4(6): 1986–2002.
- [10] Lewis E N, Treado P J, Reeder R C, et al. Fourier transform spectroscopic imaging using an infrared focal-plane array detector [J]. Anal. Chem., 1995, 67(19): 3377–3381.
- [11] Yu X C, Yu P, Wu D, et al. Atomically thin noble metal dichalcogenide: a broadband mid-infrared semiconductor [J]. Nat. Commun., 2018, 9(1): 1545.
- [12] Zhang X, Ang Y S, Ye Z, et al. Three-terminal heterojunction bipolar transistor solar cells with non-ideal effects: Efficiency limit and parametric optimum

- selection [J]. *Energy Convers. Manage.*, 2019, 188: 112–119.
- [13] Tong J K, Hsu W C, Huang Y, et al. Thin-film 'Thermal Well' Emitters and Absorbers for High-Efficiency Thermophotovoltaics [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1): 10661.
- [14] Lucchesi C, Cakiroglu D, Perez J P, et al. Near-Field Thermophotovoltaic Conversion with High Electrical Power Density and Cell Efficiency above 14% [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(11): 4524–4529.
- [15] Rogalski A, Martyniuk P, Kopytko M. InAs/GaSb type-II superlattice infrared detectors: Future prospect [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2017, 4(3): 031304.
- [16] Head J F, Wang F, Lipari C A, Elliott R L. The important role of infrared imaging in breast cancer [J]. *IEEE Eng. Med. Biol. Mag.*, 2000, 19(3): 52–57.
- [17] Chopra N, Gavalas V G, Bachas L G, et al. Functional one-dimensional nanomaterials: applications in nanoscale biosensors [J]. *Anal. Lett.*, 2007, 40(11): 2067–2096.
- [18] Yu B, Leung K M, Guo Q, et al. Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(11): 115603.
- [19] Chan W C, Nie S. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. *Science*, 1998, 281(5385): 2016–2018.
- [20] Joshi R K, Schneider J J. Assembly of one dimensional inorganic nanostructures into functional 2D and 3D architectures. Synthesis, arrangement and functionality [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(15): 5285–5312.
- [21] Wagner A R, Ellis W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4(5): 89–90.
- [22] Alfredo M M, Charles M L. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires [J]. *Science*, 1998, 279(5348): 208.
- [23] Yang Z-X, Wang F, Han N, et al. Crystalline GaSb nanowires synthesized on amorphous substrates: from the formation mechanism to p-channel transistor applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(21): 10946–10952.
- [24] Love J C, Wolfe D B, Haasch R, et al. Formation and structure of self-assembled monolayers of alkanethiolates on palladium [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003,

- 125(9): 2597–2609.
- [25] Yang Z-X, Liu L, Yip S, et al. Complementary Metal Oxide Semiconductor-Compatible, High-Mobility, $\langle 111 \rangle$ -Oriented GaSb Nanowires Enabled by Vapor-Solid-Solid Chemical Vapor Deposition [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4237–4246.
- [26] Qian Y, Yang Q. Straight indium antimonide nanowires with twinning superlattices via a solution route [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(12): 7183–7190.
- [27] Velický M, Toth P S. From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist's perspective [J]. *Appl. Mater. Today*, 2017, 8: 68–103.
- [28] Frantzeskakis E, Rödel T C, Fortuna F, Santander-Syro A F. 2D surprises at the surface of 3D materials: Confined electron systems in transition metal oxides [J]. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2017, 219: 16–28.
- [29] Castellanos-Gomez A. Why all the fuss about 2D semiconductors? [J]. *Nat. Photonics*, 2016, 10(4): 202–204.
- [30] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 2898–2926.
- [31] Tang Q, Zhou Z. Graphene-analogous low-dimensional materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2013, 58(8): 1244–1315.
- [32] Zhuikov S. Morphology and sensing characteristics of nanostructured RuO₂ electrodes for integrated water quality monitoring sensors [J]. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10(6): 839–843.
- [33] Pan D, Fan D, Kang N, et al. Free-standing two-dimensional single-crystalline InSb nanosheets [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(2): 834–841.
- [34] Zhang H, Wang X, Cai X, et al. Controlled Synthesis and Formation Mechanism of ZnSb Nanostructures [J]. *Mater. Sci.*, 2018, 8(3): 123-130.
- [35] Delorme O, Cerutti L, Luna E, et al. GaSbBi/GaSb quantum well laser diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 110(22): 222106.
- [36] Li L, Yang X, Gao J, et al. Highly efficient CdS quantum dot-sensitized solar cells based on a modified polysulfide electrolyte [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011,

- 133(22): 8458–8460.
- [37] Nozik A J, Beard M C, Luther J M, et al. Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(11): 6873–6890.
- [38] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies [J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, 30(1): 545–610.
- [39] Reiss H. The growth of uniform colloidal dispersions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1951, 19(4): 482–487.
- [40] Bahmani Jalali H, Sadeghi S, Sahin M, et al. Colloidal aluminum antimonide quantum dots [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(13): 4743–4747.
- [41] Crisp R W, Grimaldi G, De Trizio L, et al. Selective antimony reduction initiating the nucleation and growth of InSb quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(23): 11110–11116.
- [42] Muhammad, Choi D, Parmar D H, et al. Halide-Driven Synthetic Control of InSb Colloidal Quantum Dots Enables Short-Wave Infrared Photodetectors [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(46): 2306147.
- [43] Guin S N, Chatterjee A, Negi D S, et al. High thermoelectric performance in tellurium free p-type AgSbSe [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6(9): 2603–2608.
- [44] Kleinke H. New bulk materials for thermoelectric power generation: clathrates and complex antimonides [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22(3): 604–611.
- [45] Ahmed A, Han S. Effect of heating cycle on cobalt-antimonide-based thin films for high-temperature thermoelectric energy conversion applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 790: 577–586.
- [46] Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1(4): 1–16.
- [47] Risacher F, Fritz B. Origin of salts and brine evolution of Bolivian and Chilean salars [J]. *Aquat. Geochem.*, 2009, 15(1): 123–157.
- [48] Yaksic A, Tilton J E. Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium [J]. *Resour. Policy*, 2009, 34(4): 185–

- 194.
- [49] Farbod B, Cui K, Kalisvaart W P, et al. Anodes for Sodium Ion Batteries Based on Tin-Germanium-Antimony Alloys [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4415–4429.
- [50] Luo W, Zhang P F, Wang X P, et al. Antimony nanoparticles anchored in three-dimensional carbon network as promising sodium-ion battery anode [J]. *J. Power Sources*, 2016, 304: 340–345.
- [51] Yang J, Wachtler M, Winter M, Besenhard J O. Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb powders as lithium storage materials for Lithium-ion batteries [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999, 2(4): 161.
- [52] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, Yamamoto O. Ultrafine Sn and SnSb0. 14 powders for lithium storage matrices in lithium-ion batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(11): 4009.
- [53] Li H, Shi L, Lu W, et al. Studies on capacity loss and capacity fading of nanosized SnSb alloy anode for Li-ion batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(8): A915.
- [54] Yu J G, Dong L P, Peng B, et al. Self-powered photodetectors based on β -Ga₂O₃/4H-SiC heterojunction with ultrahigh current on/off ratio and fast response [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 821: 153532.
- [55] Li S, Guo D, Li P, et al. Ultrasensitive, superhigh signal-to-noise ratio, self-powered solar-blind photodetector based on n-Ga₂O₃/p-CuSCN core-shell microwire heterojunction [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(38): 35105–35114.
- [56] Wu D, Guo J, Wang C, et al. Ultrabroadband and high-detectivity photodetector based on WS₂/Ge heterojunction through defect engineering and interface passivation [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 10119–10129.
- [57] Cao F, Pan Z, Ji X. An approach for fabrication of micrometer linear ZnO/Ti₃C₂Tx UV photodetector with high responsivity and EQE [J]. *J. Appl. Phys.*, 2021, 129(20): 204503.
- [58] Zheng M, Gui P, Wang X, et al. ZnO ultraviolet photodetectors with an extremely high detectivity and short response time [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019,

- 481: 437–442.
- [59] Arora H, Dong R, Venanzi T, et al. Demonstration of a broadband photodetector based on a two-dimensional metal-organic framework [J]. *Adv. Mater.s*, 2020, 32(9): 1907063.
- [60] Koepfli S M, Baumann M, Koyaz Y, et al. Metamaterial graphene photodetector with bandwidth exceeding 500 gigahertz [J]. *Science*, 2023, 380(6650): 1169–1174.
- [61] Yan T, Liu X, Zhang X, et al. Large-Area 2D Perovskite Oxides/Organic Heterojunction Enables Highly-Sensitive Self-Powered Photodetector for Ultraviolet Light Communication [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 34(10): 2311042.
- [62] Sa Z, Liu F, Zhuang X, et al. Toward High Bias-Stress Stability P-Type GaSb Nanowire Field-Effect-Transistor for Gate-Controlled Near-Infrared Photodetection and Photocommunication [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(38): 2304064.
- [63] Wu D, Guo C, Zeng L, et al. Phase-controlled van der Waals growth of wafer-scale 2D MoTe₂ layers for integrated high-sensitivity broadband infrared photodetection [J]. *Light Sci. Appl.*, 2023, 12(1): 5.
- [64] Hu S, Bao P, Cao Y, et al. Giant lateral photovoltaic effect in Ag/porous silicon/Si structure for high-performance near-infrared detection [J]. *Nano Energy*, 2024, 120: 109167.
- [65] Wen X, Lu Z, Li B, et al. Free-standing [001]-oriented one-dimensional crystal-structured antimony selenide films for self-powered flexible near-infrared photodetectors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 462: 142026.
- [66] Cheng W, Wu S, Lu J, et al. Self-Powered Wide-Narrow Bandgap-Laminated Perovskite Photodetector with Bipolar Photoresponse for Secure Optical Communication [J]. *Adv. Mater.s*, 2024, 36(5): 2307534.
- [67] Shuang Z, Zhou H, Wu D, et al. Low-temperature process for self-powered lead-free Cs₂AgBiBr₆ perovskite photodetector with high detectivity [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 433: 134544.

- [68] Wu C-Y, Le Y-X, Liang L-Y, et al. Non-ultrawide bandgap CsPbBr₃ nanosheet for sensitive deep ultraviolet photodetection [J]. *J Mater. Sci. Technol.*, 2023, 159: 251–257.
- [69] Lu Z, Xu Y, Yu Y, et al. Ultrahigh speed and broadband few-layer MoTe₂/Si 2D-3D heterojunction-based photodiodes fabricated by pulsed laser deposition [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(9): 1907951.
- [70] Xu C H, Luo S H, Wang Y, et al. Bias-selectable Si nanowires/PbS nanocrystalline film n–n heterojunction for NIR/SWIR dual-band photodetection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(28): 2214996.
- [71] Zhao Y, Jiang D, Zhao M. A spectrally selective self-powered photodetector utilizing a ZnO/Cu₂O heterojunction [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, 636: 157800.
- [72] Ma S, Li G, Li Z, et al. Negative Photoconductivity of Fe₃GeTe₂ Crystal with Native Heterostructure for Ultraviolet to Terahertz Ultra-Broadband Photodetection [J]. *Adv. Mater.*, 2024: 2305709.
- [73] Alexander-Webber J A, Groschner C K, Sagade A A, et al. Engineering the photoresponse of InAs nanowires [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(50): 43993–44000.
- [74] Wang R, Wang J L, Liu T, et al. Controllable inverse photoconductance in semiconducting nanowire films [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(36): 2204698.
- [75] Song J, Liu C K, Piradi V, et al. Large-Area Fabrication of Hexaazatrinaphthylene-Based 2D Metal-Organic Framework Films for Flexible Photodetectors and Optoelectronic Synapses [J]. *Adv. Sci.*, 2024, 11(13): 2305551.
- [76] Yang M, Wang J, Zhao Y, et al. Three-dimensional topological insulator Bi₂Te₃/organic thin film heterojunction photodetector with fast and wideband response from 450 to 3500 nanometers [J]. *ACS Nano*, 2018, 13(1): 755–763.
- [77] Tailor N K, Aranda C A, Saliba M, Satapathi S. Negative photoconductivity: bizarre physics in semiconductors [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2022, 4(11): 2298–2320.
- [78] Kim G, Kim I G, Baek J H, Kwon O K. Enhanced frequency response associated

- with negative photoconductance in an InGaAs/InAlAs avalanche photodetector [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(6): 1249–1251.
- [79] Ding L, Liu N, Li L, et al. Graphene-skeleton heat-coordinated and nanoamorphous-surface-state controlled pseudo-negative-photoconductivity of tiny SnO₂ nanoparticles [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(23): 3525–3532.
- [80] Jeong Y, Kim T, Cho H, et al. Negative Photoresponse Switching via Electron-Hole Recombination at The Type III Junction of MoTe₂ Channel/SnS₂ Top Layer [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(48): 2304599.
- [81] Furchi M M, Polyushkin D K, Pospischil A, Mueller T. Mechanisms of photoconductivity in atomically thin MoS₂ [J]. *Nano Lett*, 2014, 14(11): 6165–6170.
- [82] He Q, Chen G, Wang Y, et al. CsPbX₃-ITO (X= Cl, Br, I) Nano-Heterojunctions: Voltage Tuned Positive to Negative Photoresponse [J]. *Small*, 2021, 17(28): 2101403.
- [83] Kim B H, Kwon S H, Gu H H, Yoon Y J. Negative photoconductivity of WS₂ nanosheets decorated with Au nanoparticles via electron-beam irradiation [J]. *Physica E*, 2019, 106: 45–49.
- [84] Lv Y, Chen F, Zhang Z, et al. Ag nanowires assisted CH₃NH₃PbBr₃-ZnO heterostructure with fast negative photoconductive response [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 121(6): 061902.
- [85] Zhu J, Wang H, Ma L, Zou G. Observation of ambipolar photoresponse from 2D MoS₂/MXene heterostructure [J]. *Nano Res.*, 2021, 14(10): 3416–3422.
- [86] Zhang H, Li H, Wang F, et al. PtSe₂ field-effect phototransistor with positive and negative photoconductivity [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2022, 4(11): 5177–5183.
- [87] Chen J, Xu J, Shi S, et al. Novel Self-Powered Photodetector with Binary Photoswitching Based on SnS_x/TiO₂ Heterojunctions [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(20): 23145–23154.
- [88] Yang W S, Park B-W, Jung E H, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells [J]. *Science*, 2017,

- 356(6345): 1376–1379.
- [89] Ghosh S, Varghese A, Jawa H, et al. Polarity-tunable photocurrent through band alignment engineering in a high-speed WSe₂/SnSe₂ diode with large negative responsivity [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4578–4587.
- [90] Miao J, Song B, Li Q, et al. Photothermal effect induced negative photoconductivity and high responsivity in flexible black phosphorus transistors [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 6048–6056.
- [91] Grillo A, Faella E, Pelella A, et al. Coexistence of negative and positive photoconductivity in few-layer PtSe₂ field-effect transistors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(43): 2105722.
- [92] Yang Y, Peng X, Kim H-S, et al. Hot carrier trapping induced negative photoconductance in InAs nanowires toward novel nonvolatile memory [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(9): 5875–5882.
- [93] Han Y, Fu M, Tang Z, et al. Switching from negative to positive photoconductivity toward intrinsic photoelectric response in InAs nanowire [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(3): 2867–2874.
- [94] Han Y, Zheng X, Fu M, et al. Negative photoconductivity of InAs nanowires [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(2): 818–826.
- [95] Zhang N, Lin Z, Wang Z, et al. Under-Seawater Immersion β -Ga₂O₃ Solar-Blind Ultraviolet Imaging Photodetector with High Photo-to-Dark Current Ratio and Fast Response [J]. *ACS Nano*, 2023, 18(1): 652–661.
- [96] Das S, Pal S, Larsson K, et al. Hydrothermally grown SnS₂/Si nanowire core-shell heterostructure photodetector with excellent optoelectronic performances [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, 624: 157094.
- [97] Zhang K, Wang Y, Wang H, et al. Sulfur-passivated InSb nanowires for infrared photodetectors [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6(8): 6810–6819.
- [98] Pendharkar M, Zhang B, Wu H, et al. Parity-preserving and magnetic field-resilient superconductivity in InSb nanowires with Sn shells [J]. *Science*, 2021, 372(6541): 508–511.
- [99] Plissard S R, Slapak D R, Verheijen M A, et al. From InSb nanowires to

- nanocubes: looking for the sweet spot [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(4): 1794–1798.
- [100] Badawy G, Zhang B, Rauch T, et al. Electronic structure and epitaxy of CdTe shells on InSb nanowires [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(12): 2105722.
- [101] Li H, Alradhi H, Jin Z, et al. Novel type-II InAs/AlSb core-shell nanowires and their enhanced negative photocurrent for efficient photodetection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(8): 1705382.
- [102] Webb J L, Knutsson J, Hjort M, et al. Electrical and surface properties of InAs/InSb nanowires cleaned by atomic hydrogen [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(8): 4865–4875.
- [103] Yang L, Hong Y, Liu E, et al. Significant enhancement of photocatalytic H₂ production simultaneous with dye degradation over Ni₂P modified In₂O₃ nanocomposites [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, 263: 118366.
- [104] Mohammad I, Blondeau L, Foy E, et al. Nanostructured intermetallic InSb as a high-capacity and high-performance negative electrode for sodium-ion batteries [J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2021, 5(15): 3825–3835.
- [105] Xu R, Xu K, Sun Y, et al. Surface band bending caused by native oxides on solution-processed twinned InSb nanowires with p-type conductivity [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(45): 18473–18480.
- [106] Liu W, Chang A Y, Schaller R D, Talapin D V. Colloidal insb nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(50): 20258–20261.
- [107] Zhao Y, Candebat D, Delker C, et al. Understanding the impact of Schottky barriers on the performance of narrow bandgap nanowire field effect transistors [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(10): 5331–5336.
- [108] Han N, Wang F, Hou J J, et al. Controllable p-n switching behaviors of GaAs nanowires via an interface effect [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4428–4433.
- [109] Zhang Z, Yates Jr J T. Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces [J]. *Chem. Rev.*, 2012, 112(10): 5520–5551.
- [110] John J W, Dhyani V, Georgiev Y M, et al. Ultrahigh negative infrared photoconductance in highly As-doped germanium nanowires induced by hot

- p>electron trapping [J].ACS Appl. Electron. Mater., 2020, 2(7): 1934–1942.
- [111] Chen C-Y, Retamal J R D, Wu I-W, et al. Probing surface band bending of surface-engineered metal oxide nanowires [J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 9366–9372.
- [112] Tsivion D, Schwartzman M, Popovitz-Biro R, et al. Guided Growth of Millimeter-Long Horizontal Nanowires with Controlled Orientations [J]. Science, 2011, 333(6045): 1003–1007.
- [113] Chou Y C, Hillerich K, Tersoff J, et al. Atomic-Scale Variability and Control of III-V Nanowire Growth Kinetics [J]. Science, 2014, 343(6168): 281–284.
- [114] Jacobsson D, Panciera F, Tersoff J, et al. Interface dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires [J]. Nature, 2016, 531(7594): 317–322.
- [115] Tomioka K, Yoshimura M, Fukui T. A III-V nanowire channel on silicon for high-performance vertical transistors [J]. Nature, 2012, 488(7410): 189–192.
- [116] Elalaily T, Berke M, Kedves M, et al. Signatures of Gate-Driven Out-of-Equilibrium Superconductivity in Ta/InAs Nanowires [J]. ACS Nano, 2023, 17(6): 5528–5535.
- [117] Svensson J, Olausson P, Menon H, et al. Three-Dimensional Integration of InAs Nanowires by Template-Assisted Selective Epitaxy on Tungsten [J]. Nano Lett., 2023, 23(11): 4756–4761.
- [118] Saerens G, Dursap T, Hesner I, et al. Background-Free Near-Infrared Biphoton Emission from Single GaAs Nanowires [J]. Nano Lett., 2023, 23(8): 3245–3250.
- [119] Winge D O, Limpert S, Linke H, et al. Implementing an Insect Brain Computational Circuit Using III-V Nanowire Components in a Single Shared Waveguide Optical Network [J]. Acs Photonics, 2020, 7(10): 2787–2798.
- [120] Dong W J, Xiao Y, Yang K R, et al. Pt nanoclusters on GaN nanowires for solar-assisted seawater hydrogen evolution [J]. Nat. Commun., 2023, 14(1): 179.
- [121] Zhang Y, Wu J, Aagesen M, Liu H. III-V nanowires and nanowire optoelectronic devices [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2015, 48(46): 463001.
- [122] Vurgaftman I, Meyer J, Ram-Mohan L. Applied Physics Review [J]. J. Appl. Phys., 2001, 89: 5815.

- [123] Nilsson H A, Caroff P, Thelander C, et al. Giant, level-dependent g factors in InSb nanowire quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(9): 3151–3156.
- [124] Nilsson H, Karlström O, Larsson M, et al. Correlation-induced conductance suppression at level degeneracy in a quantum dot [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104(18): 186804.
- [125] Zhang K, Wang Y, Jin W, et al. High-quality InSb nanocrystals: synthesis and application in graphene-based near-infrared photodetectors [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(30): 25123–25127.
- [126] Badawy G, Gazibegovic S, Borsoi F, et al. High mobility stemless InSb nanowires [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(6): 3575–3582.
- [127] Tsuzuki H, Cesar D F, Rebello De Sousa Dias M, et al. Tailoring electronic transparency of twin-plane 1D superlattices [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5519–5525.
- [128] Barrigón E, Heurlin M, Bi Z, et al. Synthesis and applications of III-V nanowires [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(15): 9170–9220.
- [129] Manjavacas A, Liu J G, Kulkarni V, Nordlander P. Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 7630–7638.
- [130] Wang L, Zhang Y, Wang B, et al. Hysteresis behavior and photoresponse enhancement in Au nanoparticle-decorated Ge photodetectors [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2021, 68(11): 5623–5628.
- [131] Sun Q, Zhang Q, Zhou N, et al. FDTD simulation of Ag-decorated ZnO nanorods for optimization of 3D SERS substrates [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 565: 150524.
- [132] Meng X, Wang J, Diao L, Li C. Construction of Multi-Mode Photoelectrochemical Immunoassays for Accurate Detection of Cancer Markers: Assisted with MOF-Confined Plasmonic Nanozyme [J]. *Anal. Chem.*, 2024, 96(3): 1336–1344.
- [133] Meng X, Hang T, Zhou H, et al. Fabrication and nano-engineering of non-/noble metal-coupled plasmonic heterostructures for ultrasensitive photoelectrochemical immunoassays [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2023, 1271: 341472.

- [134] Dai M, Chen H, Feng R, et al. A dual-band multilayer InSe self-powered photodetector with high performance induced by surface plasmon resonance and asymmetric Schottky junction [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8739–8747.
- [135] Shreteh K, Volokh M, Ezersky V, Mokari T. Chemoselective Insertion of a CdS Rod between Au/Metal-Oxide Heterodimers [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(12): 4701–4708.
- [136] Jeon S, Jia J, Ju J H, Lee S. Black phosphorus photodetector integrated with Au nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 115(18): 183102.
- [137] Amendola V, Pilot R, Frascioni M, et al. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, 29(20): 203002.
- [138] Gao Y, Nie W, Zhu Q, et al. The polarization effect in surface-plasmon-induced photocatalysis on Au/TiO₂ nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 132(41): 18375–18380.
- [139] Farsinezhad S, Banerjee S P, Bangalore Rajeeva B, et al. Reduced Ensemble Plasmon Line Widths and Enhanced Two-Photon Luminescence in Anodically Formed High Surface Area Au-TiO₂ 3D Nanocomposites [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(1): 740–749.
- [140] Tamang S, Kim K, Choi H, et al. Synthesis of colloidal InSb nanocrystals via in situ activation of InCl₃ [J]. *Dalton Trans.*, 2015, 44(38): 16923–16928.
- [141] Bodenes L, Darwiche A, Monconduit L, Martinez H. The Solid Electrolyte Interphase a key parameter of the high performance of Sb in sodium-ion batteries: Comparative X-ray Photoelectron Spectroscopy study of Sb/Na-ion and Sb/Li-ion batteries [J]. *J. Power Sources*, 2015, 273: 14–24.
- [142] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [143] You S, Zhang L, Yang Q. Unconventionally anisotropic growth of PbSe nanorods: Controllable fabrication under solution-solid-solid regime over Ag₂Se catalysis for broadband photodetection [J]. *Nano Res.*, 2021, 14(10): 3386–3394.
- [144] Hong Q, Cao Y, Xu J, et al. Self-powered ultrafast broadband photodetector

- p based on p-n heterojunctions of CuO/Si nanowire array [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6(23): 20887–20894.
- [145] Shimatani M, Fukushima S, Okuda S, Ogawa S. High-performance graphene/InSb heterojunction photodetectors for high-resolution mid-infrared image sensors [J]. Appl. Phys. Lett., 2020, 117(17): 173102.
- [146] Wu Z, Li N, Eedugurala N, et al. Noise and detectivity limits in organic shortwave infrared photodiodes with low disorder [J]. npj Flexible Electron., 2020, 4(1): 6.
- [147] Peng L, Wang Y, Ren Y, et al. InSb/InP Core-Shell Colloidal Quantum Dots for Sensitive and Fast Short-Wave Infrared Photodetectors [J]. ACS Nano, 2024, 18(6): 5113–5121.
- [148] Kunwar S, Pandit S, Jeong J-H, Lee J. Improved photoresponse of UV photodetectors by the incorporation of plasmonic nanoparticles on GaN through the resonant coupling of localized surface plasmon resonance [J]. Nano-Micro Lett., 2020, 12(1): 91.
- [149] Liao J-F, Cai Y-T, Li J-Y, et al. Plasmonic CsPbBr₃-Au nanocomposite for excitation wavelength dependent photocatalytic CO₂ reduction [J]. J. Energy Chem., 2021, 53: 309–315.
- [150] Kim M, Lin M, Son J, et al. Hot-electron-mediated photochemical reactions: principles, recent advances, and challenges [J]. Adv. Opt. Mater., 2017, 5(15): 1700004.
- [151] Wen L, Chen Y, Liu W, et al. Enhanced photoelectric and photothermal responses on silicon platform by plasmonic absorber and omni-schottky junction [J]. Laser Photonics Rev., 2017, 11(5): 1700059.

攻读学位期间发表的学术论文目录

1. **Rui Xu**, Kaijia Xu, Yingzhi Sun, Yan Wen, Lanjun Cheng, Feng-cui Shen and Yinyin Qian^{*}. Surface band bending caused by native oxides on solution-processed twinned InSb nanowires with p-type conductivity [J]. Nanoscale, 2023, 15: 18473–18480.
2. Yinyin Qian^{*}, **Rui Xu**. Utilizing VESTA Software in the Context of Material Chemistry: Analyzing Twin Crystal Nanostructures in Indium Antimonide [J]. (大学化学).
3. 专利：一种二碲化锑银纳米晶及其无膦液相合成方法和应用。专利号：202210933504.3 钱银银^{*}，李存鑫，戴聂聂，**许瑞**，孙英智。（实审）

致 谢

当我插入完最后一篇参考文献，键入正文最后一个字符，原以为会如释重负的我面对眼前的“致谢”二字，却沉默良久。万千的思绪瞬间将我包裹，因为我知道，即将写下的这段文字，它不仅记录我这硕士三年的经历，更是我即将逝去青春的悼词。

21 年 9 月，再次迈入安工程的大门。不同于其他人，安工程于我而言是故地重游。犹记彼时仍对硕士生活充满期待、对科研之路饱含热情，殊不知未来三年将要面对何种挑战。而今执笔于此，回首再望，三年时光不过一千多个日夜，弹指一挥间，物是人非事事休。望向窗外，月明星稀，清冷的月光洒在阳台上，俯视着操场以及食堂，目光所及之处皆是回忆，三千往事映入眼帘，不舍之情溢于纸上。

一朝沐春雨，一生念师恩。感谢我的导师钱银银副教授，在我人生道路的关键节点，承蒙不弃，拜读门下，实在是莫大幸运。是您带领我踏上了科研学习的道路，无数日夜的推心置腹也让我明白了科研的真正意义。学生愚笨，凡才浅识，您从不责备总是回以关心，给予我勇往直前的勇气。感谢您三年来对我的指导与关爱，让我至今回想起都倍感温暖。感谢李传平老师、傅应强老师、杨培俊老师在科研上指导与帮助。以及辅导员张帆老师与石志盛老师，研究生秘书张宗瑞老师在学习生活上的帮助，章兵书记，胡承功副书记在思想上的引导。感谢分析测试中心的尚吉花老师，梁丹丹老师，周鹏老师，朱章祥老师在表征分析上提供的帮助。

父母之爱子，则为之计深远。父母的爱是我面对生活最大的底气。我时常庆幸我有一个幸福的家庭，平凡有爱的家庭是我一生的财富。感谢父母这么多年不求回报地付出与给予，始终选择无条件地支持与宽容。在我得意时敲响不能骄傲自大的警钟，失意时及时给予我慰藉与鼓励，让我站在他们的肩膀上看到了更广阔的世界。深情不及久伴，友谊无需多言。感谢兄弟姐妹们的陪伴，让我的生活更加丰富多彩。感谢舅舅以及姥姥姥爷时常地挂念与鼓励，让我没有后顾之忧，能够安心地以学业为重。今后我也将加倍努力，成为你们稳固的依靠与港湾。

平生感知己，方寸岂悠悠。感谢我的朋友刘超凡，邵宇，严加品，阮仁浩，

你们的陪伴是我前进的助力。感谢课题组以及实验室的每一位小伙伴（李存鑫，杭天翔，周慧，朱亚婷，王凡，王佳茵，孟幸幸，王晶，杨震，王江花，陈鹏，孙英智等），我们一起度过了充实又美好的硕士科研生涯，使得枯燥的生活变得丰富多彩，感谢每一位参与过我实验的同学和朋友。

以梦为马，不负韶华。最后感谢求学路上每个阶段的自己。一路走来，我想对自己说一句辛苦了。我从来不曾优秀，但从来不曾放弃。虽然聚散离合是人生的常态，但我还是不习惯告别。这一页致谢，是那么轻，又是那么重，翻过这一页，我即将开启新的篇章，踏入新的旅程。追风赶月莫停留，平芜尽处是春山。生命是张悬而不决的网，往事暗沉不可追，你我来日之路光明灿烂！

所念诸多，言有不尽，泪然，青春绝笔。

许瑞

2024年5月10日