

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒阵列电极的制备和光电化学性能

张桥保² 冯增芳² 韩楠楠² 林玲玲² 周剑章^{1,2,*} 林仲华^{1,2}¹厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; ²厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用连续式离子层吸附与反应法制备了 CdS 量子点敏化的 ZnO 纳米棒电极. 应用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 对 CdS 量子点/ZnO 纳米棒电极的形貌、晶型和颗粒尺寸进行了分析和表征; 采用光电流-电位曲线和光电流谱研究了不同 CdS 循环沉积次数及不同沉积浓度对复合电极的光电性能影响. 结果表明, 前驱体浓度都为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 且沉积 15 次敏化后的 ZnO 纳米棒阵列电极光电性能最好. 与单纯的 ZnO 纳米棒阵列电极和单纯的 CdS 量子点电极相比, 其光电转换效率显著提高, 单色光光子-电流转换效率 (IPCE) 在 380 nm 处达到 76%. 这是因为 CdS 量子点可以拓宽光的吸收到可见光区, 并且在所形成的界面上光生载流子更容易分离. 荧光光谱实验进一步说明了光电增强的原因是, 两者间形成的界面中表面态大大减少, 有利于减少光生电子和空穴的复合.

关键词: ZnO 纳米棒阵列; CdS 量子点; CdS 量子点/ZnO 纳米棒; 连续式离子层吸附与反应法; 光电化学性能

中图分类号: O646

Preparation and Photoelectrochemical Performance of CdS Quantum Dot Sensitized ZnO Nanorod Array Electrodes

ZHANG Qiao-Bao² FENG Zeng-Fang² HAN Nan-Nan² LIN Ling-Ling²
ZHOU Jian-Zhang^{1,2,*} LIN Zhong-Hua^{1,2}

¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China; ²Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: We sensitized CdS quantum dots on a ZnO nanorod array electrode by the successive ionic layer adsorption and reaction method. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM) experiments were performed to characterize the morphology, crystalline phase, and grain size of the CdS quantum dot sensitized ZnO nanorod array electrodes. The effect of CdS deposition cycle number and the precursor concentration were studied by photocurrent-potential characteristics and photocurrent spectra. The results showed that the best photoelectrochemical performance was obtained at $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for both Cd^{2+} and S^{2-} after 15 cycles. Meanwhile, the composite films exhibited a remarkably enhanced photoelectric conversion efficiency compared with the ZnO nanorods array films and with CdS quantum dot electrodes. The monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE) was as high as 76% at 380 nm. This may be attributed to the broad light harvesting capability of CdS and the efficient separation of photogenerated carriers on its interface. The reason for this enhancement was further confirmed by a photoluminescent experiment. The results showed that sensitization with CdS quantum dots reduced the recombination of electron and hole pairs resulting in an enhancement in the photocurrent.

Received: May 17, 2010; Revised: August 23, 2010; Published on Web: September 21, 2010.

*Corresponding author. Email: jzzhou@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2189663.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20433040).

国家自然科学基金(20433040)资助项目

Key Words: ZnO nanorod array; CdS quantum dots; CdS quantum dots/ZnO nanorods; Successive ionic layer adsorption and reaction method; Photoelectrochemical performance

氧化锌(ZnO)作为一种廉价、安全、环保并具有优良光电性能的半导体材料,目前已被广泛地应用于纳米尺寸的光电子设备^[1].同时 ZnO 作为一种宽禁带半导体($E_g=3.2$ eV),有着与二氧化钛(TiO_2)相似的能带结构和物理性质,但是 ZnO 有更高的电子传输速率($205\text{--}300\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),因而 ZnO 是一种有潜力替代 TiO_2 而广泛应用于光伏电池的材料^[2].由于 ZnO 在含有染料的酸性体系中不稳定且光生电荷从染料分子向 ZnO 转移的动力学较慢,因此基于 ZnO 的染料敏化光伏电池的转换效率相对较低($4\%\text{--}5\%$)^[2-3];同时染料价格比较昂贵,来源也比较困难.基于此原因,有必要寻找一种能替代染料作为吸光层的材料以解决目前基于 ZnO 敏化光伏电池的问题和提高其光电转换效率.

在光伏电池中,半导体量子点作为敏化剂有许多优点:一是通过改变量子点的尺寸可以改变对光的吸收波长,从而能提高和太阳光的整体匹配程度;二是半导体量子点由于量子限域效应而有大的消光系数,以及具有可导致电荷快速分离的较大的本征偶极矩;三是当半导体量子点吸收光子的能量大于其禁带能的 3 倍时,有可能产生激子倍增的效应,如果设法将光生激子分离成光生载流子,则有望显著提高光电转换效率,因此无机量子点敏化有望成为一种取代有机染料分子而实现高效光伏电池的途径^[4-6]. II-VI 族直接带隙的无机窄禁带的半导体材料,例如 CdSe、PbS、CdTe 和 CdS,由于其独特的光电性能和显著的量子尺寸效应,在作为敏化光伏电池中有着重要的意义^[5-6].其中 CdS 量子点制备方法多样^[7],且在制备过程中不需要高温及惰性气体保护^[8-9],同时其能带结构决定了它可以用来敏化 ZnO 电极^[10].目前 CdS 量子点已被应用于敏化基于 ZnO 的薄膜^[3,11-15]. Ganesh 等^[3]使用室温化学浴沉积的方法得到了 CdS 量子点修饰的 ZnO 颗粒的光电极,量子点敏化的光伏电池比用染料敏化的光电转换效率高 8 倍左右.然而在 CdS 的生长过程中,存在非特定的副反应,同时伴随一系列机理还没有完全清楚的复杂反应^[12]. Lee 等^[13]也报道了用化学浴的方法得到了 CdS 量子点修饰的 ZnO 纳米棒阵列电极,其光电性能有很大的提高,但单色光光子-电流转换效率(IPCE)最大仅为 16%.再者,在 CdS 量子点制备

过程中需要使用有毒的有机溶剂和惰性气体保护,制备过程繁杂,从而在很大程度上限制了其在光伏电池中的应用.因此,对 CdS 量子点敏化 ZnO 复合光电极环保、简便的制备方法及其光电化学性能提高的研究仍然具有重要的意义和应用价值.

本文采用恒电流阴极还原法直接在 ITO 基底上一步沉积了较均匀分布的 ZnO 纳米棒阵列,然后在室温下采用连续式离子层吸附与反应法得到了量子尺寸 CdS 修饰的 ZnO 纳米棒阵列电极.高取向的 ZnO 纳米棒阵列,由于其大的比表面积和垂直阵列的电子传输途径,有望提高光电转换效率.连续式离子层吸附与反应法由于操作简单,副反应少,长期以来被广泛用来沉积硫族的金属化合物到不同的基底上,同时也是一种非常有效的制备量子点敏化电极的方法^[11,14-15].本文通过优化实验条件有效地提高了复合电极的光电性能,380 nm 单色光下的光电转换效率高达 76%,其光电响应比单纯 ZnO 纳米棒和 CdS 量子点分别提高 7.6 倍和 5.4 倍.此外本文研究了不同 CdS 沉积次数及不同沉积浓度对复合电极的光电化学性能的影响,通过荧光光谱实验进一步分析了光电增强的原因.同时本实验合成方法简便环保,为进一步应用奠定了基础.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

原料:六甲基四胺(化学纯,广州化学试剂厂), $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 、 $Na_2S\cdot 9H_2O$ 、 $Cd(NO_3)_2$ 、硫脲、氨水(分析纯,上海国药), $3CdSO_4\cdot 8H_2O$ (分析纯,上海化学试剂公司),无水乙醇、丙酮(分析纯,上海试剂四厂), ITO(电阻 $25\text{--}35\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$,厦门爱特欧公司).

仪器:PAR173 恒电位仪,美国 AMETEK 公司; S4800 FESEM 型扫描电镜,日本 Hitachi 公司; Tecnai F30 300 kV 场发射透射电镜,荷兰 Philips-FEI 公司; Panalytical Xpert PRO X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司; Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计,美国 Varian 公司; F-7500 型荧光光谱仪,日本 Hitachi 公司; 273 型恒电位/恒电流仪,美国 AMETEK 公司; 5210 型锁相放大器,美国 AMETEK 公司; 275 型单色仪,美国 ARC 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 ITO 玻璃的预处理

ITO导电玻璃依次在丙酮、乙醇和三次去离子水中超声清洗两次,每次超声10–20 min,然后用氮气吹干备用.

1.2.2 ZnO 纳米棒的制备

采用恒电流阴极还原法制备 ZnO 纳米棒,详见本课题组之前报道^[16].沉积电流密度为 $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,沉积温度控制在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$,沉积时间为 60 min.

1.2.3 CdS 量子点(QDs)敏化 ZnO 纳米棒(NRs)的制备

把沉积好的氧化锌纳米棒首先在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇溶液中浸泡 5 min 后取出,用乙醇清洗自然晾干,再在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 水溶液中浸泡 5 min,用超纯水清洗晾干,循环浸泡得到不同厚度的 CdS 量子点层.

1.2.4 单纯 CdS QDs 电极的制备

把干净的 ITO 基底首先在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇溶液中浸泡 5 min 后取出,用乙醇清洗自然晾干,再在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 水溶液中浸泡 5 min,用超纯水清洗晾干,循环浸泡 8 次后,即得 CdS QDs/ITO 电极.

1.2.5 光电化学测试

光电化学测试系统由北京卓立汉光仪器公司的 150 W LPX150 氙灯(200–2500 nm)、美国 AMETEK 公司的 Model 273 A 恒电位/恒电流仪、Model 194 斩波器、Model 5210 锁相放大器和带有石英窗口的三电极光电解池组成(电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 水溶液)^[17].入射光强通过美国 Laser Probe 公司生产的 RK-5720 光功率计测量得到,光强为 $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,光照电极面积为 0.1 cm^2 .

2 结果与讨论

2.1 CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒的 XRD 分析

图 1 为在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇溶液在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 水溶液中浸泡 15 次后 CdS 量子点敏化的 ZnO 纳米棒(谱线 c),ITO/ZnO 纳米棒薄膜(谱线 b)和 ITO 基底(谱线 a)的 X 射线衍射(XRD)谱,由图 1 谱线 b 可见,在 2θ 为 31.8° 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.5° 、 62.8° 、 67.9° ,分别为(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(004)的衍射峰,与 ZnO 的纤锌矿晶型相对应,这说明所制备的 ZnO 纳米棒具有很好的六方纤锌矿型结构.另外,谱图上无其它衍射峰出现,说明 ZnO 纳米棒无其它的杂质.很强的(002)峰,表明 ZnO 纳米棒具有很好地沿 c 轴取向生

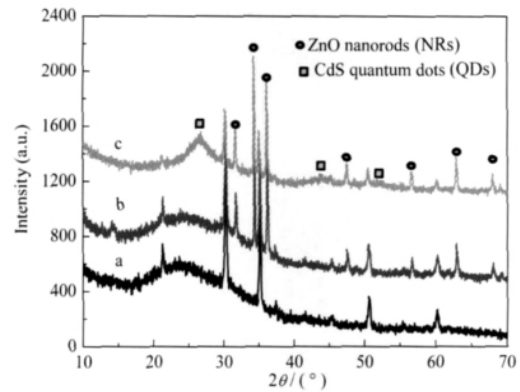


图 1 ITO 基底(a), ZnO 纳米棒阵列(b)和 CdS 量子点/ZnO 纳米棒薄膜(c)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ITO substrate (a), ZnO nanorod arrays (b), and CdS quantum dot/ZnO nanorod films (c)

长的优势,即垂直于 ITO 基底生长^[16].图 1 谱线 c 中在 $2\theta=26.6^\circ$ 的衍射峰归属为立方相(PDF 2-00-001-0647) CdS(111)晶面的特征衍射峰,且峰很宽,表明合成的 CdS 颗粒尺寸很小,利用(111)衍射峰通过 Scherrer 公式计算的得到 CdS 的平均粒径为 3 nm.然而在 2θ 为 43.97° 和 51.90° 处的衍射峰强度很弱,这是由于 ZnO 纳米棒阵列具有较强的衍射峰,将 CdS 的衍射峰掩盖的缘故.

2.2 CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒电极的形貌及组成分析

图 2 是在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇溶液和在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 水溶液中浸泡不同次数 CdS 量子点敏化的 ZnO 纳米棒阵列电极的 SEM 图.由图 2(a)可见,量子点敏化前整个样品表面均匀覆盖着较为紧密的六方柱状 ZnO 纳米棒,其直径大约为 150 nm,且表面很光滑.沉积 5 次后,由图 2(b)可以看出棒的表面变粗糙,有很多小颗粒 CdS 生长在棒的周围.随着沉积次数的增加,从图 1(c, d)可以看出, CdS 逐渐在 ZnO 纳米棒阵列表面富集.当浸泡达到 15 次后,可以明显看出整个棒已经被厚厚一层 CdS 量子点层覆盖.这表明连续式离子层吸附与反应法能有效地将 CdS 量子点沉积于 ZnO 纳米棒表面.

图 3 为浸泡 15 次所得 CdS 量子点/ZnO 纳米棒阵列电极的 TEM 图.从图 3(a)可以得知, ZnO 为棒状结构,其直径大约为 150 nm 且表面非常光滑,与 SEM 观测的图像一致.由图 3(b)可以明显看出浸泡后, ZnO 纳米棒被一层 CdS 量子点包覆.高倍透射电镜进一步表明,量子点的尺寸在 3–6 nm 之间(图 3(c)).同时可以清晰地看出粒子的晶格相,测量

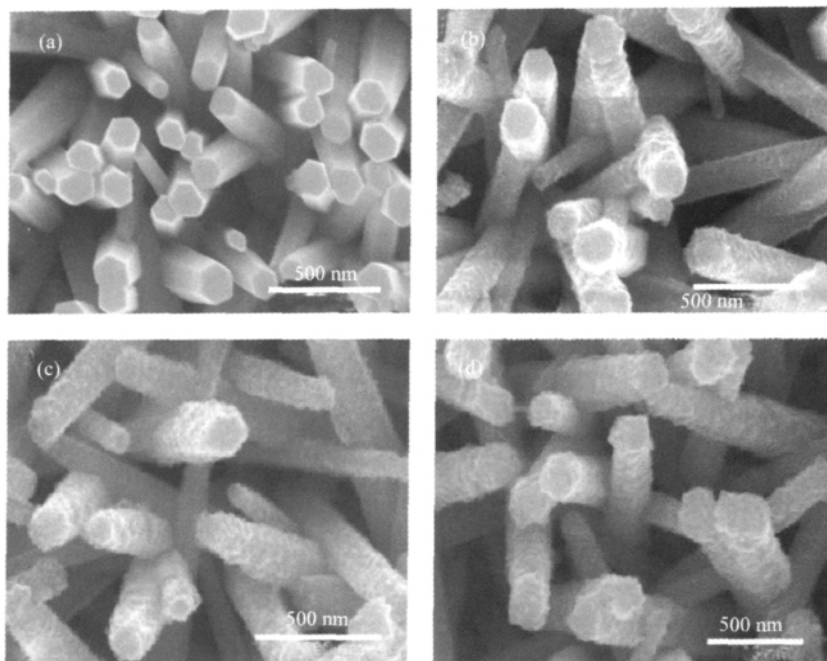


图2 ZnO 纳米棒(a)和不同 CdS 沉积次数所得 CdS 量子点/ZnO 纳米棒阵列(b-d)的 SEM 图
 Fig.2 SEM images of ZnO nanorods (a) and CdS quantum dot/ZnO nanorod arrays with different CdS deposition cycles (b-d)

deposition cycle: (b) 5, (c) 10, (d) 15

得出晶格间距为 0.337 nm, 归属于立方相 CdS 量子点的(111)面, 与 XRD 得出的数据吻合。

为了进一步确认制备的复合电极中 CdS 量子点的组分, 我们测定了其能量色散 X 射线能谱

(EDS). 图 4 为浸泡 15 次后 CdS 量子点敏化的 ZnO 纳米棒阵列电极的 EDS 图, 从图可以看出, 样品只有 Cd、S、Zn、O 的谱峰, 定量分析表明 Cd 和 S 的原子百分比为 3.28:3.14, 接近 1:1. 因此说明我们用连

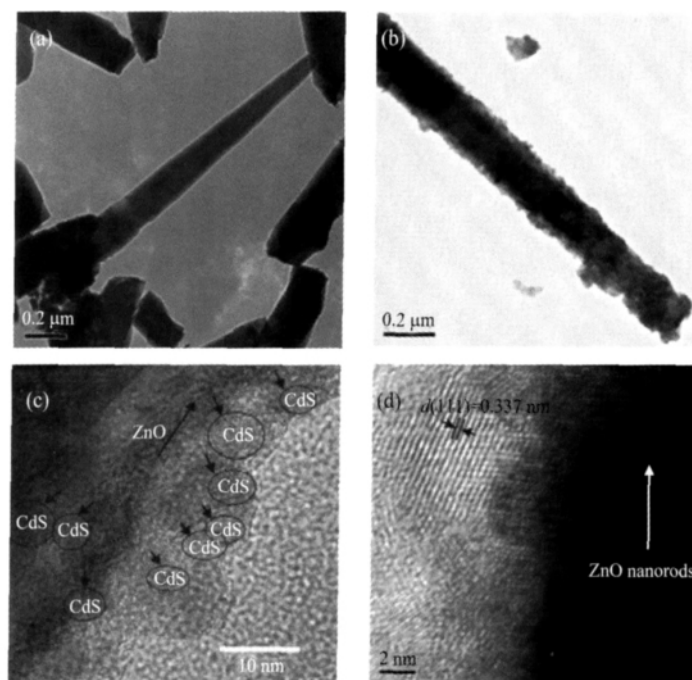


图3 ZnO 纳米棒(a)和沉积 15 次所得 CdS 量子点/ZnO 纳米棒(b)的低倍透射电镜图; 沉积 15 次所得 CdS 量子点/ZnO 纳米棒的高倍透射电镜图(c, d)

Fig.3 TEM images of ZnO nanorods (a) and CdS quantum dots/ZnO nanorods for CdS deposition of 15 cycles (b) and high-resolution TEM images of CdS quantum dots/ZnO nanorods for CdS deposition of 15 cycles (c, d)

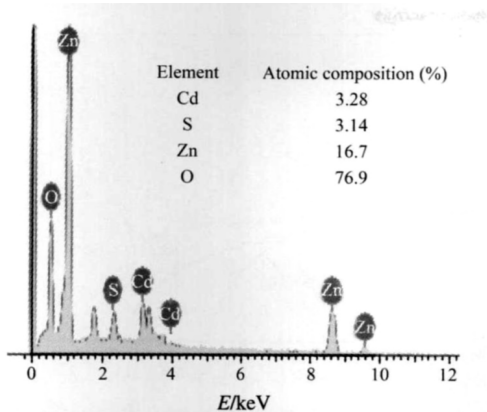


图4 CdS量子点/ZnO纳米棒阵列电极的能量色散X射线能谱(EDS)图

Fig.4 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectrum of CdS quantum dot/ZnO nanorod array electrode

续式离子层吸附与反应法制备得到的样品为纯的CdS。

2.3 CdS量子点敏化ZnO纳米棒阵列电极的光谱和光电化学性能

图5为在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇溶液和在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 水溶液中经过不同连续式离子层吸附与反应法循环浸泡量子尺寸CdS敏化ZnO纳米棒阵列电极的吸收光谱。从图可知, ZnO在可见光区无明显的吸收, 主要吸收紫外区的太阳光。吸收光谱中350 nm的谱带归属于自由激子吸收, 与体相材料的激子吸收峰(373 nm)相比产生明显的蓝移。该激子吸收峰的出现表明我们制备的ZnO纳米棒具有较高的质量^[18]。单纯CdS量子点电极起始吸收波长约为480 nm, 相对于块体CdS (520 nm)蓝移了约40 nm,

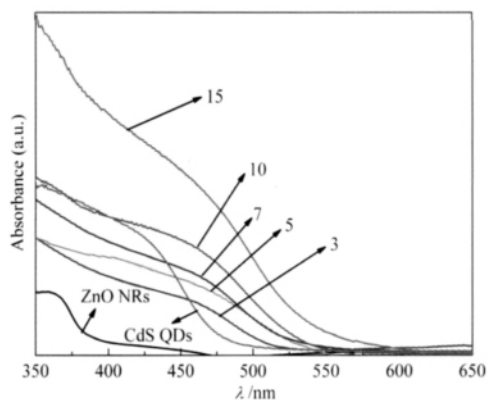


图5 CdS量子点、ZnO纳米棒和不同CdS沉积次数所得CdS量子点/ZnO纳米棒阵列电极的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of CdS quantum dots, ZnO nanorods, and CdS quantum dot/ZnO nanorod array electrodes for different CdS deposition cycles

3, 5, 7, 10, 15 are the deposition cycles.

这主要是由于量子尺寸效应所引起。而经过多次(依次为3, 5, 7, 10, 15)连续离子层吸附反应沉积循环的样品吸收带边发生了明显的红移。这说明随着沉积次数的增加, 在ZnO纳米棒阵列上生长的CdS量子点的数量以及尺寸分布都发生了变化, 数量更多, 尺寸分布更广, 有利于增大对光的吸收。

图6为CdS量子点/ZnO纳米棒复合电极饱和光电流密度随CdS量子点沉积次数的关系曲线, 从图中可以得出, 当电极表面沉积CdS的次数增加时, 复合电极的光电流密度呈现出先上升再下降的趋势, 当CdS的沉积次数为15次时, 复合电极的饱和光电流密度最大, 为 $1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。其原因我们认为是, 最初当CdS量子点沉积次数增加时, CdS量子点光吸收的效率增加使光电流增加; 然而当大量的CdS量子点沉积在ZnO纳米棒表面后, 由于CdS量子点中光激发产生的光生电子向ZnO纳米棒传输的平均距离增大, 使光生电子-空穴对复合的几率增加, 导致复合电极的光电流密度下降。

图7显示了在白光照射和没有光照下电流密度随电极电位的变化曲线。由图可知, 单纯的ZnO纳米棒阵列电极和单纯的CdS量子点电极光电响应较小, 饱和光电流分别为 0.07 和 $0.48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而样品分别经过多次(5, 7, 10, 13, 15, 17, 20)连续离子层吸附反应浸泡循环后, CdS量子点敏化ZnO纳米棒阵列电极的饱和光电流随着浸泡循环的次数呈现出先上升再下降的趋势, 从5次浸泡循环制备样品的 $0.45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 增加到15次循环制备样品的 $1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 随后呈现出下降的趋势。原因和图6的分

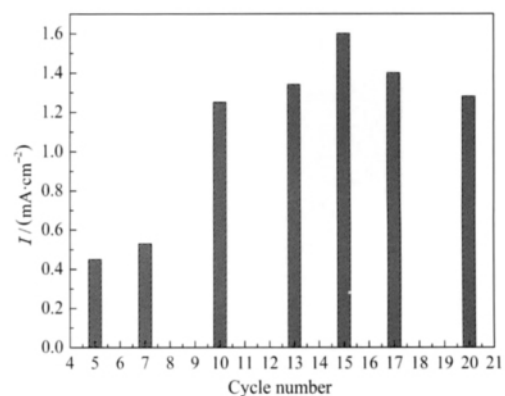


图6 CdS量子点/ZnO纳米棒复合电极饱和光电流密度随CdS量子点沉积次数的关系曲线

Fig.6 The curve of saturated photocurrent density of CdS quantum dot/ZnO nanorod composite electrode with the deposition cycle of CdS quantum dots

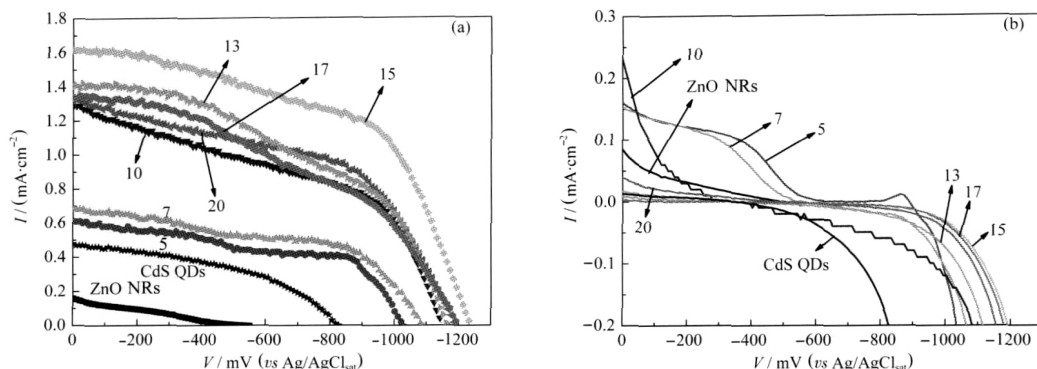


图7 CdS量子点电极、ZnO纳米棒阵列薄膜电极和不同CdS沉积次数所得CdS量子点/ZnO纳米棒阵列复合电极在白光照射(a)和没有光照(b)下电流密度随电极电位的变化特征曲线

Fig.7 $I-V$ characteristics of the CdS quantum dots electrode, ZnO nanorod array film electrodes, and CdS quantum dot/ZnO nanorod array composite electrodes for different CdS deposition cycles under illumination (a) and under dark (b)

析一致. 同时, 开路光电位也从单纯 ZnO 纳米棒阵列电极的 -0.55 V 负移到 15 次循环样品的 -1.23 V, 这说明 CdS 量子点的引入极大地提高了复合电极的光电性能.

图 8 显示了在单色光照射下复合电极的光电流谱. 由图可见, 单纯的 ZnO 纳米棒阵列仅在紫外光部分有响应, 同时单纯 CdS 量子点在可见光区的响应也较小. 然而随着浸泡次数的增加, 复合电极在 380 nm 处的单色光光电转化效率 (IPCE) 由单纯纳米棒阵列的 10% 和单纯 CdS 量子点电极的 14% 增加到 15 次循环的 76%, 其光电响应分别是单纯 ZnO 纳米棒和 CdS 量子点的 7.6 倍和 5.4 倍. 同时

响应的范围也拓宽至 550 nm, 这与吸收光谱的变化趋势相一致. IPCE 的显著提高一方面是由于 CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒阵列复合电极的光吸收效率更高; 另一方面, 对照单纯 CdS 量子点修饰的 ITO 电极的光电流响应, 可以发现单纯 CdS 量子点在可见光区的 IPCE 并不大, 敏化后 CdS 量子点/ZnO 纳米棒阵列电极 IPCE 的显著提高不仅仅是由于光吸收效率增大. 根据扣除光吸收后的吸收光子-电流转换效率 (APCE) 谱 (图 8(b)), 复合电极在 380 nm 处的光电响应仍是 CdS 量子点电极的 3.2 倍. 我们认为, 此复合电极中光生载流子的分离主要在界面上进行, 其机理类似于 Grätzel 电池^[19-20], CdS 敏化

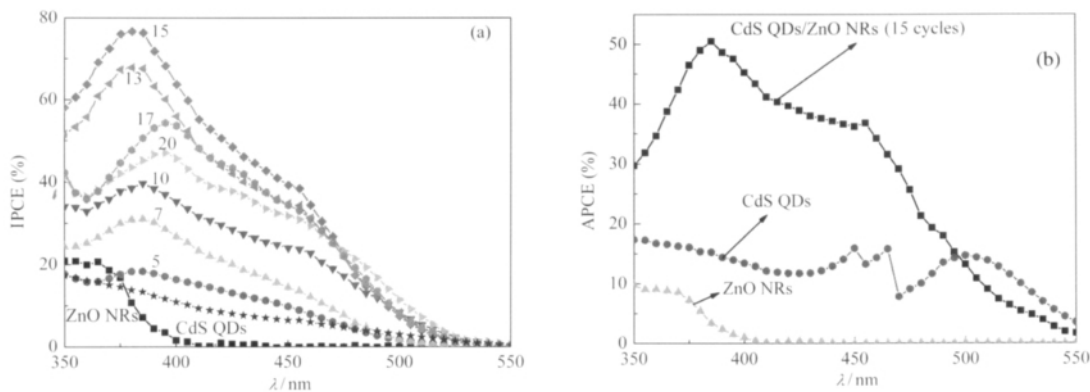


图 8 (a) CdS 量子点电极、ZnO 纳米棒阵列电极及不同 CdS 沉积次数所得 CdS 量子点/ZnO 纳米棒阵列复合电极的 IPCE 谱 ($V_{app}=0$ V vs Ag/AgCl_{sat}); (b) CdS 沉积 15 次所得 CdS 量子点/ZnO 纳米棒薄膜复合电极 (CdS QDs/ZnO NRs/ITO) 和 CdS 量子点电极 (CdS QDs/ITO) 及 ZnO 纳米棒阵列电极的 APCE 谱

Fig.8 (a) IPCE spectra of the CdS quantum dots electrode, ZnO nanorods array electrode, and CdS quantum dot/ZnO nanorod composite electrodes for different CdS deposition cycles (under potential of 0 V vs Ag/AgCl_{sat}); (b) APCE spectra of CdS QDs/ZnO NRs/ITO composite electrode with 15 CdS deposition cycles, CdS QDs/ITO electrode, and ZnO NRs electrode

APCE: absorbed photon-to-current conversion efficiency

后与 ZnO 纳米棒形成的界面可能有利于光电载流子的分离.

2.4 不同前驱体 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2S 浓度对 CdS

量子点敏化 ZnO 纳米棒阵列电极光电性能的影响

为了研究不同 Cd^{2+} 和 S^{2-} 浓度对复合电极的光电性能的影响, 我们比较不同前驱体浓度下循环 15 次样品在白光照射下和暗态下的电流密度与电极电位的曲线. 图 9(a) 为白光照射下不同浓度循环 15 次样品电流密度与电极电位的曲线. 由图可知 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度条件下得到的复合电极的饱和光电流最大, 浓度增大或者减小都不利于光生电荷的分离, 从而导致电流较小. 图 9(b) 为暗态下不同浓度循环 15 次样品的电流密度与电极电位的的关系曲线. 由图可以明显看出, 浓度超过 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 暗态的电流很大, 这说明复合电极的复合中心增多, 同时由于 CdS 量子点光激发产生的光生电子向 ZnO 纳米棒阵列转移时的迁移距离增大, 使光生电荷的复合几

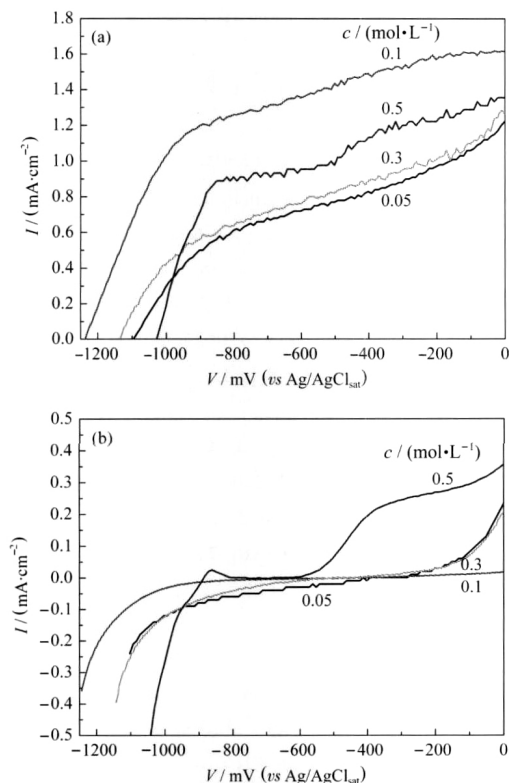


图 9 不同沉积浓度下 CdS 沉积 15 次所得 CdS 量子点/ZnO 纳米棒阵列复合电极在白光照射(a)和没有光照(b)下电流密度随电极电位变化的特征曲线

Fig.9 *I-V* characteristics of CdS quantum dot/ZnO nanorod array composite electrodes for CdS deposition of 15 cycles at different deposition concentrations under illumination (a) and under dark (b)

率增加, 从而导致光电流密度较小. 浓度低于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 由于 CdS 量子点覆盖度不够, 导致有部分 ZnO 纳米棒直接暴露于电解质溶液中, 没有敏化的作用, 从而使光电流减小, 暗态电流增大. 因此我们选择 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为实验的最优沉积浓度.

2.5 光电响应增强机理

我们认为 CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒阵列电极光电响应增强的原因, 主要有以下几点: 首先, 单纯的 ZnO 纳米棒阵列由于具有较大的禁带宽度, 仅吸收紫外部分的太阳光, 因而光电转换效率很低. CdS 量子点敏化后, 由于 ZnO 纳米棒阵列具有很大的接触面积, CdS 量子点可充分与之紧密接触, 形成大的界面, 有利于光生载流子的分离, 从而使光电流增大(图 7). 其次, CdS 量子点敏化后复合电极吸收的光谱更宽, 对光的吸收能力增大, 从而提高了对太阳光的利用率, 使 IPCE 增加. 为了进一步证明光电响应增强的原因, 我们测了复合电极的荧光光谱. 图 10 为 320 nm 波长的光激发下, 不同浸泡次数的 CdS 量子点敏化的 ZnO 纳米棒阵列复合电极的荧光光谱. 由图可见, 单纯 ZnO 纳米棒阵列电极在 380 和 538 nm 处的荧光很强, 分别归属于 ZnO 纳米棒的激子, 表面态或者缺陷发光^[20], 单纯 CdS 量子点的荧光包括两个谱带, 主要包含强的发光谱带($400\text{--}500 \text{ nm}$)和较弱的发光谱带($510\text{--}600 \text{ nm}$), 其分别归属于 CdS 的带边发光和表面缺陷发光^[21]. 然而随着 CdS 量子点在 ZnO 纳米棒表面沉积, 样品的荧光强度随着浸泡次数的增加, 逐渐减弱. 380 nm 处 ZnO

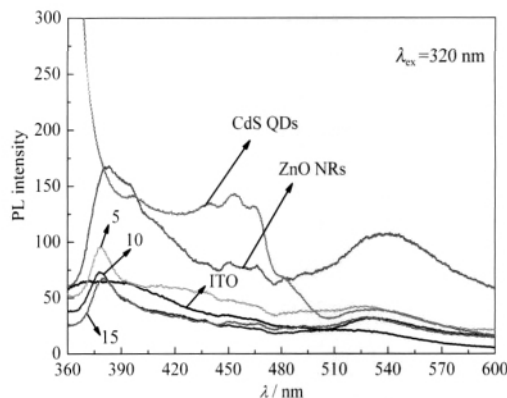


图 10 CdS 量子点、ZnO 纳米棒和不同 CdS 沉积次数所得 CdS 量子点/ZnO 纳米棒阵列复合电极的室温荧光光谱图

Fig.10 Room-temperature photoluminescence spectra of CdS quantum dots, ZnO nanorods, and CdS quantum dot/ZnO nanorod composite electrodes for different CdS deposition cycles

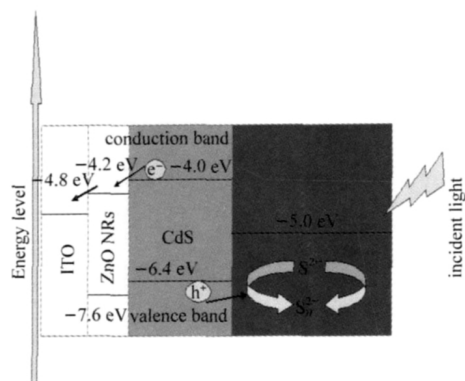


图 11 CdS/ZnO 纳米棒复合电极的能带图

Fig.11 Energy level diagram of CdS/ZnO nanorod composite electrodes

激子复合的荧光减弱可以归结为 CdS 量子点层对激发光能量的吸收和荧光共振能量转移所引起。然而 ZnO 纳米棒在 538 nm 处表面态或缺陷的发光减弱的幅度更大,同时 CdS 量子点的带边荧光和表面缺陷荧光也减弱了很多。这说明 CdS 量子点生长在 ZnO 纳米棒的周围后,两者间形成的界面中表面态大大减少,从而减少光生电子和空穴的复合,使光电流增大。

图 11 为 CdS 敏化 ZnO 纳米棒阵列复合电极的能带图^[22-25]。从图中可以看出, CdS 的导带高于 ZnO 纳米棒, CdS 吸收太阳光后产生光生电子和空穴,电子很容易从 CdS 的导带跃迁到 ZnO 纳米棒的导带,而空穴被电解质中的氧化还原电对所捕获,从而使光生载流子得到了有效的分离。因此从能带匹配的角度来看,用 CdS 来敏化 ZnO 纳米棒是有利的。

3 结论

采用恒电流阴极还原法在 ITO 基底上一步沉积了较均匀覆盖的 ZnO 纳米棒阵列,采用简单的连续离子吸附与反应法制备了 CdS 量子点敏化的 ZnO 纳米棒复合电极,其形貌和结构通过 TEM 和 XRD 实验得到证实,制备的 CdS 量子点粒径在 3-6 nm 之间。光电流密度-电位实验得出 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 前驱体浓度下沉积 15 次所得 CdS 量子点敏化 ZnO 纳米棒阵列电极光电化学性能最好,其光电流谱表明此条件制备的复合电极,在 380 nm 波长处的 IPCE 高达 76%。荧光光谱实验证明,光电响应增加的原因除了敏化后光吸收效率增加外,还因为 CdS 量子点生长在 ZnO 纳米棒的周围,减少了两界面间的表面态,从而减少光生电子和空穴的复合,使光电流增大。

References

- 1 Wang, Z. L. *Materials Science and Engineering R*, **2009**, **64**: 33
- 2 Zhang, Q. F.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X. Y.; Cao, G. Z. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**: 4087
- 3 Ganesh, T.; Mane, R. S.; Cai, G.; Chang, J. H.; Han, S. H. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 7666
- 4 Shen, Q.; Kobayashi, J.; Diguna, L. J.; Toyoda, T. *J. Appl. Phys.*, **2008**, **103**: 084304
- 5 Prashant, V. K. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 18737
- 6 Kurtis, S.; Leschkes, R. D.; Joysurya, B.; Emil, E. P.; Janice, E. B.; Barry, C.; Uwe, R. K.; David, J. N.; Eray, S. A. *Nano Lett.*, **2007**, **7**: 1793
- 7 Song, B.; Cheng, K.; Wu, C.; Du, Z. L. *Chinese Journal of Materials Research*, **2009**, **23**: 89 [宋冰,程柯,武超,杜祖亮.材料研究学报, **2009**, **23**: 89]
- 8 Sun, W. T.; Yu, Y.; Pan, H. Y.; Gao, X. F.; Chen, Q.; Peng, L. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**: 1124
- 9 Baker, D. R.; Kamat, P. V. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**: 805
- 10 Tak, Y. J.; Hong, S. J.; Lee, J. S.; Yong, K. *Journal of Crystal Growth & Design*, **2009**, **9**: 2627
- 11 Zhang, Y.; Xie, T. F.; Jiang, T. F.; Wei, X.; Pang, S.; Wang, X.; Wang, D. J. *Nanotechnology*, **2009**, **20**: 155707
- 12 Spoerke, E. D.; Lloyd, M. T.; Lee, Y. J.; Lambert, T. N.; McKenzie, B. B.; Jiang, Y. B.; Olson, D. C.; Sounart, T. L.; Hsu, J. W. P.; Voigt, J. A. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 16329
- 13 Lee, W. J.; Min, S. K.; Dhas, V.; Ogale, S. B.; Han, S. H. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**: 103
- 14 Lee, H. J.; Leventis, H. C.; Moon, S. J.; Chen, P.; Ito, S.; Haque, S. A.; Torres, T.; Nüesch, F.; Geiger, T.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**: 1
- 15 Song, X.; Fu, X. S.; Xie, Y.; Song, J. G.; Wang, H. L.; Sun, J.; Du, X. W. *Semicond. Sci. Technol.*, **2010**, **25**: 045031
- 16 Guo, H. H.; Lin, Z. H.; Feng, Z. F.; Lin, L. L.; Zhou, J. Z. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 12546
- 17 Feng, Z. F.; Zhang, Q. B.; Lin, L. L.; Guo, H. H.; Zhou, J. Z.; Lin, Z. H. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**: 2705
- 18 Mei, Z. X.; Zhang, X. Q.; Wang, Z. J.; Wang, J.; Li, Q. F.; Xu, S. R. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2003**, **23**: 461 [梅增霞,张希青,王志坚,王晶,李庆福,徐叙容.光谱学与光谱分析, **2003**, **23**: 461]
- 19 O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature*, **1991**, **355**: 737
- 20 Grätzel, M. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**: 8
- 21 Shan, F. K.; Liu, G. X.; Lee, W. J.; Lee, G. H.; Kim, I. S.; Shin, B. C. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **86**: 221910
- 22 Xi, Y. Y.; Zhou, J. Z.; Guo, H. H.; Cai, C. D.; Lin, Z. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **412**: 60
- 23 Zhang, Q. B.; Guo, H. H.; Feng, Z. F.; Lin, L. L.; Zhou, J. Z.; Lin, Z. H. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**: 4889
- 24 Das, K.; De, S. K. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 3494
- 25 Bing, J. H.; Kamat, P. V. *ACS Nano*, **2009**, **3**: 1467