引用格式: FANG Xiangming, RONG Ping, REN Shuai, et al. Preparation and Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Composite Broadband Photodetector[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(2):0251216 方向明,容萍,任帅,等.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料宽光谱光电探测器制备及其性能研究[J].光子学报,2022,51(2):0251216

# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料宽光谱光电探测器制备 及其性能研究

方向明<sup>1</sup>,容萍<sup>2</sup>,任帅<sup>2</sup>,王兆阳<sup>2</sup>,高世勇<sup>2</sup>,王金忠<sup>2</sup>

(1太原学院材料与化学工程系,太原 030032)(2哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150001)

摘 要:通过热聚法制备了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米材料,在室温下进一步利用溶液法得到了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合结构。采用扫描电子显微镜和X射线衍射仪对样品的表面形貌和晶体结构进行了表征,结果表明 复合Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>后并没有破坏g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>本身的片层结构,且g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构仍然具有较好的结晶质量。 基于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构制备了紫外可见光探测器,并对其性能进行了研究。光电探测结果表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构制备了紫外光的探测性能显著提高,其最大光电流约为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测器 的12倍。此外,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S复合结构探测器在可见光区也表现出了较好的光响应特性和稳定性,具有 宽光谱响应特性。

关键词:复合结构;紫外探测;可见光探测; $g-C_3N_4$ ; $Bi_2S_3$ 

**中图分类号:**TN36 文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225102.0251216

## 0 引言

光电探测器因其可将光信号转换为电信号这一特性而被广泛应用于军事和民用的各个领域,例如导弹 预警、火灾探测、化学分析、生物成像以及光通信等<sup>[1,2]</sup>。特别是基于半导体的光电探测器由于具有响应速度 快、灵敏度高、体积小和重量轻等优点,越来越受到人们的关注<sup>[3]</sup>。迄今为止,制备半导体光电探测器的材料 主要有TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等。其中,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>不仅具有独特的电子结构,优异的热稳定性和化学稳定 性,而且无毒,原料充足并适合规模化制备,被认为在光电探测领域有着广阔的发展前景<sup>[4]</sup>。然而,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中 生成的光生载流子复合较快,这在一定程度上限制了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光电探测器的性能。此外,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的带隙约为 2.7 eV,只能对460 nm以下的光实现有效探测<sup>[5]</sup>,难以满足当前对覆盖多波段宽光谱探测器的迫切需求。因 此,为了提高基于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米材料光电探测器的探测效率,同时拓宽其光探测范围,与其它窄带隙材料复合 被认为是一种有效的方法。

硫化铋(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)作为一种重要的窄带隙半导体(1.3 eV),具有高效的可见光吸收能力,常被用作光探测材料<sup>[6]</sup>。例如,YU Huan等<sup>[7]</sup>制备了基于Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米棒的可见光探测器。Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米带作为光敏材料被XU Jinzhuo等<sup>[8]</sup>用于宽光谱探测器中。CHAO Junfeng等<sup>[9]</sup>获得了具有良好电流特性的Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米棒柔性探测器。值得注意的是,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的导带电位和价带电位均比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的更负,两者复合后可形成II型能带结构。到目前为止,这种g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料已有一些报道<sup>[5,10-11]</sup>,这些研究均表明该复合材料实现了光生电荷的有效分离,将光响应范围从紫外拓宽到了可见光。因此,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>被认为是与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>耦合形成复合结构以提高g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>探测性能的理想材料。然而,关于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料应用于光电探测领域的研究还未见报道。

http://www.photon.ac.cn

基金项目:国家重点研发计划(No. 2019YFA0705201),黑龙江省自然科学基金(No. LH2020E033)

第一作者:方向明(1982—),男,副教授,硕士,主要研究方向为光电材料制备。Email: fangxiangm@126.com

**通讯作者**:高世勇(1980—),男,副教授,博士,主要研究方向为宽带隙半导体材料与器件。Email: gaoshiyong@hit.edu.cn 收稿日期:2021-09-01;录用日期:2021-11-16

本文利用溶液法将制备好的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米材料耦合,成功构筑了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM),能量色散X射线能谱仪(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)和X射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)等手段对所制备的样品进行了表征,并以其作为探测材料制备了光电探测器。以紫外光(365 nm)和可见光(530 nm 的绿光和625 nm 的红光)作为模拟光源,研究其对紫外至可见光区域的探测性能,并对相关探测机理进行了研究。

## 1 试验方法

#### 1.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的制备

采用热聚法制备了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片。以三聚氰胺作为制备g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的原料,将其置于坩埚中,随后将坩埚 放入真空管式炉中,升温速度为4°C/min,于540°C下反应4h。反应完成后待坩埚冷却至室温取出样品,所 得到的黄色粉末即为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片。

#### 1.2 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米棒状颗粒的制备

通过热聚法合成Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米棒状颗粒。称取9mmol的硫脲作为硫源,6mmol的五水硝酸铋作为铋源,将 两者混合均匀后平铺在坩埚底部并置于真空管式炉进行反应。这一过程与上述g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的实验条件 相同,保温时间也为4h。反应完成后得到白色粉末,即为Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米棒状颗粒。

#### 1.3 $g-C_3N_4/Bi_2S_3$ 复合材料的制备

将 0.16 g 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末溶于 40 mL 去离子水中,超声 4 min 使其分散均匀。在超声条件下向上述溶液 中加入 0.04 g 的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>粉末,继续超声 2 min 后将其转移至磁力搅拌器上持续搅拌 1 h 后将产物收集,并用去 离子水离心清洗 2 次。最后将获得的样品置于空气中自然干燥后得到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构。

## 1.4 紫外可见光电探测器的制备

将一定量的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构分散在去离子水中形成悬浊液,将其旋涂在FTO玻璃的导电面并放 入干燥箱中烘干成膜,然后利用热封膜将其与铂电极热压黏合后,向其中注入聚硫电解液并密封,制得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构光电探测器。其中,聚硫电解液通过将2mol/L的硫单质,2mol/L的硫化钠和0.2mol/L 的氯化钾溶于水和甲醇的混合液(体积比为3:7)并搅拌均匀后得到。

#### 1.5 样品表征

采用 SEM(Hitachi SU-70)观察样品的微观形貌,并结合 EDS 分析样品的元素组成。所制备样品的晶体结构通过 XRD(Bruker D8 Advance)进行表征。利用数字源表(Keithley 2400)测试器件在黑暗条件和模拟光照射下的电流变化来研究制备器件的光电探测性能。

## 2 结果与讨论

图 1 给出了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的 SEM 图。如图 1(a),g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>呈现为聚集的片层结构形貌。从放大图(图 1(b))可以进一步看出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的形态虽然不规则,但表面非常光滑,没有明显的尖锐状边缘。当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合后,从低倍图中发现其表面形貌与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片相比无明显变化,如图 1(c)所示,这表明与 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合并没有破坏 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的片层结构。但从 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构的高倍图中(图 1(d))能够明显观察到在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的表面有 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米棒状颗粒附着,进而使纳米片表面变得粗糙。

采用X射线能谱仪对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的元素组成进行分析,以进一步研究 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在与Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合前后成分的变化,结果如图2。在图2(a)中观察到三个明显的特征峰,除了来自测试 使用的Si衬底的特征峰外,其它较强的两个特征峰分别为C和N峰,均归属于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片。与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳 米片相比,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的能谱图中(图2(b))除来自于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的C、N峰和衬底Si的特征峰 外,还发现两个新的元素峰,即组成Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米棒状颗粒的Bi和S峰,这表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>成功复合形成了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料。此外,从两者的能谱图中均没有观察到其它元素的特征峰,说明所制备样品的纯度 较高。

图 3 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的 XRD 图。从 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的 XRD 图可以看出,其在



(c) Low magnification SEM image of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite

(d) High magnification SEM image of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite

200 nm

图 1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的 SEM 图 Fig.1 The SEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite

1 μm



图 2  $g-C_3N_4$  纳米片和  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$ 复合材料的 EDS 能谱图 Fig.2 The EDS patterns of  $g-C_3N_4$  nanosheets and  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite

 $2\theta$ =12.94°和27.1°出现了一个较弱和一个较强的衍射 峰,分别与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的(100)和(002)晶面衍射峰对应<sup>[12]</sup>。 当Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>棒状颗粒附着在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片的表面后,在g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的XRD图中除了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的衍射峰 外还观察到了斜方晶系Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的特征峰,这说明成功制 备了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料,且没有其它杂相形成。

为了研究 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器对紫外光 的探测性能,以紫外光作为模拟光源,在无外加偏压条 件下对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器进行测试,结果如 图 4。当紫外光照射到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器 上时,其光电流迅速上升至最大值~12.93 μA并保持 稳定,而将紫外光关闭后,光电流快速衰减并恢复至初



图 3  $g-C_3N_4$ 纳米片和  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$ 复合材料的 XRD 图 Fig.3 The XRD patterns of  $g-C_3N_4$  nanosheets and  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite

始状态。在重复10个周期的开关循环测试后,从图4 中可以看出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器的光电流并 无明显的衰减现象,且上升、下降趋势依然保持一致, 这表明该探测器对紫外光具有良好的光响应和优异的 稳定性。此外,在相同条件下也对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测 器的紫外探测性能进行了测试,从图4中看到虽然 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测器也具有良好的可重复性,但其光 电流(1.11  $\mu$ A)仅为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器的 8.58%,这表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构能够有效提高 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>探测器的光电流。

响应速度是评价探测器性能的一个重要参数,其 通常由上升时间 r<sub>r</sub>(从0上升至光电流最大值的1-1/e 所需的时间)和下降时间 r<sub>d</sub>表示(从光电流最大值衰减至 其1/e所需的时间)<sup>[13]</sup>。图5为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/



- 图 4 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器在开/ 关紫外光下的响应特性曲线
- Fig.4 Time dependent current response curves of  $g-C_3N_4$ nanosheets and  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite structure PD under on/off UV illumination

Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器在单个周期的上升时间和下降时间对比图。从图 5(a)可以看出,相比 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测器的  $\tau_r$ (36.61 ms),g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器的上升时间明显更快,约为 30.36 ms。同时,在紫外光照射下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器的衰减时间也比 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>探测器快了 6.53 ms(图 5(b)),这说明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器相比 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测器,其响应速度也有了很大提升。



### 图5 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器在紫外光照射下的上升时间和下降时间 Fig.5 The rising edge and decaying edge of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite structure PD under on/off UV illumination

此外,使用波长为530 nm的绿光作为模拟光源来评估器件在可见光波段中的探测性能,结果如图6。 清晰地观察到在绿光照射下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测器几乎不产生电流。而在相同照射条件下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复 合结构探测器的光电流能迅速上升并趋于稳定,随着绿光的关闭,光电流急剧下降至初始状态。经过多次 开/关循环后,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器的最大光电流几乎没有衰减,依然能稳定的保持在9.5 μA 左右, 可见该探测器相比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测器对绿光表现出了良好的光响应特性,能够稳定可重复的进行探测。

为研究其能否实现宽光谱探测,进一步使用红光作为模拟光源进行测试。图7为红光照射下g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳 米片和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器的光响应特性曲线。从图中可以看出在红光照射下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探 测器对红光几乎无响应,和其形成明显对比的是g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器在红光照射时则立即产生光 电流,并能够迅速达到7.6 μA的稳定电流。当停止照射后,其光电流快速恢复到初始状态。此外,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器在10个周期的开关循环过程中表现出了具有相同变化规律的光电流。这一结果表明 与Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合后不仅能提高g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在紫外光区域的探测性能,而且能够将光探测波段从紫外拓宽到可见光区 域,使其具有宽光谱探测特性。



图 6 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器在 开/关绿光下的响应特性曲线





图7 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器在 开/关红光下的响应特性曲线

Fig.7 Time dependent current response curves of  $g-C_3N_4$ nanosheets and  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite structure PD under on/off red-light illumination

基于以上实验结果,提出了一种关于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器的探测机理。如图 8,当紫外光为模 拟光源进行照射时,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>吸收大于其带隙的光子后均能够激发产生光生电子空穴对。由于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>能够形成典型的Ⅱ型能带结构<sup>[14]</sup>,因此光生电子可自发的从Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的导带向g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的导带转移,同时 空穴能够从g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>迁移至Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的价带上,从而实现了光生载流子的有效分离,进而显著提高了光生电流。 随后,电子通过外电路到达铂电极,并与聚硫电解液中的S<sup>2-</sup>元应生成S<sup>2-</sup>和S<sup>2-</sup><sub>n-1</sub>。光生空穴被S<sup>2-</sup>捕获并氧 化成S单质,而S单质与S<sup>2-1</sup>反应又生成S<sup>2-[15]</sup>。可见,当电解质中的S<sup>2-</sup>和S<sup>2-</sup><sub>n</sub>消耗后,能够循环再生,重复利 用,因此g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器能够实现对紫外光的探测。



图 8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器在紫外光照射下的探测机理 Fig.8 Schematic of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite structure PD under UV light illumination

当可见光照射时,由于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的带隙较宽,不能激发出光生载流子,因此g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测器无响应。 而 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>带隙较窄,在可见光照射下能够产生电子空穴对。随后光生电子在内建电场的作用下会从 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的 导带迁移至g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的导带,而光生空穴留在 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的价带,这样将抑制光生载流子的复合。Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>价带上的空 穴将电解液中的 S<sup>2-</sup>氧化生成 S单质后进一步生成 S<sub>n</sub><sup>2-</sup>,同时电子通过外电路转移至铂电极与 S<sub>n</sub><sup>2-</sup>反应生成 S<sup>2-</sup> 和 S<sub>n-1</sub><sup>2-</sup>,如此循环往复,使得 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器对可见光具有稳定的探测能力。

## 3 结论

通过热聚法与溶液法相结合成功制备了g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构。形貌观察表明g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构是 由g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片和分布在其表面的Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>纳米棒状颗粒组成的,且Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的附着并没有影响g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的片层结 构。光电探测研究结果表明在紫外光照射下,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构探测器对紫外光的探测能力显著增强,其 最大光电流约为g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米片探测器的12倍。此外,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合结构结探测器对可见光也具有良好的 光响应特性,其对绿光和红光表现出了较好的循环性和稳定性,能够实现对紫外和可见光的多波段探测。

#### 参考文献

- [1] YANG W, HU K, TENG Feng, et al. High-performance silicon-compatible large-area UV-to-visible broadband photodetector based on integrated lattice-matched type II Se/n-Si heterojunctions[J]. Nano Letters, 2018, 18(8): 4697-4703.
- [2] DONG Weifeng, XIE Shen, MAO Luhong, et al. UV/blue photodetector based on CMOS technology[J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(9): 0923001.
- 董威锋,谢生,毛陆虹,等.基于标准CMOS工艺的UV/blue光电探测器[J].光子学报,2017,46(9):0923001.
- [3] LI X D, GAO C T, DUAN H G, et al. High-performance photoelectrochemical-type self-powered UV photodetector using epitaxial TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> branched heterojunction nanostructure[J]. Small, 2013, 9(11):2005-2011.
- [4] FANG H J, MA H L, ZHENF C, et al. A high-performance transparent photodetector via building hierarchical g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/CNTs van der Waals heterojunctions by a facile and scalable approach[J]. Applied Surface Science, 2020, 529: 147122.
- [5] HAO Q, XIA C A, HUANG Y M, et al. Accelerated separation of photogenerated charge carriers and enhanced photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(2):249–258.
- [6] TANG C J, WANG C Q, SU F J, et al. Controlled synthesis of urchin-like Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> via hydrothermal method[J]. Solid State Sciences, 2010, 12(8):1352-1356.
- [7] YU H, WANG J L, WANG T T, et al. Scalable colloidal synthesis of uniform Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods as sensitive materials for visible-light photodetectors [J]. CrystEngComm, 2017, 19:727-733.
- [8] XU J Z, LI H N, FANG S F, et al. Synthesis of bismuth sulfide nanobelts for high performance broadband photodetector[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8: 2102–2108.
- [9] CHAO J F, XING S M, LIU Z D, et al. Large-scale synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods and nanoflowers for flexible near infrared laser detectors and visible light photodetectors [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 98: 194–199.
- [10] LI Yupei, WANG Xiaojing, ZHAO Jun, et al. In-situ construction of 0D/2D Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic performance [J]. Materials Reports, 2020, 34(15): 15033-15038.
  李玉佩, 王晓静, 赵君, 等. 零维/二维 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结的原位构建及光催化性能[J]. 材料导报, 2020, 34(15): 15033-15038.
- [11] LI Weiguo, XUE Ping, HUANG Xuyang, et al. Preparation and characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composites by an ionothermal method[J]. Journal of Nanchang Hangkong University: Natural Sciences, 2016, 30(3): 44-48.
  李维国,薛萍,黄旭阳,等.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>复合材料的离子热法制备与表征[J].南昌航空大学学报(自然科学版), 2016, 30(3): 44-48.
- [12] CAO Fang, CHEN Tian, FENG Shuting, et al. Effect of porous modification on preparation and photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdS composite photocatalyst[J]. Journal of Jilin University (Secience Edition), 2019, 57(3): 684-690.
  曹昉,陈甜,冯淑婷,等.多孔化改性对g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CdS复合光催化剂制备及光催化活性的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2019, 57(3): 684-690.
- [13] NI S M, GUO F Y, WANG D B, et al. Effect of MgO surface modification on the TiO<sub>2</sub> nanowires electrode for self-powered UV photodetectors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(6): 7265-7272.
- [14] REN Qiuyan, FU Min, WU Xiaolu, et al. Microwave synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst and its photocatalytic activity[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(8): 1462-1468.
  任秋燕,傅敏,吴晓璐,等.微波合成Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合光催化剂及其光催化性能研究[J].人工晶体学报, 2019, 48(8): 1462-1468.
- [15] MCDANIEL H, FUKE N, AKAROV N SM, et al. An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells[J].Nature Communications, 2013, 4: 2887.

# Preparation and Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Composite Broad-band Photodetector

FANG Xiangming<sup>1</sup>, RONG Ping<sup>2</sup>, REN Shuai<sup>2</sup>, WANG Zhaoyang<sup>2</sup>, GAO Shiyong<sup>2</sup>, WANG Jinzhong<sup>2</sup>

(1 Department of Materials and Chemical Engineering, Taiyuan University, Taiyuan 030032, China)

(2 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Broad-band Photodetectors (PDs) become a foucus of current research due to extensive use in missiles guidance, flame monitoring, chemical analysis, biomedical imaging, optical communication and

so on. The PDs based on semiconductors, in particular, attach much attention in trerms of their fast response speed, high sensitivity, small volume and weight. Thereinto, the  $g-C_3N_4$  nanomaterial is proven to possess many benefits for application to PDs such as the unique electronic structure, excellent thermal and chemical properties, non-toxic and raw material sufficient. For further broading the optical detection range and improving the detection performance of the  $g-C_3N_4$  PD, coupling  $g-C_3N_4$  and  $Bi_2S_3$  nanomaterial with a narrow bandgap of 1.3 eV is probably an effective strategy. However, there are few reports on the research of  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite for PDs. In this study,  $g-C_3N_4$  and  $Bi_2S_3$  nanomaterials have been prepared using thermal polymerization method and  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite structure has been further synthesized with the solution method. The surface morphology of the samples have been characterized through scanning electron microscope. And the results suggest that  $Bi_2S_3$  particules are attached to  $g-C_3N_4$ nanosheets, and the layered structure of  $g^-C_3N_4$  is not broken after composited with Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. The X-ray diffractometer has been used to analyze the crystalline structure of the as-synthesized  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$ composite. It can be clearly seen that the  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite has great crystal quality. In addition, the PD based on  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite structure has been preapred. Under ultraviolet (UV) light illumination, it is indicated that the detection performance of the  $g-C_3N_4/Bi_2S_3PD$  for UV light is significantly improved, and its maximum photocurrent is as high as  $12.93 \,\mu\text{A}$ , which is about 12 times than that of  $g-C_3N_4$  PD. Meanwhile, the  $g-C_3N_4/Bi_2S_3PD$  also exhibits excellent stability and reproductivity, as well as the fast response rise time of 30.36 ms and decay time of 25.56 ms. When exposed to green light at wavelength of 530 nm, the maximum photocurrent of  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  PD after 10 times of recycle still remaines steady at about 9.5  $\mu$ A. Upon irradiation with a red light of wavelength 625 nm, the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PD also can reach the maximum value (7.6  $\mu$ A) and then remain stable. Obviously, the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PD has well photoresponse characteristic and stability compared with the  $g-C_3N_4$  PD in the visible(Vis) light region, which shows broad-band detection characteristic. What is more, a possible mechanism of UV/Vis detection of the  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  PD has been proposed. Apparently, the enhanced detection performance of  $g-C_3N_4$ /Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PD is attributed to the formation heterojunction between  $g-C_3N_4$  and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, which refrains the recombination of photogenerated carriers and promotes the efficiency seperation of charges. Besides, the  $Bi_2S_3$  is a typical narrow bandgap semiconductor, broading the detecton range of  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  PD from the UV to Vis region. In view of the excellent performance of the  $g-C_3N_4/Bi_2S_3$  composite, the  $g-C_3N_4/$  $Bi_2S_3$  is expected to be widely applied in diverse applications, such as photocatalysis, sensors and solar cell, etc.

**Key words**: Composite structure; ultraviolet photodetection; Visible light photodetection;  $g-C_3N_4$ ;  $Bi_2S_3$ **OCIS Codes**: 160.4236; 040.5160; 160.1890

Foundation item: National Key Research and Development Program of China (No. 2019YFA0705201), Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. LH2020E033)