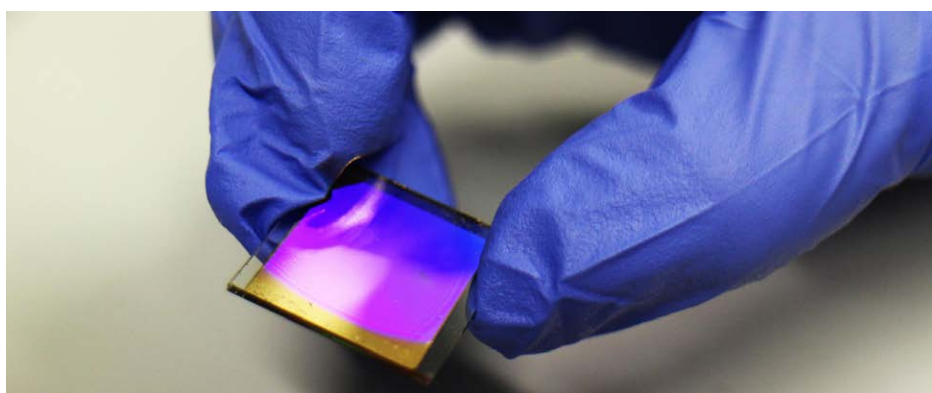


利用紫外-可见光谱法测定金属氧化物的带隙



作者

Alexander Avraam 和
Wesam Alwan
安捷伦科技有限公司

前言

半导体材料的带隙对其在各种电子和光电应用中的性能起着至关重要的作用。紫外-可见光谱法是一种高效的评估带隙的方法，有助于深入了解材料的电子结构。这对于优化光催化和太阳能转换等领域所使用的材料至关重要^[1]。

紫外-可见光谱法可以测定材料在一定波长范围内的吸光度或反射率。当入射光子的能量等于或超过带隙能量时，电子会从价带跃迁到导带，从而产生特定的吸收特征。

本研究使用紫外-可见光谱法进行了带隙分析，凭借 **Agilent Cary 5000 紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 分光光度计** 和 **Agilent Cary WinUV 软件** 的强大功能，实现了准确、可靠、详细的带隙分析。



图 1. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计

实验部分

Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计配备 **Praying Mantis 漫反射附件** (Harrick Scientific Products, Inc.)，该附件特别适用于评估少量粉末和糊剂的漫反射性能。Praying Mantis 附件通过两个大型半球面镜来收集晶体样品的反射光。它所需的样品量很少（可低至 0.03 mL），使研究人员在研发新化合物时也能实现准确的分析。使用 Praying Mantis 测量漫反射时以聚四氟乙烯白板作为参比。

此外，在进行漫反射测量时，可以将高温和低温反应室集成到 Praying Mantis 中。这种灵活性使 Praying Mantis 成为学校和政府研究实验室、无机化学和物理实验室进行材料科学分析的理想选择。



图 2. Praying Mantis 漫反射附件

Cary 5000 UV-Vis-NIR 的 LockDown 机械装置有助于快速更换附件并实现准确定位, 从而确保结果的重现性。样品一式两份制备, 分别装入常规粉末样品架和小型粉末样品杯中, 然后放入 Cary 5000 UV-Vis-NIR 进行检测。本次分析中使用的样品包括二氧化锗 (GeO_2)、二氧化钛 (TiO_2) 和氧化锌 (ZnO)。

使用 Cary WinUV 软件在 2500 至 200 nm 范围内进行波长扫描, 该软件以其强大的分析功能和先进的数据传输和报告生成功能而闻名。利用软件内置的计算器功能得到波长扫描结果的一阶导数, 从而简化了带隙分析过程。

在对波长扫描进行求导后, 找到导数图的峰值。通过该峰值来确定材料的带隙能量, 然后与文献中的数据和 Tauc 图的计算结果进行比较, 以确认测量结果的准确性和可靠性。

结果与讨论

图 3 至图 5 分别为使用大体积杯测得的 GeO_2 、 TiO_2 和 ZnO 的反射光谱, 图 6 为使用小体积杯 (0.03 mL) 和大体积杯 (0.25 mL) 测得的 TiO_2 的反射光谱。绘制反射率 (%R) 与光子能量 (eV) 的关系图。所有三种材料的反射率都在其带隙对应的位置出现了显著下降, 而在拐点处, 小体积杯和大体积杯测量的结果仅存在略微差异。

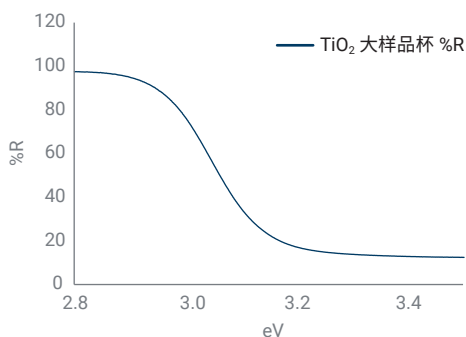


图 3. TiO_2 反射光谱

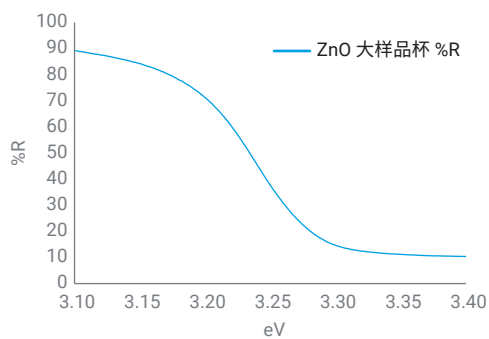


图 4. ZnO 反射光谱

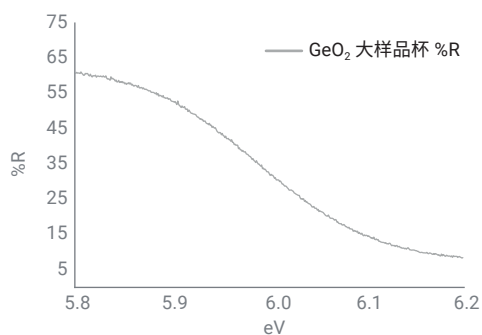


图 5. GeO_2 反射光谱

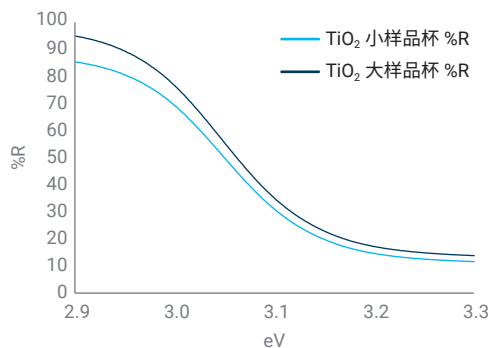


图 6. 小样品杯与大样品杯

为了从漫反射光谱中确定材料的直接带隙，需要进行以下步骤^[5]：

- 计算 Kubelka-Munk 函数，其表达式为：
 $F(R) = (1 - R)^2 / 2R$ ，其中 R 是样品的反射率；例如，
 R 为 14%，则 $F(R) = (1 - 0.14)^2 / (2 \times 0.14) = 2.641$
- 计算 $[F(R) \cdot hv]^2$ ，其中 hv 是能量，单位为 eV；
 例如， $[(2.641) \times 3.2]^2 = 71.445$
- 对 $[F(R) \cdot hv]^2$ 与 hv 作图
- 将线性部分外推至 $[F(R) \cdot hv]^2 = 0$ ，获得带隙能量

图 7 和图 8 分别为采用手动外推和线性回归方法的 Tauc 图^[5]。

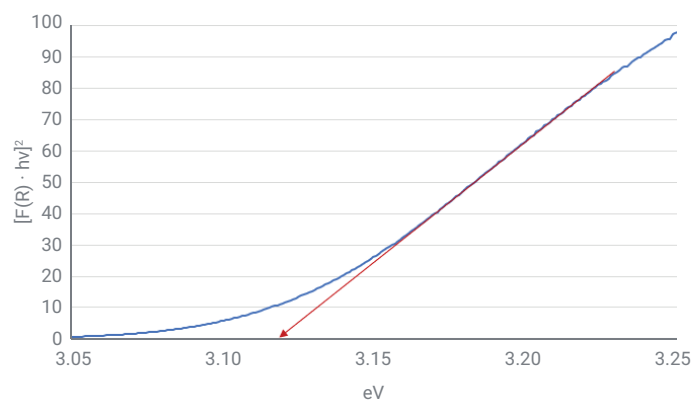


图 7. TiO₂ Tauc 图手动外推

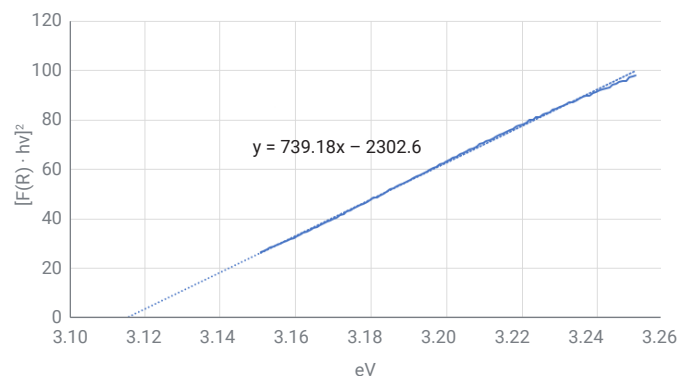


图 8. TiO₂ Tauc 图线性回归

利用初始反射光谱，通过 Cary WinUV 软件中的计算器功能获得光谱的一阶导数，并确定其峰值。可以按照以下步骤操作：

1. 单击计算器图标
2. 选择所需的光谱曲线

3. 选择导数，然后单击 **Apply**（应用）

4. 单击生成的光谱的峰值并添加标签

所标记的导数曲线的峰值相当于该材料的带隙^[2,5]。

可以将使用 Cary WinUV 软件计算出的带隙能量与文献中的数据以及通过 Tauc 图计算得出的结果进行比较（表 1）。

表 1. 结果比较

样品	样品杯规格	手动外推 (eV)	线性回归 (eV)	一阶导数 (eV)	文献值 (eV)
GeO ₂	小	6.06	6.07	5.98	5.95 ^[3]
	大	6.07	6.07	5.99	
TiO ₂ (金红石型)	小	3.12	3.12	3.05	3.00 ^[4]
	大	3.12	3.11	3.05	
ZnO	小	3.28	3.27	3.24	3.20 ^[4]
	大	3.27	3.26	3.24	

手动外推是 Tauc 图的一种计算方法，其中回归线采用手动拟合，而线性回归则使用 Microsoft Excel 完成。这三种计算方法都是确定带隙的有效方法。

使用 Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计和 Cary WinUV 软件进行带隙计算的准确性和可靠性如表 1 所示。这三种方法计算得到的带隙能量与文献值高度一致，证明了仪器的准确性。

对于 GeO₂，手动外推、线性回归和一阶导数方法得到的结果在 5.98 至 6.07 eV 之间，与文献值 5.95 eV 非常接近。同样地，计算得到的 TiO₂ 带隙在 3.05 至 3.12 eV 之间，ZnO 在 3.24 至 3.28 eV 之间，与各自的文献值 3.00 eV 和 3.20 eV 非常接近。

Praying Mantis 的一大特点是无论使用小样品杯还是大样品杯，都能获得可靠的测量结果。小样品杯测得的带隙能量与大样品杯的结果几乎完全一致。例如，使用约 2 mL 的 TiO₂ 通过小样品杯测得的带隙为 3.05 eV，与通过大样品杯测得的结果 3.05 eV 完全一致。这凸显了仪器的精确性和灵活性，使用户能够在节省样品材料的同时获得准确的结果。

使用小样品杯不仅可以节省宝贵的资源，还可以降低与样品前处理和相关的成本。这对于研究昂贵材料或材料数量有限的实验室和研究机构而言尤为有利。在不影响测量准确性的情况下减少所需的样品量，不仅可以显著降低成本，还可以提高资源利用效率。

结论

本研究证明了使用 **Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计** 结合 **Agilent Cary WinUV 软件** 可以实现准确、可靠的半导体材料带隙分析。Praying Mantis 漫反射附件可以确保样品每次放置在相同的位置并保证测量结果的重现性。利用软件内置的计算器功能得到波长扫描的一阶导数，然后根据一阶导数确定带隙，结果表明，这是一种简单且准确的确定带隙的方法。获得的带隙能量与文献中的结果一致，证实了该方法的有效性。此方法为光催化和太阳能转换等领域的研究人员提供了一种强大而有效的工具，可用于准确表征各种材料的电子结构。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/cary5000

DE000092

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2024
2024年10月29日，中国出版
5994-7854ZHCN

参考文献

1. Zhu, S.; Wang, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*(23), 1700841. DOI: [10.1002/aenm.201700841](https://doi.org/10.1002/aenm.201700841)
2. Carron, R.; Andres, C.; Avancini, E.; Feurer, T.; Nishiwaki, S.; Pisoni, S.; Fu, F.; Lingg, M.; Romanyuk, Y. E.; Buecheler, S.; et al. Bandgap of Thin Film Solar Cell Absorbers: A Comparison of Various Determination Methods. *Thin Solid Films* **2019**, *669*, 482–486. DOI: [10.1016/j.tsf.2018.11.017](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.017)
3. Lange, T.; Njoroge, W.; Weis, H.; Beckers, M.; Wuttig, M. Physical Properties of Thin GeO₂ Films Produced by Reactive DC Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2000**, *365*(1), 82–89. DOI: [10.1016/S0040-6090\(99\)01106-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01106-2)
4. Mamba, G.; Mishra, A. K. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Nanocomposites: A New and Exciting Generation of Visible Light Driven Photocatalysts for Environmental Pollution Remediation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *198*, 347–377. DOI: [10.1016/j.apcatb.2016.05.052](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052)
5. Morales, A.; Escobedo, E.; Sanchez, M.; Umapada, P. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. *Revista Mexicana de Física* **2007**, *53.5*, 18–22

更多信息

- 安捷伦高性能 UV-Vis、Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计
- 用于 UV-Vis-NIR 应用的 Agilent Cary WinUV 软件
- Agilent Cary UV-Vis 分光光度计附件
- 用于 Cary UV-Vis-NIR 仪器的 Agilent Praying Mantis DRA
- 紫外-可见光谱法与分光光度计常见问题解答