

氧化锌纳米材料及其在能源与环境中的应用*

夏玉静^{1,2} 秦洪春^{1,3} 管自生^{2,††} 李伟英^{3,†††} 贺涛^{1,†}

(1 国家纳米科学中心 中国科学院纳米标准与检测重点实验室 北京 100190)

(2 南京工业大学 材料科学与工程学院 南京 210009)

(3 同济大学 长江水环境教育部重点实验室 上海 200092)

摘要 能源与环境问题是人类当前面临的主要问题之一,借助 ZnO 纳米材料的光电性能,探索其在能源与环境中的应用,对实现能源与环境的可持续协调发展具有重要意义. ZnO 纳米材料的光电性能与其自身结构密切相关,因此,文章首先对 ZnO 的结构与制备进行了简单介绍,并讨论了 ZnO 纳米材料中存在的各种缺陷和掺杂的影响,然后在此基础上重点讨论了 ZnO 纳米材料在能源与环境中的应用,特别是其发光性质和在太阳能电池中的应用等.

关键词 氧化锌, 纳米材料, 光学性质, 能源, 环境

ZnO nanomaterials and related applications in energy and the environment

XIA Yu-Jing^{1,2} QIN Hong-Chun^{1,3} GUAN Zi-Sheng^{2,††} LI Wei-Ying^{3,†††} HE Tao^{1,†}

(1 Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology

of the Chinese Academy of Sciences, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

(2 College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

(3 State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract As a photoelectric functional material, ZnO exhibits great potential in energy and environmental applications, which are currently the major issues confronting human society. The photoelectric properties of ZnO are closely related to its structure. We therefore first give a brief introduction to the preparation and structure of ZnO. Next, we discuss the defects present in ZnO nanomaterials and the influence of doping on their properties. We then give a detailed discussion about their applications, with special mention of photoluminescence and solar cells. We envision that the research and development of ZnO nanomaterials may help to achieve the sustainable development of energy and protection of the environment.

Keywords ZnO, nanomaterial, luminescence, energy, environment

1 引言

氧化锌(ZnO)作为直接宽带隙半导体是一种环境友好型材料,其激子束缚能较高,晶体生长工艺比较简单、成本较低,而且结构具有多样性和可控性,在电子学、光学和光电子技术等领域有着广泛的应用前景.对 ZnO 的研究可以追溯到 1935 年甚至更早,几十年来人们对其研究热情不断高涨.早期的研

究兴趣主要集中在确定 ZnO 的晶格参数和折射率等基本物理参数^[1],随后是研究块体材料的生长、掺

* 科技部中英太阳能转换与储能纳米结构器件系统项目(批准号:2010DFA64680);国家自然科学基金(批准号:51043010;21071081)、国家水体污染控制与治理科技重大专项课题(批准号:2008ZX07421-006)资助项目;中国科学院百人计划资助项目 2011-06-15 收到

† Email:het@nanoctr.cn

†† Email:zishengguan@163.com

††† Email:liweiyang@tongji.edu.cn

杂、能带结构和发光性质等。近年来,随着纳米科技的发展,特别是各种先进制备方法和许多高精尖表征仪器的出现,对 ZnO 的研究开始集中于晶体薄膜、纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米阵列、量子阱和量子点等。由于 ZnO 纳米材料具有优良的电学和光学性能等,因而其在纳米器件(如发光二极管、紫外探测器、气敏传感器和场效应晶体管等)中有着广泛的潜在应用。另外,掺杂 Al, Ga 和 In 等 IIIA 族元素的高导电性透明 ZnO 薄膜,因其价格优势有望成为潜在的氧化铟锡(ITO)透明导电薄膜替代者;掺杂 Co, Mn, Fe 和 V 等过渡金属离子的 ZnO 基稀磁半导体材料具有稳定的高居里温度铁磁性,在半导体自旋电子学方面有潜在的应用前景。ZnO 还可用作超短波辐射材料,或作为衬底生长高质量的 GaN 薄膜或者直接作为 GaN 基器件的替代材料。

目前随着能源短缺和环境污染问题的日益严重,人们开始利用 ZnO 纳米材料的光电性能,探索其在能源与环境中的应用,以期实现能源与环境的可持续协调发展。在能源方面,目标是做到既开源节流,又增效减排,能源与环保并重。首先可以利用 ZnO 的发光性质,研发经济实用的高效发光材料和长寿命发光二极管,进而研发出具有良好机械坚固性能的、节能环保型的高效固态(白光)照明器件,实现提高能源利用效率和减少碳排放。同时,还可以借助太阳能电池(如染料敏化太阳能电池和混合型太阳能电池等),通过光电转换把太阳能直接转化为电能(直流电),这是一种可再生的环保发电方式,既可以获得源源不断的能源供给,又不会产生环境污染,同时还不会消耗其他地球资源或导致温室效应。此外,ZnO 是半导体,具有压电效应,其纳米线能成功地将机械能转化为电能,有望实现自发电纳米器件。在环境方面,依据半导体光催化,以太阳能为光源,或者使污染物中的重金属离子还原,或者使有机污染物氧化降解成二氧化碳、水和无机物等,从而达到治理环境的目的。

在本文中,我们首先在简单地介绍 ZnO 纳米材料的结构与制备的基础上简述 ZnO 的缺陷与掺杂,然后将重点讨论其在能源中的应用,最后介绍其作为新型光催化剂在环境治理方面的应用。

2 氧化锌的晶体结构

氧化锌晶体有六角纤锌矿、立方闪锌矿和比较罕见的氯化钠式八面体等三种结构(图 1)。其中六

角纤锌矿结构在三者中最稳定,是最常见的一种晶型。纤锌矿结构和闪锌矿结构有中心对称性,但都没有轴对称性。晶体的这种对称特性与大的机电耦合效应共同作用,使得纤锌矿和闪锌矿结构具有压电效应。六角纤锌矿结构以 c 轴为极轴,O 离子按六方紧密堆积排列,Zn 离子填充半数的四面体空隙,每个锌原子或氧原子都与相邻原子组成以其为中心的正四面体结构,四面体的三次轴与 c 轴平行,四面体的一个面与(0001)面平行。纤锌矿结构的点群为 $6mm$ (国际符号表示),空间群是 $P63mc$ 。在晶格常量中, $a=0.3296\text{nm}$, $c=0.52065\text{nm}$; c/a 比率约为 1.60,是接近 1.633 的理想六边形比例^[1,2]。另外,这种纤锌矿结构的半数四面体间隙是空的,且间隙原子形成能比较低,因而外来掺杂原子较容易进入 ZnO 的晶格形成缺陷,其中本征施主 Zn 填隙和 O 空位由于形成能低而成为最常见的缺陷。

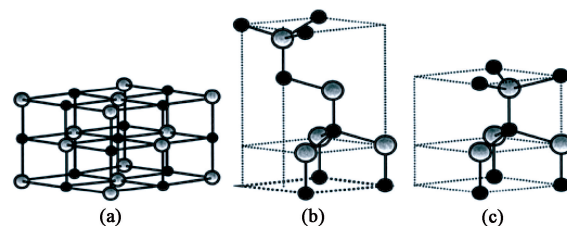


图 1 ZnO 的晶体结构示意图 (a)氯化钠式八面体结构;(b)立方闪锌矿结构;(c)六角纤锌矿结构(灰色球代表 Zn 原子,黑色球代表 O 原子)

ZnO 的一个重要性质是具有极性表面,正极面(0001)富集 Zn^{2+} ,负极面(000 $\bar{1}$)富集 O^{2-} 。为了保持结构的稳定性,极性表面通常存在很多小平面或大量的表面重建。但 $\text{ZnO} \pm (0001)$ 晶面是个例外,极性表面是原子级光滑的,并且稳定而无表面重建^[3]。ZnO 的其他常见晶面是 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 和 $\{01\bar{1}0\}$ 两个非极性面,它们比 $\{0001\}$ 晶面具有更低的能量。表 1 是六角纤锌矿型 ZnO 的一些性质^[4]。

3 氧化锌纳米材料的生长与制备

ZnO 的生长或制备方法有很多种,大体可分为物理方法和化学方法,前者包括化学气相沉积、磁控溅射沉积、热蒸镀沉积、激光脉冲沉积和分子束外延生长等,后者包括直接沉淀法、溶胶-凝胶法、水热合成法、电化学沉积法、水溶液生长法、喷雾热解法和固相化学反应法等。不同的生长方法具有不同的特点,如物理方法通常具有更容易实现控制纳米材料的结构、形貌和化学组分等特点,同时所得 ZnO

表 1 六角纤锌矿型 ZnO 的性质^[4]

物性	数值
300K 时晶格常数	
a_0	0.32495nm
c_0	0.52069nm
a_0/c_0	1.602(理想六角形结构为 1.633)
u	0.345
密度	5.606g/cm ³
300K 时稳定相	纤锌矿
熔点	1975℃
热导率	0.6, 1—1.2
线性膨胀系数(/℃)	$a_0: 6.5 \times 10^{-6}$ $c_0: 3.0 \times 10^{-6}$
静介电常数	8.656
折射率	2.008, 2.029
禁带宽度	3.4eV, 直接跃迁
本征载流子浓度	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (n 型掺杂最大值) $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 电子; p 型掺杂 最大值 $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 空穴)
激子束缚能	60meV
电子有效质量	0.24
300K 时霍尔电子迁移率 (n 型低阻)	200cm ² /Vs
空穴有效质量	0.59
300K 时霍尔空穴迁移率 (p 型低阻)	5—50cm ² /Vs

的纯度较高、晶体缺陷少,而化学制备方法通常较物理方法简便易行,但通常所得的 ZnO 晶体纯度较低,而且缺陷多。

ZnO 晶体按其结构有 3 个快速生长方向: $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ ($\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$, $\pm(\bar{1}2\bar{1}0)$, $\pm(\bar{1}\bar{1}20)$), $\{01\bar{1}0\}$ ($\pm(01\bar{1}0)$, $\pm(10\bar{1}0)$, $\pm(1\bar{1}00)$) 和 $\{0001\}$ 。由于 ZnO 具有极性面,在一定的生长条件下,不同晶面具有不同的生长动力学,所以通过调控不同活性面的生长速率,能够长出具有各种形貌结构的 ZnO。图 2 (a)—(c) 是几个典型的一维纳米 ZnO 的生长形貌示意图,因为 $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 和 $\{01\bar{1}0\}$ 面具有较低的能量,所以在这些结构中成为显露面。图 2 (d) 的显露面是极性面(0001),可以通过引入平行于极性面的面缺陷来实现其生长^[3]。

4 氧化锌纳米材料的缺陷与掺杂

材料中的缺陷和杂质对其性能有极其重要的影响。ZnO 中总会存在一些缺陷,如点缺陷、位错和晶界等,故控制 ZnO 的缺陷及与之相关的电荷载体在调控 ZnO 基材料的性质方面起着重要作用。有关缺陷的前期研究主要集中在 ZnO 压敏电阻的性能和应用上,如缺陷能显著改变 ZnO 的晶界性质和

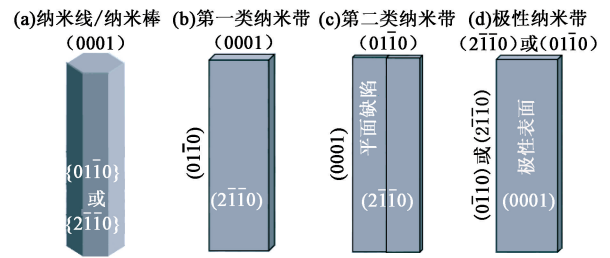


图 2 一维纳米 ZnO 的典型生长形貌及其对应的晶面^[3]

I-V 特性。随着纳米尺度 ZnO 材料制备技术的日趋成熟及应用领域越来越广,有关 ZnO 缺陷的研究已更多地集中在纳米结构 ZnO 材料上。此外,在 ZnO 晶体中,原子呈六方紧密堆积,Zn 原子占据一半的四面体空隙,所有的八面体空隙都是空的,因此,会有大量的位点来容纳 ZnO 的本征缺陷或掺杂的外来离子。表 2 给出了 ZnO 能隙中一些缺陷的类型与位置,施主缺陷包括 Zn_i , V_O 和 Zn_o 等,受体缺陷包括 O_i , V_{Zn} 和 O_{Zn} 等。其中锌填隙 Zn_i 和氧空位 V_O 是最主要的离子缺陷形式。应该注意的是,不同研究组之间计算或测得的一些缺陷的能级位置之间存在差异。影响 ZnO 光电性能的缺陷主要是点缺陷,因此,为了改善 ZnO 的光电性质,使之能真正在光电器件上得到广泛应用,人们对 ZnO 的掺杂进行了大量研究,主要集中在 4 个方面:(1)掺杂施主杂质得到 n 型半导体;(2)掺杂受主杂质得到 p 型半导体;(3)掺杂稀土元素得到发光材料;(4)掺杂过渡金属离子得到磁性材料。

表 2 ZnO 中一些可能的缺陷类型及能级位置*

缺陷类型	能级/eV
V_{Zn}^\times	3.06, 2.6, 1.72, 1.93 ^[5-8]
V_{Zn}'	2.66, 2.6, 2.95, 2.11, 3.14 ^[7-9]
V_{Zn}^-	0.56, 0.6 ^[8,9]
Zn_i	0.05 ^[9]
Zn_i^\cdot	0.5, 0.2, 0.99, 0.25 ^[7-9]
$Zn_i^{\cdot\cdot}$	0.08, 0.15 ^[7,10]
V_O^\times	1.62, 2.3, 2.56, 3.0 ^[5-8,11]
V_O^\cdot	2, 0.84, 2.36, 3.1 ^[7-9]
$V_O^{\cdot\cdot}$	0.25, 0.61, 1.2 ^[8,10,11]
O_{Zn}	2.38 ^[5,6]
O_i	2.28, 2.96 ^[5,6]
$V_O Zn_i$	2.16 ^[6]

* Kröger Vink 表示法; i 表示填隙位, V 表示空位, Zn 表示锌原子, O 表示氧原子; 上标表示电荷数: · 表示一个单位正电荷, × 表示不带电荷, ' 表示一个单位负电荷

未掺杂 ZnO 通常表现为 n 型导电性,一般认为,这是来源于内部施主型点缺陷,如氧空位和锌填隙等,但也有研究者认为这是由一些非故意掺杂元素(如 H 等)引起的^[12]。在非故意掺杂时,ZnO 中的

电子浓度可达 $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 因此, 在 ZnO 中相对容易实现 n 型掺杂. ZnO 薄膜的 n 型掺杂可以通过掺杂 III 族元素 (Al, In 和 Ga)、IV 族元素 (Si, Ge 和 Sn 等) 和稀土元素 (La, Pr, Er, Nd 和 Eu 等) 等来实现. 目前, 有关 n 型掺杂 ZnO 的研究比较成熟, 并已成功应用于发光二极管和透明电极等方面.

相对于 n 型掺杂, ZnO 的 p 型掺杂要难很多, 主要是由于 ZnO 本征点缺陷 (氧空位和锌填隙) 与间隙位的掺杂原子的自补偿效应、受主能级较深而导致其离化效率低以及 p 型掺杂元素在 ZnO 中的溶解度很低, 而使所获得的 p 型载流子浓度很低和 p 型掺杂容易产生自补偿效应等. 可用的 p 型掺杂元素包括 IA 族碱金属元素 (Li, Na 和 K 等)、VA 族元素 (N, P 和 As 等) 和 Ag 等, 但都需要在特殊条件下才有效.

5 氧化锌纳米材料在能源中的应用

5.1 氧化锌的室温光致发光

目前全球在照明方面的耗电量约占总能耗的 19%, 若能减少照明耗电量, 就可进一步减少电力成本, 同时减少 CO_2 排放量. 如我国每年的照明大约为 3000 亿度电, 如果都改用节能灯, 可以节约 1000 亿度电. 现在节能灯的研究热点是利用发光二极管 (LED) 来实现白光照明, 即将 LED 发出的不同波长的可见光 (如蓝色和橙色, 或蓝色、绿色和红色) 混合起来, 得到用于照明的白光, 与此同时, 这还能避免像荧光灯那样使用有毒的汞蒸汽, 从而实现节能环保型高效固态照明. 另外, 单色 LED 本身还可以用于 (交通) 信号灯等, 这也能实现节能减排的目的.

室温下 ZnO 的带隙很高 ($\sim 3.2 \text{ eV}$), 常被用来制造激光 LED 和发光 LED, 而且相对于带隙同样很高的氮化镓, 其具有更高的激子结合能 ($\sim 60 \text{ meV}$), 因而发光亮度更高, 同时对高热辐射有更大的阻抗^[13]. 在可见光区域, ZnO 的室温光致发光光谱上会出现许多不同的发光峰. 通常将这些发光峰归因于不同的缺陷发射, 但因为发光峰常常会发生宽化或者相互重叠, 而且峰形常表现为不对称, 因此, 确定其对应的具体缺陷存在一定难度. 表 3 是部分发光峰及其归属.

此外, 表面态缺陷和掺杂等能明显影响 ZnO 发光峰的强度与位置. 铜掺杂能使紫外发射峰发生蓝移, 使绿光发射增强. 但当铜掺杂量较高时, 紫外峰可

表 3 ZnO 室温光致发光峰位及可能的缺陷源

发光峰位/nm	可能的缺陷源
370—390	近带边激子发射 ^[7]
~413	锌空位 ^[14]
~420	锌填隙 ^[15]
~438	表面缺陷氧空位 ^[16]
~444	氧空位 ^[17]
~500	铜杂质 ^[18]
~510	单电离氧空位/表面缺陷/复合缺陷 ^[19,20]
~520	O_{Zn} ^[5]
~626	氧填隙 ^[21]
640—650	氧填隙 ^[22,23]

能会因载流子浓度的增加而发生宽化和红移. Sn 掺杂后能观察到紫外峰有较大幅度的红移, 且缺陷发光峰显著增强^[24,25], 甚至有报道称, Sn 掺杂能使紫外发光峰消失, 并在可见光区产生新的发光峰^[26]. Pb 和 Sc 掺杂的 ZnO 纳米线中也观察到了光致发光光谱的红移现象^[27,28]. 稀土元素 (如 Tb, Ce, Eu 和 Dy 等) 有较强的发光性质, 其掺杂 ZnO 的研究较多. 如 Tb 掺杂的 ZnO 纳米颗粒, 随着 Tb 掺杂量的增加, 尽管表面态没有增加, 但 Tb 发射增强^[29]. 另外, 稀土元素掺杂主要是为了获得不同颜色的发光材料, 如 Ce 掺杂后会有一个紫蓝发光峰出现, 同时伴随着绿光缺陷发光峰的消失^[30].

图 3 是掺杂了不同浓度 Co^{2+} 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 纳米粉体的荧光光谱^[31], 随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加, 荧光强度逐渐淬灭. 掺杂 Co^{2+} 在 ZnO 中形成了靠近 Fermi 能级的深能级缺陷, 从而能通过能隙中的分立能级产生发射多个声子的跃迁, 进而发生非辐射复合. 另外, 掺杂的 Co^{2+} 能在晶界处富集, 形成定域态, 起到外部淬灭的作用. 随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加, 晶粒逐渐变小, 界面增多, 因而非辐射复合过程和界面处定域态都会增加, 导致荧光发射强度随着掺 Co^{2+} 浓度的增加而逐渐减弱.

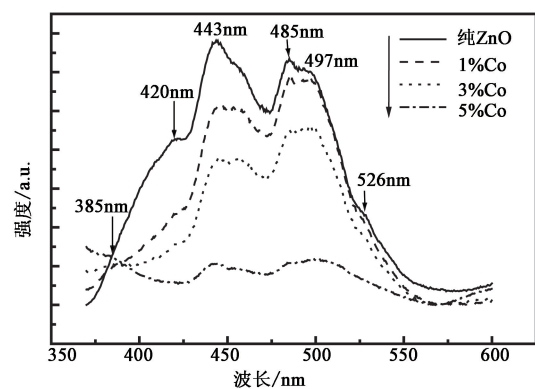


图 3 不同 Co^{2+} 掺杂浓度的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 样品的荧光光谱^[31]

ZnO 是 n 型半导体,可与 p 型材料(GaN, SiC (4H), ZnTe, Cu₂O 和 SrCu₂O₂ 等)制备异质结 LED. Alivov 等人运用氢化物气相磊晶技术及化学气相沉积技术在 6H-SiC 基底上生长了 n-ZnO/p-AlGaN 异质结 LED, 室温下的临界电压为 ~3.2V, 逆向漏电流为 ~10⁻⁷ A^[32]. 他们还用分子束外延法生长了 n-ZnO/p-GaN 异质结, p 型材料是 Mg 掺杂 GaN, n 型材料是 Ga 掺杂 ZnO^[33]. Hwang 等人制备了 p-ZnO/n-GaN 异质结 LED, p 型材料是 P 掺杂的 ZnO, 空穴密度为 6.68×10¹⁷ cm⁻³, n-GaN 膜的电荷密度为 1.1×10¹⁸ cm⁻³, 电压阈值为 5.4V^[34]. Konenkamp 等人制备了 SnO₂/ZnO/PEDOT/Au 三明治型异质结 LED, 室温下发光带较宽, 覆盖了整个可见光谱范围^[35]. Lim 等人用射频溅射法制备了 ZnO 同质结 LED, n 型 ZnO 材料为 1.5μm 厚的 Ga 掺杂 ZnO, p 型材料为 0.4μm 厚的 P 掺杂 ZnO^[36].

5.2 氧化锌在新型光伏电池中的应用

如何有效利用太阳能这一广泛分布的可再生清洁能源,并进而降低对传统能源的依存度,一直是一个全球性的命题. 光电转换是利用太阳能的主要方式之一,科学家们一直在寻找廉价高效的新型太阳能电池,如混合型太阳能电池(hybrid solar cells, HSCs)和染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)等. ZnO 具有较高的电子迁移率,其生成的载流子的寿命较长,而且其导带电位较低,有利于接受电子注入,故常在这些电池中用作收集和传输电子的材料.

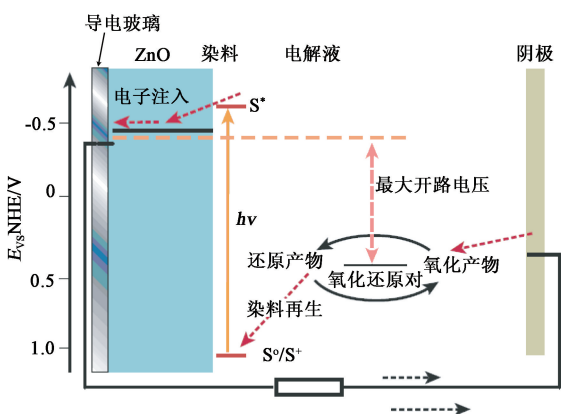


图4 DSSC 工作原理及结构示意图(其中 $E_{vs/NHE/V}$ 表示相对于标准氢电极电位的能级位置; S^0 表示染料基态; S^+ 表示染料氧化态; S^* 表示染料激发态)

DSSCs 电池具有制备简单和成本低廉等优点,近年来其效率不断提高,如以 20nm 的 ZnO 颗粒制备多孔薄膜,吸附 N719 染料后作为工作电极,电池

效率达到了 6.58%^[37]. DSSCs 电池的工作原理如图 4 所示,多孔薄膜(如 ZnO)吸收的染料受光激发,由基态跃迁到激发态,处于激发态的染料不稳定,其电子能注入 ZnO 导带,并从电极流出产生光电流对外做功,而生成的氧化态染料能被还原回基态,重新吸收光子.

通过提高 ZnO 多孔电极的比表面积、增加染料的吸附量以吸收更多的光子是提高电池效率的常用方法,如用溶胶凝胶法制备多孔电极时,可以采用快速热处理的方法,以提高膜的结晶性能和增加孔隙率^[38]. 另外,通过调控 ZnO 纳米材料的形貌(图 5)来增加染料的吸附量和提高电子的传输能力,也有望提高电池的性能. 如目前除了纳米颗粒外,还出现了纳米片电极^[39]和纳米片球电极^[40]. 用纳米线或纳米管构成的阵列作电极时,电子将直接从 ZnO 与基底接触处导出,这可以在一定程度上避免电子散射,并且在一定的长度范围内, ZnO 纳米线阵列的长度与电池性能呈现一种正相关的关系^[41]. 还有研究者采用溶胶凝胶静态挤压膜法,将 ZnO 溶胶凝胶在 1000kg/cm² 的压强下制成光阳极(ZnO 粒径约 150nm)^[42],从而避免在体系中引入有机物,增强了纳米颗粒之间的接触,有利于电子的传输.

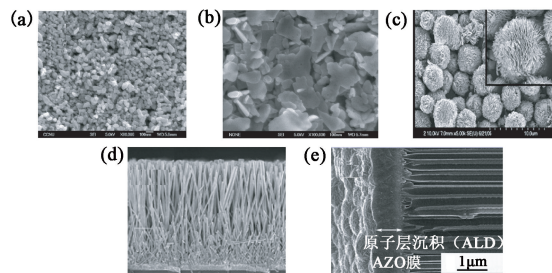


图5 ZnO 作为 DSSCs 工作电极的几种形貌 (a) 纳米颗粒; (b) 纳米片; (c) 纳米片球; (d) 纳米线阵列; (e) 纳米管阵列

此外,还可以在电池中加入准微米或微米级大尺度的颗粒(如 ZnO, TiO₂, SiO₂ 和 Al₂O₃ 等)作为散射层以提高入射光捕获和光吸收效率,从而提高电池效率^[43-46]. 为了避免加入散射层而导致降低有效比表面积,可直接以由 ZnO 纳米晶堆积而成的准微米级 ZnO 球作为光阳极^[47]. 但应注意的是,颗粒太大会导致基底与电解液接触过多,使得电子直接与电解液中的 I₃⁻ 复合,引起暗电流增加,但这可以通过在基底上制备一阻挡层来避免或减少这种复合现象.

对于 ZnO 基 DSSCs,金属配合物无机染料 N3 中含有的羧基基团能使 ZnO 溶解,形成沉淀,从而导致电池效率降低. 若合成的钌配合物染料只含有

一个羧基,可明显减弱这种溶解沉淀现象^[48].为了提高 ZnO 的化学稳定性,还可以在 ZnO 颗粒表面修饰一薄层 SiO₂,从而明显提高电池效率^[49].

除 DSSCs 外,有机太阳能电池因具有重量轻、制备简单、成本低廉和能制成柔性电池等特点,已成为新型光伏电池研究的热点.但目前其转换效率仍较低,一个重要原因就是有机材料的电子迁移率很低(通常远小于 $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).解决的有效途径就是以具有高电子迁移率($>100\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)的无机半导体材料作为电子受体和传输介质,构建无机-有机混合型太阳能电池(HSCs).ZnO 纳米材料(纳米颗粒、纳米棒和纳米阵列等)由于具有上述特点,已经在 HSCs 中得到了越来越多的应用,表 4 给出了一些具体的实例.

另外,DSSCs 通常使用液态电解质,具有漏液、电极腐蚀和溶剂挥发等缺点,为了克服这些缺点,进而实现实用化,最近出现了关于全固态太阳能电池的研究,如 ZnO 和 Z907 染料及 P3HT 构成的电池的效率为 0.2%^[60],而 ZnO 和染料及聚(3-苯基咪唑吩)(PPHT)制备的电池的效率达到了 0.55%^[61].虽然目前这些电池的效率仍较低,但随着新材料和新工艺的不断研发,其效率必将不断提高.

5.3 氧化锌在透明导电薄膜中的应用

透明导电薄膜是指在可见光区光透过性良好(透射率 $>80\%$)、电阻率小(一般小于 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$)的薄膜,其在太阳能电池器件组装和平板显示器等领域有着广泛的应用. SnO₂ 和 In₂O₃ 是最常见的透明导电薄膜材料,但这两种材料价格都比较昂贵,尤其铟是一种贵金属,储量有限. ZnO 以其原材料丰富、性能优异、无毒和低成本等优势吸引了很多人的注意,如 Tsay 等人采用溶胶凝胶法在无碱玻璃基底上制备出了 ZnO 透明导电薄膜^[62].

此外,在 ZnO 中掺入 III A 族元素(Al, In 和 Ga 等)能够改善 ZnO 的光电性能,获得高质量、高导电率的 ZnO 透明导电薄膜. Agura 等人采用脉冲激光沉积技术制备的掺 Al 氧化锌透明导电膜(AZO)的最小电阻率达到了 $8.54\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ ^[63]. Fortunato 等人用射频磁控溅射法制备出了最低电阻率

为 $2.6\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 的氧化锌镓透明导电膜(GZO)^[64]. Luna-Arredondo 等人采用溶胶凝胶法在玻璃基底上制备出了呈(002)择优取向的 In 掺杂 ZnO 薄膜,随着薄膜厚度的增加,透光率逐渐降低,较薄的膜在可见光区平均有 85% 的透过率,可作为太阳能电池的透明电极^[65]. 另外, Sn 掺杂浓度为 2% 时,其薄膜的透过率可达 90%.

5.4 氧化锌的压电效应

压电效应是指特定材料在应力作用下因变形产生电压,把机械能转换为电能的现象,在微机械传感、器件驱动和能源等领域有着广泛的应用. 压电材料能产生压电效应,是因为其内部原子的特殊排列方式,使得材料有了应力场和电场耦合的效应. 与常规的压电材料(PZT 等)通常是绝缘体不同, ZnO 纳米结构同时具有压电效应和半导体性质,可以利用压电势能来调制和控制半导体中的电流,即通过 ZnO 纳米结构的机械变形产生的晶体内部场取代传统的金属氧化物半导体(CMOS)器件中的栅极电压来调控载流子的运动,并由此发展形成了压电电子学(piezotronics)这一新的研究领域^[66-70].

基于 ZnO 的压电效应发电的原理为:用导电的原子力显微镜探针针尖将竖直生长的 ZnO 纳米线弯曲,在纳米线的内部和外部分别产生压缩和拉伸,输入机械能,由于压电效应在弯曲纳米线的内外表面产生反极化的极化电荷,从而在纳米线内部产生一个电场,借助 ZnO 与针尖界面处的 Schottky 势垒将电能暂时存储在 ZnO 纳米线内,再用导线向外界输电,由此在纳米尺度上完成了把机械能转换为电能,用这种方法制成的纳米发电机的发电效率甚至可达到 30%.

基于 ZnO 的压电效应,科学家们研发出了一系列的电子器件,如纳米发电机、纳米线感应器和纳米逻辑器件等. 如果能将这些纳米尺度的器件有机地集成起来,将有望实现自驱动、自动控制 and 自主决策的复杂智能纳米系统,并将在信号感应和信息存储与处理等领域有着重要的应用前景.

表 4 ZnO 作为电子受体和传输介质的部分 HSCs*

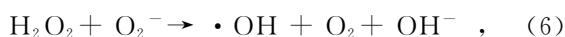
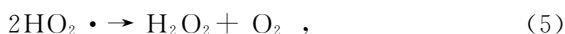
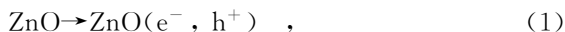
ZnO 类型	NP	NR	NR	NR	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NR
有机组分	P3CT	P3HT	P3HT	P3HT-TiO ₂	P3HT	P3HT	APFO-3	MDMO-PPV	P3HT	P3HT	P3HT-PCBM
电池效率	0.05	0.20	0.04	0.29	0.9	1.4	0.45	1.6	2.0	2.4	2.7
文献	[50]	[51]	[52]	[52]	[53]	[54]	[55]	[56]	[57]	[58]	[59]

* NP 表示纳米颗粒, NR 表示纳米棒

6 氧化锌纳米材料在环境中的应用

ZnO 等光催化剂在光的照射下,能把光能转化为化学能,促进有机物的氧化降解或重金属离子的还原,其在环境治理和污染物消除等方面具有广泛的应用. ZnO 纳米光催化剂因具有尺寸小、比表面积大、表面原子配位不全和表面键性与颗粒内部不同等特点,其表面活性位置较多,而且有凹凸不平的原子台阶,能加大反应接触面,使得其催化活性和选择性高于体相催化剂.

ZnO 光催化机理为:当 ZnO 受到能量大于禁带宽度的光子照射后,电子从价带跃迁到导带,产生电子-空穴对,电子和空穴分别迁移到半导体的表面,与表面吸附的物质发生还原或氧化反应. 光生电子具有很强的还原能力,能使污染物中的重金属离子(Me^{n+})还原,而且光生电子还能和吸附的氧气或过氧化氢等反应生成强氧化性的、能氧化降解有机物的羟基自由基($OH\cdot$)和超氧负离子(O_2^-). 光生空穴和氢氧根或表面羟基反应可生成羟基自由基,而且光生空穴本身也具有很强的氧化能力,理论上能将大部分有机物(organiacs)氧化降解为二氧化碳、水和无机物. 整个催化反应过程可以用下述方程表示^[71,72]:



虽然纳米 ZnO 的光催化活性较高,但其催化效率仍难以满足实际应用,特别是其带隙约为 3.2 eV,仅能利用太阳能的紫外光部分,因而太阳能利用效率低. 为了提高其催化效率和对太阳能的利用率,进而满足实际应用,通常采用掺杂和复合等办法. 如在制备 ZnO 的过程中,将金属离子(如 Al 和 Co 等)引入到氧化锌的表面或晶格中,形成光生电子或空穴的捕获中心,从而提高光生载流子的分离效率,增强光催化剂的催化效率^[71,73-75]. 掺杂非金属(如 N 等),其轨道(如 N 2p)能与 ZnO 的价带(主要是 O 2p)发生杂化,使其吸收带边向可见光移动,或者在禁带内形成杂质能级而产生可见光吸收,增加光生载流子的产量,从而提高光催化活性^[76,77].

在 ZnO 表面沉积 Ag 等功函数高于其 Fermi 能级的贵金属,在界面处能形成 Schottky 势垒,抑制光生电子与空穴的复合,提高光生载流子的分离效率,从而有效提高光催化效率^[78,79]. 如果将 ZnO 与另外一种半导体复合,由于两种半导体的 Fermi 能级之间存在差异,将在界面处形成一内建电场,进而提高光生载流子的分离效率和光催化效率^[80,81]. 另外,如果与其复合的半导体也能产生光生载流子,这将增加参与光催化过程的载流子,从而进一步提高光催化效率.

7 结束语

ZnO 纳米材料自身结构与光电等性质的研究工作,在很大程度上决定了其能否在能源与环境得到真正的应用. 在现有研究的基础上,通过更深入的理论与实验基础研究,进一步阐明 ZnO 的一些基础特性,特别是其发光机制和纳米材料的形貌调控与生长机理,进而指导其掺杂与复合等,从而提高其光电性能,最终真正实现其在能源与环境等领域中的应用. 另外,这些研究也必将对相关领域,特别是纳米科技的研究与发展产生积极的推动作用.

参考文献

- [1] Özgür Ü, Alivoy Y, Liu C *et al.* J. Appl. Phys., 2005, 98: 041301
- [2] Klingshirn C. Chem. Phys. Chem., 2007, 8: 782
- [3] Wang Z L. J. Phys. Cond. Matt., 2004, 16: R829
- [4] Pearton S J, Norton D P, Ip K *et al.* Prog. Mater. Sci., 2005, 50: 293
- [5] Lin B, Fu Z, Jia Y. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 943
- [6] Xu P S, Sun Y M, Shi C S *et al.* Nucl. Instrum. Methods B, 2003, 199: 286
- [7] Djurisic A B, Ng A M C, Chen X Y. Prog. Quant. Electron., 2010, 34: 191
- [8] Hu J, Pan B C. J. Chem. Phys., 2008, 129: 154706
- [9] Lima S A M, Sigoli F A, Davolos M R *et al.* Int. J. Inorg. Mater., 2001, 3: 749
- [10] Erhart P, Albe K, Klein A. Phys. Rev. B, 2006, 73: 205203
- [11] Oba F, Togo A, Tanaka I *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 77: 245202
- [12] Van de Walle C G. Phys. B; Cond. Matt., 2001, 308: 899
- [13] Shih Y T, Wu M K, Chen M J *et al.* Appl. Phys. B, 2010, 98: 767
- [14] Zhao D, Andrezza C, Andrezza P *et al.* Chem. Phys. Lett., 2004, 399: 522
- [15] Yang Q, Tang K, Zuo J *et al.* Appl. Phys. A, 2004, 79: 1847
- [16] Wu R, Yang Y, Cong S *et al.* Chem. Phys. Lett., 2005, 406: 457
- [17] Weng L, Zhang X, Zhao S *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005,

86; 024108

- [18] Garces N Y, Wang L, Bai L *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81; 622
- [19] Djuricic A B, Choy W C H, Roy V A L *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14; 856
- [20] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68; 403
- [21] Liu X, Wu X, Cao H *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, 95; 3141
- [22] Cross R B M, De Souza M M, Narayanan E M S. *Nanotechnol.*, 2005, 16; 2188
- [23] Kwok W M, Leung Y H, Djuricic A B *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87; 093108
- [24] Jie J S, Wang G Z, Han X H *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 387; 466
- [25] Jie J S, Wang G Z, Han X H *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108; 17027
- [26] Li S Y, Lin P, Lee C Y *et al.* *J. Phys. D*, 2004, 37; 2274
- [27] Zhou S M, Zhang X H, Meng X M *et al.* *Phys. Stat. Sol. A*, 2005, 202; 405
- [28] Zhou S M, Zhang X H, Meng X M *et al.* *Phys. E*, 2005, 25; 587
- [29] Liu S M, Liu F Q, Wang Z G. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 343; 489
- [30] Cheng B C, Xiao Y H, Wu G S *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14; 913
- [31] Xia Y J, Guan Z S, He T, J. Xi'an Jiaotong Univ., 2011, 45(7); 65
- [32] Alivov Ya I, Kalinina E V, Cherenkov A E *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83; 4719
- [33] Alivov Ya I, Van Nostrand J E, Look D C *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83; 2943
- [34] Hwang D K, Kang S H, Lim J H *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86; 222101
- [35] Konenkamp R, Word R C, Godinez M. *Nano Lett.*, 2005, 5; 2005
- [36] Lim J H, Kang C K, Kim K K *et al.* *Adv. Mater.*, 2006, 18; 2720
- [37] Saito M, Fujihara S. *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1; 280
- [38] Kao M C, Chen H Z, Young S L *et al.* *J. Supercond. Nov. Magnet.*, 2010, 23; 897
- [39] Suliman A E, Tang Y W, Xu L. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2007, 91; 1658
- [40] Akhtar M S, Khan M A, Jeon M S *et al.* *Electrochim. Acta*, 2008, 53; 7869
- [41] Xu C K, Shin P, Cao L L *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114; 125
- [42] Keis K, Magnusson E, Lindstrom H *et al.* *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2002, 73; 51
- [43] Anderson C, Bard A J. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101; 2611
- [44] Lan Z, Wu J H, Lin J M *et al.* *J. Inorg. Mater.*, 2011, 26; 119
- [45] Hore S, Nitz P, Vetter C *et al.* *Chem. Commun.*, 2005, 1; 2011
- [46] Yang L, Lin Y, Jia J G *et al.* *J. Power Sources*, 2008, 182; 370
- [47] Zhang Q F, Chou T R, Russo B *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47; 2402
- [48] Nguyen H M, Mane R S, Ganesh T *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113; 9206
- [49] Shin Y J, Lee J H, Park J H *et al.* *Chem. Lett.*, 2007, 36; 1506
- [50] Krebs F C. *Solar energy Mater. Solar Cells*, 2008, 92; 766
- [51] Peiro A M, Ravirajan P, Govender K *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2006, 16; 2088
- [52] Lin Y Y, Chen C W, Chu T H *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2007, 17; 4571
- [53] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15; 2985
- [54] Moet D J D, Koster L J A, De Boer B *et al.* *Chem. Mater.*, 2007, 19; 5856
- [55] Wong H M P, Wang P, Abrusci *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111; 5244
- [56] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. *Adv. Mater.*, 2004, 16; 1009
- [57] Oosterhout D D, Wient M M, van Bavel S S *et al.* *Nat. Mater.*, 2009, 8; 818
- [58] Oosterhout D D, van Bavel S S, Janssen R A J *et al.* Layer thickness dependent morphology in efficient hybrid solar cells. In: *Abstr. Excitonic Solar Cell Conference*. Warwick, UK, 2008. 96
- [59] Takanezawa K, Kirota K, Wei Q S *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111; 7218
- [60] Ravirajan P, Peiro A M, Nazeeruddin M K *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110; 7635
- [61] Suresh P, Balaraju P, Sharma S K *et al.* *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2008, 92; 900
- [62] Tsay C Y, Cheng H C, Tung Y T *et al.* *Thin Solid Films*, 2008, 517; 1032
- [63] Agura H, Suzuki A, Matsushita T *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, 445; 263
- [64] Assuncao V, Fortunato E, Marques A *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, 427; 401
- [65] Arredondo E J L, Maldonado A, Asomoza R *et al.* *Thin Solid Films*, 2005, 490; 132
- [66] Wang Z L, Song J H. *Science*, 2006, 312; 242
- [67] Song J H, Zhou J, Wang Z L. *Nano Lett.*, 2006, 6; 1656
- [68] Riaz M, Song J H, Nur O *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21; 628
- [69] Wang Z L. *Nano Today*, 2010, 5; 540
- [70] Xu S, Qin Y, Xu C *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5; 366
- [71] Bizarro M. *Appl. Catal. B*, 2010, 97; 198
- [72] Gaya U I, Abdullah A H, Hussein M Z *et al.* *Desalination*, 2010, 263; 176
- [73] Xiao Q, Zhang J, Xiao C *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, 142; 121
- [74] Ullah R, Dutta J. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 156; 194
- [75] Kanade K G, Kale B B, Baeg J O *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 102; 98
- [76] Chen S F, Zhao W, Zhang S J *et al.* *Chem. Eng. J.*, 2009, 148; 263
- [77] Li D, Haneda H. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2003, 155; 171
- [78] Georgekutty R, Seery M K, Pillai S C. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112; 13563
- [79] Peng F, Zhu H, Wang H *et al.* *Korean J. Chem. Eng.*, 2007, 24; 1022
- [80] Liu Z L, Deng J C, Deng J J *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, 150; 99
- [81] Chen S F, Zhao W, Liu W *et al.* *Chem. Eng. J.*, 2009, 155; 466