

“十三五”国家重点图书出版规划项目

变革性光科学与技术丛书

# 锌基纳米薄膜材料的合成 及其光催化性能研究

李秀艳 著

清华大学出版社



“十三五”国家重点图书出版规划项目

变革性光科学与技术丛书

# 锌基纳米薄膜材料的合成 及其光催化性能研究

李秀艳 著

贵州师范学院内部使用

清华大学出版社  
北京

## 内 容 简 介

本书主要介绍了不同形貌的锌基薄膜微/纳米材料的制备及其光学、光催化性能的研究。具体包括 ZnO 微/纳米棒、ZnO 微米花、ZnO 纳米树、ZnO 纳米梳、ZnO/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 纳米棒、ZnO/CdS 纳米棒、ZnO/Ag<sub>2</sub>S 纳米棒、ZnS/ZnO 纳米片、ZnSe 微米盘和纳米带、ZnSe/ZnO 纳米带等薄膜材料的制备,分析了材料的生长环境对其形貌、尺寸及微结构的影响,提出了材料的生长机理。对材料的光吸收及光致发光性能进行了研究,考查了这些材料光催化降解有机染料的性能,分析了材料的尺寸、形貌、缺陷、复合元素量等对光催化活性的影响。

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

### 图书在版编目(CIP)数据

锌基纳米薄膜材料的合成及其光催化性能研究/李秀艳著. —北京:清华大学出版社,2019  
(变革性光科学与技术丛书)

ISBN 978-7-302-53359-7

I. ① 锌… II. ① 李… III. ① 氧化锌—纳米材料—薄膜—化学合成—研究 ② 氧化锌—  
纳米材料—薄膜—光催化—研究 IV. ① TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 168385 号

责任编辑:鲁永芳

封面设计:常雪影

责任校对:王淑云

责任印制:李红英

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社总机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, [c-service@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:c-service@tup.tsinghua.edu.cn)

质量反馈:010-62772015, [zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn)

印 刷 者:三河市铭诚印务有限公司

装 订 者:三河市启晨纸制品加工有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:170mm×240mm 印 张:9.75 字 数:194千字

版 次:2019年10月第1版 印 次:2019年10月第1次印刷

定 价:79.00元

产品编号:083100-01

## 《变革性光科学与技术丛书》编委会

- 主 编 罗先刚 研究员,中国科学院光电技术研究所
- 编 委 周炳琨 中国科学院院士,清华大学
- 许祖彦 中国工程院院士,中国科学院理化技术研究所
- 杨国楨 中国科学院院士,中国科学院物理研究所
- 吕跃广 中国工程院院士,中国北方电子设备研究所
- 顾 敏 澳大利亚科学院院士、澳大利亚技术科学与工程院院士、中国工程院外籍院士,皇家墨尔本理工大学
- 洪明辉 新加坡工程院院士,新加坡国立大学
- 谭小地 教授,北京理工大学、福建师范大学
- 段宣明 研究员,中国科学院重庆绿色智能技术研究院
- 蒲明博 副研究员,中国科学院光电技术研究所

## 序 言

光是生命能量的重要来源,也是现代信息社会的基础。早在几千年前人类便已开始了对光的研究,然而,真正的光学技术直到 400 年前才诞生,斯涅耳、牛顿、费马、惠更斯、菲涅耳、麦克斯韦、爱因斯坦等学者相继从不同角度研究了光的本性。从基础理论的角度看,光学经历了几何光学、波动光学、电磁光学、量子光学等阶段,每一阶段的变革都极大地促进了科学和技术的发展。例如,波动光学的出现使得调制光的手段不再限于折射和反射,利用光栅、菲涅耳波带片等简单的衍射型微结构即可实现分光、聚焦等功能;电磁光学的出现,促进了微波和光波技术的融合,催生了微波光子学等新的学科;量子光学则为新型光源和探测器的出现奠定了基础。

伴随着理论突破,20 世纪见证了诸多变革性光学技术的诞生和发展,它们在一定程度上使得过去 100 年成为人类历史长河中发展最为迅速、变革最为剧烈的一个阶段。典型的变革性光学技术包括:激光技术、光纤通信技术、CCD 成像技术、LED 照明技术、全息显示技术等。激光作为美国 20 世纪的四大发明之一(另外三项为原子能、计算机和半导体),是光学技术上的重大里程碑。由于其极高的亮度、相干性和单色性,激光在光通信、先进制造、生物医疗、精密测量、激光武器乃至激光核聚变等技术中均发挥了至关重要的作用。

光通信技术是近年来另一项快速发展的光学技术,与微波无线通信一起极大地改变了世界的格局,使“地球村”成为现实。光学通信的变革起源于 20 世纪 60 年代,高琨提出用光代替电流,用玻璃纤维代替金属导线实现信号传输的设想。1970 年,美国康宁公司研制出损耗为 20 dB/km 的光纤,使光纤中的远距离光传输成为可能,高琨也因此获得了 2009 年的诺贝尔物理学奖。

除了激光和光纤之外,光学技术还改变了沿用数百年的照明、成像等技术。以最常见的照明技术为例,从 1879 年爱迪生发明白炽灯以来,钨丝的热辐射一直是最常见的照明光源。然而,受制于其极低的能量转化效率,替代性的照明技术一直是人们不断追求的目标。从水银灯的发明到荧光灯的广泛使用,再到获得 2014 年诺贝尔物理学奖的蓝光 LED,新型节能光源已经使得地球上的夜晚不再黑暗。另外,CCD 的出现为便携式相机的推广打通了最后一个障碍,使得信息社会更加丰富多彩。

20 世纪末以来,光学技术虽然仍在快速发展,但其速度已经大幅减慢,以至于很多学者认为光学技术已经发展到瓶颈期。以大口径望远镜为例,虽然早在 1993

年美国就建造出 10 m 米口径的“凯克望远镜”，但迄今为止望远镜的口径仍然没有得到大幅增加。美国的 30 m 望远镜仍在规划之中，而欧洲的 OWL 百米望远镜则由于经费不足而取消。在光学光刻方面，受到衍射极限的限制，光刻分辨率取决于波长和数值孔径，导致传统 i 线（波长：365 nm）光刻机单次曝光分辨率在 200 nm 以上，而高精度的 193 光刻机成本达到数亿元人民币每台，且单次曝光分辨率也仅为 38 nm。

在上述所有光学技术中，光波调制的物理基础都在于光和物质（包括增益介质、透镜、反射镜、光刻胶等）的相互作用。随着光学技术从宏观走向微观，近年来的研究表明：在小于波长的尺度上（即亚波长尺度），规则排列的微结构可作为人造“原子”和“分子”，分别对入射光波的电场和磁场产生响应。在这些微观结构中，光与物质的相互作用变得比传统理论中预言的更强，从而突破了诸多理论上的瓶颈难题，包括折反射定律、衍射极限、吸收厚度-带宽极限等，在大口径望远镜、超分辨成像、太阳能、隐身和反隐身等技术中具有重要应用前景。譬如：基于梯度渐变的表面微结构，人们研制了多种平面的光学透镜，能够将几乎全部入射光波聚集到焦点，且焦斑的尺寸可突破经典的瑞利衍射极限，这一技术为新型大口径、多功能成像透镜的研制奠定了基础。

此外，具有潜在变革性的光学技术还包括：量子保密通信、太赫兹技术、涡旋光束、纳米激光器、单光子和单像元成像技术、超快成像、多维度光学存储、柔性光学、三维彩色显示技术等。它们从时间、空间、量子态等不同维度对光波进行操控，形成了覆盖光源、传输模式、探测器的全链条创新技术格局。

值此技术变革的肇始期，清华大学出版社组织出版《变革性光科学与技术丛书》，是本领域的一大幸事。本丛书的作者均为长期活跃在科研第一线，对相关科学和技术的历史、现状和发展趋势具有深刻理解的国内外知名学者。相信通过本丛书的出版，将会更为系统地梳理本领域的技术发展脉络，促进相关技术的更快发展，为高校教师、学生以及科学爱好者提供沟通和交流平台。

是为序。

罗先刚

2018 年 7 月

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 纳米材料 .....	1
1.3 光催化技术 .....	2
1.4 II-VI 族锌基半导体材料 .....	3
参考文献 .....	5
第 2 章 ZnO 微/纳米棒的尺寸调控及其光催化性能研究 .....	7
2.1 引言 .....	7
2.2 实验部分 .....	7
2.2.1 样品的制备 .....	8
2.2.2 光催化性能测试 .....	8
2.3 结果与讨论 .....	8
2.3.1 种子层厚度对 ZnO 微/纳米棒生长及光催化性能的影响 .....	8
2.3.2 溶液碱度对 ZnO 微/纳米棒生长及光催化性能的影响 .....	12
2.3.3 生长时间对 ZnO 微/纳米棒生长及光催化性能的影响 .....	16
2.3.4 生长基片对 ZnO 微/纳米棒生长及光催化性能的影响 .....	20
2.4 本章小结 .....	23
参考文献 .....	23
第 3 章 ZnO 微米花的制备及其光催化性能研究 .....	26
3.1 引言 .....	26
3.2 实验部分 .....	26
3.2.1 样品的制备 .....	27
3.2.2 光催化性能测试 .....	27
3.3 结果与讨论 .....	28
3.3.1 样品的结构分析 .....	28
3.3.2 生长机理 .....	30

3.3.3 光催化性能 .....	31
3.4 本章小结 .....	33
参考文献 .....	33
<b>第4章 不同形貌 ZnO 薄膜的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>37</b>
4.1 引言 .....	37
4.2 实验部分 .....	37
4.2.1 样品的制备 .....	38
4.2.2 光催化性能测试 .....	38
4.3 结果与讨论 .....	39
4.3.1 样品的结构分析 .....	39
4.3.2 发光和光催化性能 .....	41
4.4 本章小结 .....	42
参考文献 .....	43
<b>第5章 ZnO 纳米树的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>45</b>
5.1 引言 .....	45
5.2 实验部分 .....	46
5.2.1 样品的制备 .....	46
5.2.2 光催化性能测试 .....	46
5.3 结果与讨论 .....	47
5.3.1 样品的结构分析 .....	47
5.3.2 生长机理 .....	50
5.3.3 发光与光催化性能 .....	51
5.4 本章小结 .....	54
参考文献 .....	54
<b>第6章 ZnO 纳米梳的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>58</b>
6.1 引言 .....	58
6.2 实验部分 .....	58
6.2.1 样品的制备 .....	59
6.2.2 光催化性能测试 .....	59
6.3 结果与讨论 .....	60
6.3.1 样品的结构分析 .....	60
6.3.2 生长机理 .....	61

6.3.3 发光及光催化性能 .....	63
6.3.4 ZnO 纳米梳衍蕨类结构的形态控制 .....	64
6.4 本章小结 .....	67
参考文献 .....	67
<b>第 7 章 ZnO/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 纳米棒的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>71</b>
7.1 引言 .....	71
7.2 实验部分 .....	71
7.2.1 样品的制备 .....	72
7.2.2 光催化实验 .....	72
7.3 结果与讨论 .....	73
7.3.1 样品的结构分析 .....	73
7.3.2 光学性能 .....	76
7.3.3 光催化性能 .....	78
7.4 本章小结 .....	80
参考文献 .....	80
<b>第 8 章 ZnO/CdS 纳米棒的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>84</b>
8.1 引言 .....	84
8.2 实验部分 .....	84
8.2.1 样品的制备 .....	85
8.2.2 光催化测试 .....	86
8.3 结果与讨论 .....	86
8.3.1 样品的结构分析 .....	86
8.3.2 生长机理 .....	88
8.3.3 发光和光催化性能 .....	89
8.4 本章小结 .....	91
参考文献 .....	91
<b>第 9 章 ZnO/Ag<sub>2</sub>S 纳米棒的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>94</b>
9.1 引言 .....	94
9.2 实验部分 .....	94
9.2.1 样品的制备 .....	95
9.2.2 光催化实验 .....	95
9.3 结果与讨论 .....	96

9.3.1	样品的结构分析 .....	96
9.3.2	光学性质 .....	101
9.3.3	光催化性能 .....	102
9.4	本章小结 .....	105
	参考文献 .....	105
<b>第 10 章</b>	<b>ZnS/ZnO 纳米片的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>109</b>
10.1	引言 .....	109
10.2	实验部分 .....	109
10.2.1	样品的制备 .....	110
10.2.2	光催化测试 .....	110
10.3	结果与讨论 .....	110
10.3.1	样品的结构分析 .....	110
10.3.2	生长机理 .....	114
10.3.3	光学性质 .....	114
10.3.4	光催化性能 .....	115
10.4	本章小结 .....	117
	参考文献 .....	117
<b>第 11 章</b>	<b>ZnSe 微米盘和纳米带的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>120</b>
11.1	引言 .....	120
11.2	实验部分 .....	121
11.2.1	样品的制备 .....	121
11.2.2	光催化性能测试 .....	121
11.3	结果与讨论 .....	122
11.3.1	样品的结构分析 .....	122
11.3.2	生长机理 .....	123
11.3.3	光致发光和光催化性能 .....	125
11.4	本章小结 .....	128
	参考文献 .....	128
<b>第 12 章</b>	<b>ZnSe/ZnO 纳米带的制备及其光催化性能研究 .....</b>	<b>131</b>
12.1	引言 .....	131
12.2	实验部分 .....	132
12.2.1	样品的制备 .....	132

---

12.2.2	光催化性能测试 .....	132
12.3	结果与讨论 .....	133
12.3.1	样品的结构分析 .....	133
12.3.2	生长机理 .....	135
12.3.3	光学性质 .....	136
12.3.4	光催化性能 .....	137
12.4	本章小结 .....	139
	参考文献 .....	139

# 第1章 绪 论

## 1.1 研究背景

当今社会以高速发展为主基调,四通八达的交通设施,各处林立的工厂设备,大大方便了人们的经济和物质生活。但在这些繁荣与喧嚣的背后潜藏着的却是日趋严重的环境污染。其中,水污染更是与我们的生活密切相关。污水来源广泛,以来源于纺织厂、印染厂的化工废水为例,因其具有排放量巨大,有机分子含量超高,毒害化严重等特点而很难被降解。有些污染物之所以可怕并非因其本身具有毒性,而是当这些有机物的浓度较高时会对水体产生危害。比如当污染物的含量超过水体可自降解的最大量时,水体会出现厌氧腐败现象;当大量无机污染物侵入正常水体后,能迅速致该水域中盐物质的浓度提高,导致该体系内的渗透压混乱,对生物的生存造成严重影响;当含有较多氮、磷等元素的工业废水注入流动性较差的水域中后,会导致水生生物快速繁殖致使水体产生富营养化,最终破坏整个水环境。因此,对于水污染的治理迫在眉睫,刻不容缓。

到目前为止,以有机染料环境污水处理为题的研究工作已成为广大研究者的研究热点之一,并且在人们的努力下已经取得了一定的研究成果。传统的污水处理方法很多,诸如物理吸附法、生物活性污泥法、电化学氧化法等。然而这些方法均存在着这样或那样的不足,比如仪器本身的成本较高、强度差、寿命短,或是降解周期较长、易产生副产物、造成二次污染等。因此,人们期待开发一种高效、绿色、低能耗且性能稳定的有机染料废水处理方法。

## 1.2 纳米材料

纳米材料全称是纳米级结构材料,从广义的角度来说指的是维度在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸范围内的超精细颗粒材料。 $1\text{ nm}$  是  $10^{-9}\text{ m}$ ,大概等于将 10 个氢原子依次相连的长度。由于纳米材料所组成物质的微粒尺寸都在  $1\sim 100\text{ nm}$  之间,这些纳米粒子是尺寸处在原子和宏观粒子之间的微粒,所以并不属于人们常规认识中的微观或宏观状态,准确来说,纳米粒子是一种介观材料。尺寸的因素影响了纳米材料内部原子之间的相互作用,因此只能从量子力学的角度来



全书彩图二维码

对它的行为进行表述。因而使之拥有了非同寻常的物理及化学特性,如表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应等<sup>[1-3]</sup>。

1959 年来自美国加州理工学院的物理学家理查德·费恩曼做了一次名为“在底部还有很大空间”的演讲。在这次演讲中,这位伟大的物理学家创造性地提出了人类可以用小的机器制作更小的机器,甚至可以用一个由单个分子或原子开始根据人们自己的意愿对物质进行组装的大胆想法。这应该是人类关于纳米科技最早的梦想,并成为人们正式向神秘的纳米世界进军的起点。其实早在 19 世纪 60 年代,人们对胶体微粒的研究就已经涉及纳米级材料的领域。到 20 世纪 60 年代以后,科学家们通过对金属纳米微粒的制备与研究来探寻纳米材料所具有的独特性质。直至 1984 年,德国科学家赫伯特·格莱特通过将尺寸约为 6 nm 的铁粉原位加压,得到了人类有史以来第一块真正意义上的纳米材料,他本人也被誉为“纳米大师”,由此,纳米材料走入人们的视野<sup>[4,5]</sup>。1991 年,来自美国的科研工作者们成功地合成了至今仍被称作“超级纤维”的碳纳米管材料,通过大量测试表征结构发现碳管材料的质量仅为相同体积情况下钢材料的 1/6,然而其机械强度却是钢的 10 倍。时至今日,对纳米材料的开发与研究仍然是材料科研领域世界性的热点。

### 1.3 光催化技术

1972 年日本科学家藤岛等报道了在 TiO<sub>2</sub> 光电极上裂解水产生氢气,这个特性引起了国内外环境保护以及新材料领域科研工作者的极大兴趣,从此拉开了利用半导体材料光催化降解水体污染物研究与发展的大幕。光催化是利用大自然中丰富的光能作为化学反应的驱动力,通过化学反应来产生催化效果,分解环境中对人体有害的有机物质及部分无机物质,既能加速反应、节约能源又不会造成二次污染。自然界中植物的“光合作用”便是光催化最具代表性的例子之一。在光催化过程中,植物运用吸收的光能,将吸收来的二氧化碳分解为水和氧气<sup>[6,7]</sup>。

近 30 年的科研探索表明,光催化具有绿色无污染、节能低消耗等优点,已迅速发展成为水体污染处理的研究热点。光催化剂大多是以微/纳米半导体材料为主,在吸收相应能量的光子后,在半导体内部产生光生载流子并与附着在半导体表面的氧物质发生反应,生成高能的羟基自由基和负氧离子。这两种物质再与吸附在半导体上的有机污染物分子发生强烈的氧化还原反应,最终将其降解为 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 以及其他无机小分子。由于光催化成本低、易于操作、原料储量大以及产物无二次污染等优点,因此已成为一种绿色环保的高效有机污水处理技术<sup>[8]</sup>。

众所周知,在半导体材料中,能量较低且被电子填满的能带,称为满带,位于最上面的满带叫作价带(valence band, VB); 位于价带上方最底端的空带称为导带(conduction band, CB)。价带顶和导带底的能量差称为禁带宽度(也叫作带隙),用  $E_g$  表示。基态下的半导体材料内部不存在自由的载流子。价带上的电子被束

缚,而导带中并没有电子,但是当能量大于半导体禁带宽度的光照射在半导体表面时,半导体价带上的电子会受到能量激发,从而跃迁到导带中,形成具有高活性的光生电子( $e^-$ );与此同时,在相应的价带上会产生带正电的光生空穴( $h^+$ )。这两种光生载流子拥有各自的特点,比如光生电子拥有较强的还原性,与它同时产生的光生空穴则拥有较强的氧化性,这两种载流子与附着在催化剂上的氧物质(如 $OH^-$ 、 $O_2$ )反应,产生具有强氧化还原能力的羟基自由基和负氧离子。这两种物质可以无选择性地使催化剂表面的大多数有机、无机污染物分解为 $H_2O$ 和 $CO_2$ (图1-1)<sup>[9]</sup>。从这个过程不难看出,两种载流子被激发后的有效分离对于光催化的意义巨大。当两种载流子没有被合适的电子或空穴俘获中和时,两种载流子会迅速地复合过程。这样载流子中由于被光子激发所储备的能量将在几毫秒内消耗殆尽。相反,如果在两种载流子产生后,可以被有效地分离,则氧化还原反应将会顺利进行。光催化效率会有效增强。

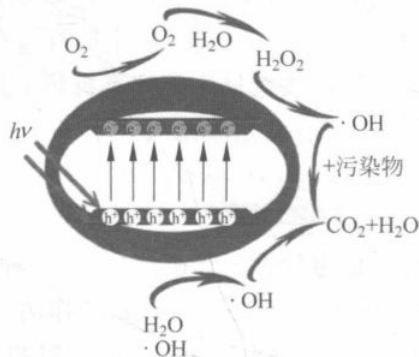


图 1-1 光催化带隙结构机理示意图  
(请扫 1 页二维码看彩图)

## 1.4 II-VI 族锌基半导体材料

II-VI 族锌基半导体材料是一类非常重要的直接带隙半导体。由于其自身独特的光电学性质早已受到当今材料科学领域专家们的青睐。II-VI 族锌基半导体材料在该领域中为工作者们提供了巨大的创造空间,并且给器件制造领域带来了无限可能,一直处于纳米材料科学研究的最前沿。II-VI 族锌基半导体作为一种直接带隙半导体具有重要的非线性光学特性、发光特性,以及其他一些重要的物理化学性质,而受到物理、化学包括材料学家的高度重视。被广泛地应用于各种发光装置、激光和红外探测器、光化学催化剂以及光敏传感器等领域。

### 1. ZnO 半导体材料

ZnO 是一种有较高的激子束缚能(60 meV)、禁带宽度为 3.37 eV 的直接带隙半导体材料。本征 ZnO 为 n 型半导体材料。在自然条件下 ZnO 拥有三种不同的

晶体结构,分别为六方纤锌矿结构、立方闪锌矿结构和四方岩盐矿结构。ZnO 晶体结构示意图如图 1-2 所示。

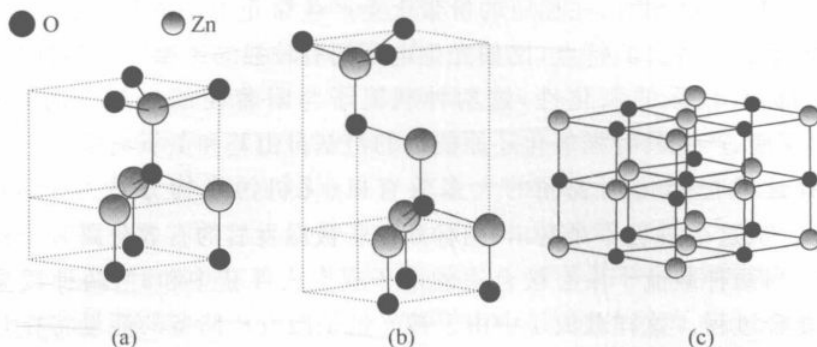


图 1-2 (a) 六方纤锌矿结构 ZnO; (b) 立方闪锌矿结构 ZnO; (c) 四方岩盐矿结构 ZnO

纳米 ZnO 与 TiO<sub>2</sub> 具有相近的带隙,可有效地被紫外光( $\leq 420$  nm)激发,且表现出更高的光催化性能及量子产率。ZnO 半导体材料具有制备工艺简单、形貌多样且地球上储量较大等优点,所以被大量应用到有机污染物的治理工作当中,并且被认为是一种极具应用前景的高活性光催化剂<sup>[10]</sup>。

## 2. ZnS 半导体材料

ZnS 的结构分为两种,一种为立方闪锌矿结构,另一种为六方纤锌矿结构。如图 1-3 为两种不同结构的 ZnS 晶体结构<sup>[11-14]</sup>。ZnS 作为一种重要的 II-VI 族化合物半导体材料,其室温条件下六方纤锌矿相 ZnS 的带隙约为 3.72 eV,立方闪锌矿相 ZnS 的带隙约为 3.68 eV,激子束缚能为 40 meV,具有优异的光电及催化性能。在紫外发光二极管、激光器和传感器等领域有着广泛的应用。ZnS 常温下化学性质较为稳定。因为在被光激发的条件下 ZnS 材料具有快速生成光生载流子、所产生的激发电子的还原电势更低、且具有制取原料的成本低廉、易于商业化生产等优点,使 ZnS 半导体材料在光降解有机污染物领域和产氢新能源领域得到广泛应用。

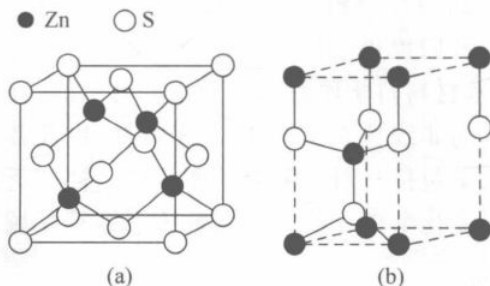


图 1-3 (a) 立方闪锌矿结构 ZnS; (b) 六方纤锌矿结构 ZnS

### 3. ZnSe 半导体材料

ZnSe 是一种亮黄色、II-VI 族直接带隙半导体材料,禁带宽度为 2.67 eV,激子束缚能是 21 meV,其本征发射处于蓝光区或蓝绿光区,且为 n 型半导体材料。发光效率优异,在 25℃ 左右可直接发光。其熔点较高,在高压保护气体条件下熔点约为 1515℃。ZnSe 纳米半导体材料化学性质较为稳定。ZnSe 的常温稳定相是立方闪锌矿结构,高温稳定相是六方纤锌矿结构,在 1425℃ 左右二者可相互转换。常温常压条件下,ZnSe 通常以立方闪锌矿和六方纤锌矿两种结构同时存在<sup>[15,16]</sup>。如图 1-4 所示为 ZnSe 半导体材料的两种晶相结构示意图。

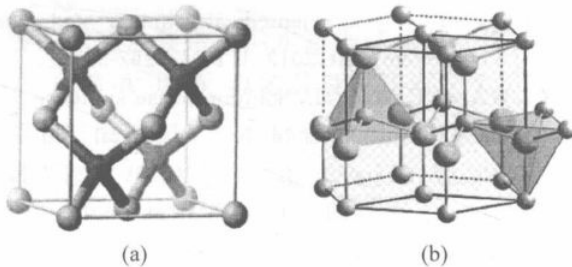


图 1-4 (a) 立方闪锌矿结构 ZnSe; (b) 六方纤锌矿结构 ZnSe  
(请扫 1 页二维码看彩图)

## 参 考 文 献

- [1] 张广平,王中光. 小尺度材料的疲劳研究进展[J]. 材料科学与工艺,2000,8(3): 103-108.
- [2] 何陵辉. 小尺寸固体变形中的表面效应[J]. 中国科学技术大学学报,2007,37(10): 1164-1171.
- [3] 马旭村,姜鹏,宁艳晓,等. 金属薄膜表面化学反应活性中的量子尺寸效应[J]. 物理学进展,2008,28(2): 146-157.
- [4] BIRINGER R, GLEITER H, KLEIN H P, et al. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder [J]. Phys Lett A, 1984, 102(8): 365-369.
- [5] 晁月盛,耿岩,张艳辉,等. 非晶合金脉冲电流/磁场处理的穆斯堡尔效应研究[C]. 第九届全国穆斯堡尔谱学会与论集,2003: 15-16, 19.
- [6] HASHIMOTO K, IRIE H, FUJISHIMA A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects[J]. Jpn. J Appl Phys, 2005, 44(12R): 8269-8285.
- [7] ROY S C, VARGHESE O K, PAULOSE M, et al. Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons [J]. ACS nano, 2010, 4(3): 1259-1278.
- [8] WU Y, XU F, GUO D F, et al. Synthesis of ZnO/CdSe hierarchical heterostructure with improved visible photocatalytic efficiency[J]. Appl Surf Sci, 2013, 274(1): 39-44.
- [9] TAKEDA N, TORIMOTO T, SAMPATH S, et al. Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde[J]. J Phys Chem, 1995, 99(24): 9986-9991.

- [10] BATES C H, WHITE W B, ROY R. New high-pressure polymorph of zinc oxide[J]. *Science*, 1962, 137(3534): 993.
- [11] NASI L, CALESTANI D, BESAGNI T, et al. ZnS and ZnO nanosheets from ZnS(en)<sub>0.5</sub> precursor: nanoscale structure and photocatalytic properties[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(12): 6960-6965.
- [12] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(19): 9919-9986.
- [13] WEAVER A L, GAMELIN D R. Photoluminescence brightening via electrochemical trap passivation in ZnSe and Mn<sup>2+</sup>-doped ZnSe quantum dots[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(15): 6819-6825.
- [14] SARKAR S, ACHARYA S, CHAKRABORTY A, et al. Zinc blende 0D quantum dots to wurtzite 1D quantum wires: the oriented attachment and phase change in ZnSe nanostructures[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(19): 3292-3297.
- [15] XIONG S L, XI B J, WANG C M, et al. Solution-phase synthesis and high photocatalytic activity of wurtzite ZnSe ultrathin nanobelts: a general route to 1D semiconductor nanostructured materials[J]. *Chem Eur J*, 2007, 13(28): 7926-7932.
- [16] CAO F, SHI D W, ZHAO J L, et al. Hydrothermal synthesis and high photocatalytic activity of 3D wurtzite ZnSe hierarchical nanostructures[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(44): 17095-17101.