

光电材料的研究进展*

殷海荣¹, 陈福¹, 武丽华¹, 亓丰源², 谭涌², 马亮²

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 咸阳 712081; 2. 咸阳非金属矿研究设计院, 陕西 咸阳 712021)

摘要: 介绍了光电转换的基本原理, 综述了光电材料的制备方法, 总结了光电材料发展现状及其在材料科学中的应用, 并对其未来的发展和应用进行了展望.

关键词: 光电材料; 光电转换; 制备; 研究进展

中图分类号: TN 204 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2005)5A-0594-03

新材料的研制关系到一个国家的科学技术和生产力的发展, 是国家经济发展的基础; 世界各国都把新材料的研制列入国家重点研究计划. 光电功能材料既有电子材料的稳定性, 又具有光子材料的先进性, 将在光电子时代被广泛采用, 有极大的市场前景^[1]. 21 世纪又是信息高度发达的社会, 而支持信息发展的基础也是光电功能材料的研究与开发^[2,3]. 纳米复合光电转换材料是近几年发展十分迅速的领域之一. 由于纳米材料具有表面与界面效应^[4,5]、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应^[6]和小尺寸效应^[7], 从而使其在磁学、非线性光学、光电转换、催化、敏感特性等方面表现出独特的性能. 太阳能是取之不尽、用之不竭的清洁能源, 全球能量消耗总和只相当于太阳 40 min 内投射到地球表面的能量. 因此开发利用太阳能成为世界各国政府可持续发展能源的战略决策. 已商业化的多晶硅太阳能电池的转换效率达到 17%, 但生产成本仍然很高. 而纳米复合薄膜材料如 CuInSe₂ 的禁带宽度近于 1.0 eV, 是目前已知光吸收性最好的半导体材料之一^[8], 其多晶薄膜具有优良的光电特性, 光电转换效率可达到 20%. 美国、欧洲、日本、澳大利亚等许多国家政府和公司在这一研究领域投入了大批力量. 预期利用半导体复合材料制备太阳能电池将走向实用化^[9].

1 光电转化性能原理

光作用下的电化学过程即分子、离子及固体物

质因吸收光使电子处于激发态而产生的电荷传递过程. 当一束能量等于或大于半导体带隙 (E_g) 的光照射在半导体光电材料上时, 电子 (e) 受激发由价带跃迁到导带, 并在价带上留下空穴 (h^+), 电子与空穴有效分离, 便实现了光电转化^[10].

大于或等于带隙宽度的光的激发, 产生非平衡载流子, 它们在自建电场的作用下, 发生定向移动, 导致表面电荷量发生改变^[11]. 对于 P 型半导体, 光生电子移向表面, 光生空穴移向体相, n 型半导体则与之相反, 其过程如图 1 所示.

2 光电材料制备方法

光电和信息功能材料由于其不同的性能和尺寸要求, 制备方法是多种多样的. 比较常见的有激光加热蒸发法、高温固相反应、PCVD、Sol-gel、激光气相合成法、水热合成法、溅射法 (Sputtering)、CVD 等方法.

2.1 激光加热蒸发法 激光加热蒸发法是以激光为快速加热源, 使气相反应物分子内部很快地吸收和传递能量, 在瞬间完成气相反应的成核、长大和终止. 该方法可以迅速生成表面洁净、粒径小 (< 50 nm) 且粒度均匀可控的纳米微粒.

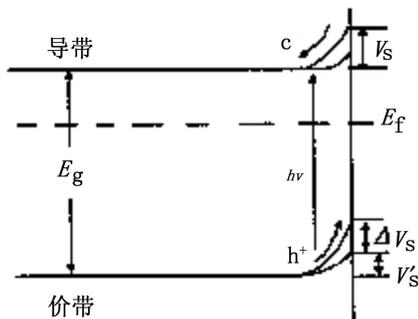
2.2 溶胶-凝胶法 (sol-gel) 溶胶-凝胶法的原理在于利用含成膜物质的溶胶的水解进而在衬底上得到需要的薄膜. 其基本步骤是先用金属无机盐或有机金属化合物在低温下液相合成为溶胶, 然后采用提拉法或旋涂法, 使溶液吸附在衬底上, 经

* 收稿日期: 2005-07-25

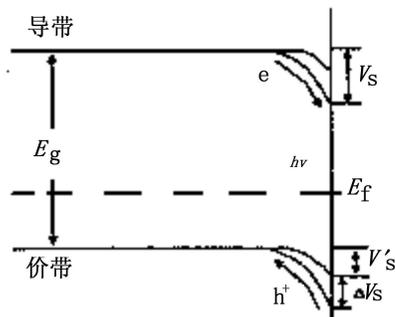
作者简介: 殷海荣 (1962-) 男, 硕士, 副教授, 主要从事光学玻璃, 功能玻璃方面的研究.

胶化成凝胶, 凝胶经一定温度处理后即可得到纳米晶复合薄膜, 目前已采用 sol-gel 法得到的纳米镶嵌复合薄膜主要有 $\text{Co}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn})/\text{SiO}_2$, $\text{CdS}(\text{ZnS}, \text{PbS})/\text{SiO}_2$. 由于溶胶的先驱体可以提纯且

溶胶-凝胶过程在常温下可液相成膜, 设备简单, 操作方便. 因此, 溶胶-凝胶法是常见的纳米复合薄膜制备方法之一.



(a) n 型半导体



(b) p 型半导体

图 1 半导体类型

Fig. 1 Semiconductor type

2.3 等离子体化学气相沉积技术 (PVCD)

PVCD 是借助等离子体使含有薄膜组成原子的的气态物质发生化学反应, 而在基板上沉积薄膜的一种方法, 特别适合于半导体薄膜和化合物薄膜的合成, 被视为第 2 代薄膜技术. PVCD 技术是通过反应气体放电来制备薄膜的, 这就从根本上改变了反应体系的能量供给方式, 能够有效地利用非平衡等离子体的反应特征. 由于等离子体中的电子温度高达 10^4 K, 有足够的能量通过碰撞过程使气体分子激发、分解和电离, 从而大大提高了反应活性, 能在较低的温度下获得纳米级的晶粒, 且晶粒尺寸也易于控制, 所以被广泛应用于纳米镶嵌复合膜的制备, 尤其是硅系纳米复合薄膜的制备. 韩高荣等人以 SiH_4 , N_2 和 H_2 为原料气成功地制备了纳米硅镶嵌于非晶态氮和金的纳米复合薄膜, 有望成为新一代光电成像材料, 在空间光调制器件, 静电复印感光鼓, 高密度存储器中有广泛应用前景.

2.4 激光气相合成法 激光气相合成纳米材料的原理是采用高速流动的反应物气体与高能量的 CO_2 激光垂直正交, 发生交互作用产生能量的共振、吸收, 在气流喷射的下方形成稳定、可控的高温反应火焰, 反应物在瞬间发生分解、化合, 生成物经气相凝聚、成核和生长, 在气流惯性和与反应气同轴的载气带动下, 由真空泵抽吸, 进入粉体收集器内^[12]

2.5 水热合成法 在密闭体系中, 以水为溶剂, 在一定温度和水的自生压强下, 原始混合物进行反应的一种合成方法. 由于反应在高温、高压、水热条件下, 反应物质在水中的物性与化学反应性能发生了很大变化, 而不同于一般制备方法. 能直接制得结晶完好, 原始粒度小、分布均匀, 团聚少的纳米粉体, 制备工艺相对简单. 无需焙烧处理, 但是高温高压下的合成设备较贵, 投资较大^[12, 13].

3 光电材料的应用

3.1 电致发光材料 随着信息社会的快速发展, 用于低能耗、轻便、大面积、全色平面显示器的电致发光器件颇受青睐. 以前大多采用无机薄膜磷光粉材料, 但无机器件由于脉冲激发而需要较高电压, 并且外围设备较昂贵. 自从 C. W. Tang 等报道了高亮度的有机电致发光器件以来, 由于有机材料潜在的分子水平上可设计性, 有机薄膜电致发光器件的研究工作取得了相当的进展, 得到了红、绿和蓝色电致发光器件. 目前, 有机电致发光器件一般采用薄膜结构, 此结构可有效控制带电载流子和分子激发在有机薄膜层内的运动, 并且可以实现将带电载流子和激子局域于设计的区域. 有机电致发光材料有无机材料无法比拟的优点: 广泛的可选择性、优良的机械性能、可与集成电路相匹配的低直流驱动、高亮度和高发光效率等. 另外, 有机电致发光材

料还可提供各种不同色调的发光,包括无机材料很难得到的蓝光。由于有机电致发光材料的一系列优点,已引起科技界和大公司的浓厚兴趣,彩色显示的初级产品已经问世,据估计每年将有 40 亿美元的市场需求。

3.2 信息传输和存储材料 近 10 年来由于 Internet 的兴起及高速发展,对通讯速度和容量的要求越来越高。光纤通讯技术是目前速度最快、容量最大、质量最高的技术,可以最快的速度提供最优美的音质和最清晰的图像,是解决高低耗宽频通讯技术的最佳途径。但光纤通讯的发展仍有许多有待突破的瓶颈,如光纤的铺设成本太高,耗时太长,最后一段接入用户的技术过于复杂。石英光纤由于纤芯很细,在光纤耦合互接中需要高精度对准,直径为数十微米的石英光纤在局域网中连接成本昂贵,而直径大于 $100\mu\text{m}$ 的石英光纤由于材料脆性以及弯曲性能不好,不适于多节点的局域网,所以现代通讯只有主干线采用石英光纤,而入户后改为带宽仅为几兆比特的双绞铜线等,成为制约高速大容量通讯工程中的瓶颈。正在研究的 POF 高分子塑光纤具有较高的光学透过性、光均匀、高折射率、低光损耗等优良特性,具有 $1\sim 3\text{Gbit/s}$ (带宽)的传输能力,一旦投入实用,将具有巨大的经济效益。

存储材料始终是信息功能材料的研究重点之一,高密度、可重复写入和擦除的多维信息存储将是本研究领域的重要研究内容,IBM 公司的巨磁阻硬盘已规模化大生产,而新兴的光存储材料将具有更大的发展潜力。研究高效新型的信息存储材料,将会有力地促进信息产业的发展。

3.3 光电催化材料 以半导体纳米微粒进行光催化反应研究主要集中在:光解水、光催化降解污染物、 CO_2 、 N_2 还原固定化及催化有机合成等方向。纳米半导体微粒催化剂普遍表现出优于体相半导体的光催化性能。Yoneyama 等在硫化锌光催化还原二氧化碳的实验中发现: ZnS 纳米颗粒的直径对反应的选择性与催化活性影响很大。随着 ZnS 颗粒的减小,其催化活性与产物甲醛的选择性增大,是一种很有前途的光电材料。

4 展望

光电功能材料由于具有广阔的市场前景,并涵

盖传统复合材料和现代纳米材料两大部分,正引起越来越多的科学家的重视和深入研究^[9]。今后的研究重点是制备新材料和探索材料的新性能、新效应及产生的物理起因。同时,材料的器件化、功能化、产业化也是光电功能材料发展的根本所在。

参考文献:

- [1] 吴凤霞,殷海荣. CdS 敏化 TiO_2 薄膜的制备和光电转换性质的研究[J]. 佛山陶瓷, 2001, 51(5): 10—11.
- [2] 牛淑云,彭鱼昆,寇瑾. 纳米光电材料研究简介[J]. 辽宁师范大学学报, 2003, 26(1): 63—67.
- [3] 李卫,周科朝,杨华. 氧化铈的应用研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 154—156.
- [4] SOPYAN I, WATANABE M, MURASAWA S, et al. An efficient TiO_2 thin film photocatalyst: photocatalytic properties in gasphase acetaldehyde degradation[J]. J Elect Roanal Chem, 1996, 415: 183.
- [5] 古宏晨. 纳米材料: 21 世纪的新材料[J]. 世界科学, 1999, 22(4): 22.
- [6] 张立德. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994.
- [7] 李东升,吕功煊,李树本. 有机-无机纳米复合光电材料研究进展[J]. 感光科学与光化学, 1999, 17(4): 364—375.
- [8] 李文漪,蔡珺,陈秋龙. CIS 光伏材料的发展[J]. 机械工程材料, 2003, 27(6): 1—3.
- [9] 吴锦雷. 纳米材料的电学、光学和光电性能及应用前景[J]. 真空电子技术, 2002, 44(4): 23—27.
- [10] 蔡生民,陆旦,周牧杨. 掺镁氧化铁电极的光响应 n-p 型转换的研究[J]. 物理化学学报, 1987, 3(1): 1.
- [11] 李丽君,吴锦雷. 金属超微粒子-介质复合薄膜(Ag-BaO)的光吸收特性[J]. 光学学报, 1998, 18(11): 1551—1555.
- [12] QIAN Y T, SU Y, XIE Y, et al. Hydrothermal preparation and characterization of nanocrystalline powder of sphalerite[J]. J Mater Res Bull, 1995, 30(5): 601—605.
- [13] 李汶军,施尔畏. 水热法制备氧化锌粉体[J]. 无机材料学报, 1998, 13(1): 27—32.

(下转第 605 页)

arrays to an optical fiber by geometric multiplexing

[J]. App Opt, 1991, 30(6): 630.

Development of high power LDA fiber coupling module

HU Fang-rong, LU Xiang-dong, YUAN Zong-heng

(Electronic Engineering Department of Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Based on beam characteristic of LDA, the paper details a fiber coupling module which using hyperboloid micro-lens array to couple LDA with multimode fiber array. Total coupling efficiency is 76% and CW output power from fiber is 20 W.

Key words: laser diode array (LDA); fiber coupling; hyperboloid micro-lens array (HMA); fiber array

* * * * *

(上接第 596 页)

Research and progress on optoelectronic material

YIN Hai-rong¹, CHEN Fu¹, WU Li-hua¹, QI Feng-yuan², TAN Yong², MA Liang²

(1 School of Material Science and Engineering ShanXi University of Science and Technology Xianyang 712081, China;

2 Xianyang Research & Design Institute of Non-Metallic Minerals Xianyang, 712021, China)

Abstract: In this text, the principle of optoelectronic switch is introduced, to summarize the method of preparation for optoelectronic Material, present status on the development and application of computer in material science, at the same time, the future developments and application of optoelectronic Material were also forecasted.

Key words: optoelectronic material; optoelectronic switch; preparation; study progress