

文章编号: 1000-7032(2025)03-0383-16

一维 ZnO 核壳结构的精准构建和光电功能

王潇璇¹, 卢文栋^{1,2}, 徐春祥^{1*}

(1. 东南大学 电子科学与工程学院, 数字医学工程全国重点实验室, 江苏 南京 211189;

2. 东南大学 物理学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 近几十年来, 一维氧化锌(ZnO)纳米材料由于其独特的光学和电学性质, 在发光、探测、传感、催化等众多光电子学领域中展示出非凡的性能, 引起了人们的广泛关注和兴趣。一维核壳纳米结构不仅可以实现表面修饰和功能材料集成, 同时具有径向局域和轴向传输的光学特性以及载流子定向传输的电学特性, 从而展示出丰富的物理和化学特性, 对于光电子器件的性能优化和功能拓展等方面的研究发展起到了重要作用。本文介绍了一维 ZnO 纳米阵列的可控制备和核壳结构的精准构建及其光致和电致发光特性研究进展, 综述了其在光电探测器、太阳能电池、光电化学催化和光电传感方面的功能化应用发展现状。最后, 对一维 ZnO 核壳纳米结构器件的发展前景和面临的挑战进行了总结和展望。

关键词: 一维 ZnO 纳米阵列; 核壳结构; 精准构建; 光电子器件

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240267

CSTR: 32170.14.CJL.20240267

Precise Preparation and Optoelectronic Function of One-dimensional ZnO Core-shell Structure

WANG Xiaoxuan¹, LU Wendong^{1,2}, XU Chunxiang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Digital Medical Engineering, School of Electronic Science & Engineering,

Southeast University, Nanjing 211189, China;

2. School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China)

* Corresponding Author, E-mail: xcxs@seu.edu.cn

Abstract: In recent decades, one-dimensional (1D) zinc oxide (ZnO) nanomaterials have attracted widespread attention and interest due to their unique optical and electrical properties, demonstrating extraordinary performance in various optoelectronic fields such as light emission, detection, sensing, and catalysis. 1D core-shell nanostructures not only enable surface modification and the integration of functional materials, but also possess optical characteristics for radial localization and axial transport, as well as electrical characteristics for directional carrier transport. This results in a rich array of physical and chemical properties, playing an important role in the research and development of performance optimization and functional expansion for optoelectronic devices. This article introduces the controllable preparation of 1D ZnO nanowire arrays and the precise fabrication of core-shell structures, the research progress on the photoluminescence and electroluminescence characteristics, as well as the current status of functional applications in optoelectronic detectors, solar cells, photoelectrochemical catalysis, and optoelectronic sensing. Finally, the article summarizes and prospects the development potential and challenges faced by 1D ZnO core-shell nanostructure devices.

Key words: 1D ZnO nano array; core-shell structure; precise fabrication; optoelectronic device

收稿日期: 2024-10-20; 修订日期: 2024-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(62075041, 62404040, 62375049); 江苏省卓越博士后计划资助项目(2023ZB077)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62075041, 62404040, 62375049); the Excellent Postdoctoral Program of Jiangsu Province(2023ZB077)

1 引 言

一维纳米材料具有更大的比表面积和更明显的量子尺寸效应,在纳米电子学和光电子学功能器件中具有广阔的应用前景^[1]。一维纳米阵列具有径向局域和轴向传输的光学特性,以及优异的光学限域性能;并且提供了电荷传输的定向通道,大大减少了电荷散射损耗。随着微纳技术的快速发展,对于复杂性集成系统的关注和需求逐渐提升,一维半导体纳米结构被视为多功能集成系统最强大的构建模块之一,易于与微电子技术集成,使三维空间上更高密度和更强功能的器件集成成为可能^[2-3]。

核壳结构通过很好地修饰或钝化内核表面来保护和改善内核功能,同时通过核-壳层之间电子结构的杂化,优化集成甚至扩展多种不同的功能^[4]。而一维核壳纳米结构的径向组分调控为界面能级合理设计提供了丰富的物理内涵,从而可灵活调控器件功能,展现出巨大的应用潜力。近年来,围绕一维核壳纳米结构的精准制备及后续光电功能开发和拓展,人们开展了大量的相关研究,验证其在各种光电功能器件等众多领域中展示出丰富的功能和优异的性能。

氧化锌(ZnO)是第三代半导体材料的代表之一,因其大的直接带隙禁带宽度(3.37 eV)、超高的激子束缚能(60 meV)和光增益系数,展现出优异的紫外光电性能,被广泛应用于各种紫外光电功能器件^[5-7]。近年来,一维 ZnO 纳米材料及其核

壳结构展示了多样有趣的现象和丰富的功能性^[8-9]。本文将综述一维 ZnO 纳米阵列的有序生长与核壳结构的精确构建,系统地介绍了一维 ZnO 核壳结构在发光器件、光电探测器、太阳能电池、光电化学催化及光电传感器等应用领域研究进展,以及发展潜力和潜在问题。

2 一维 ZnO 核壳结构制备

2.1 一维 ZnO 纳米阵列制备

一维 ZnO 纳米阵列的生长是构建一维核壳纳米结构的重要前提,制备方法包括水热法、化学气相沉积法(CVD)、金属有机化学气相沉积法(MOCVD)、模板辅助生长法等。其中,水热法操作简单、成本低廉且易于控制,是制备一维 ZnO 纳米阵列的常用方法。2003 年,Vayssieres^[10]首次利用水热法在六水合硝酸锌和六次甲基四胺混合溶液中的不同基底上生长了 ZnO 纳米棒,并通过精准调控反应体系中的溶液浓度、pH 值、温度及反应时间等关键参数实现可控合成。然而,采用水热合成法制备的样品往往存在杂质含量高及结晶性较差的问题,因此需要进行二次高温退火以提高样品的结晶质量^[11-12]。相比之下,CVD 法是一种高温外延生长方法,可制备高结晶性的一维单晶 ZnO 纳米阵列,是另一种常用的一维 ZnO 纳米阵列制备方法,王中林、孙汉东、张永平等团队均利用该方法获得了高品质的一维 ZnO 纳米阵列。如图 1(a)所示,徐春祥团队^[11]利用该方法得到的一

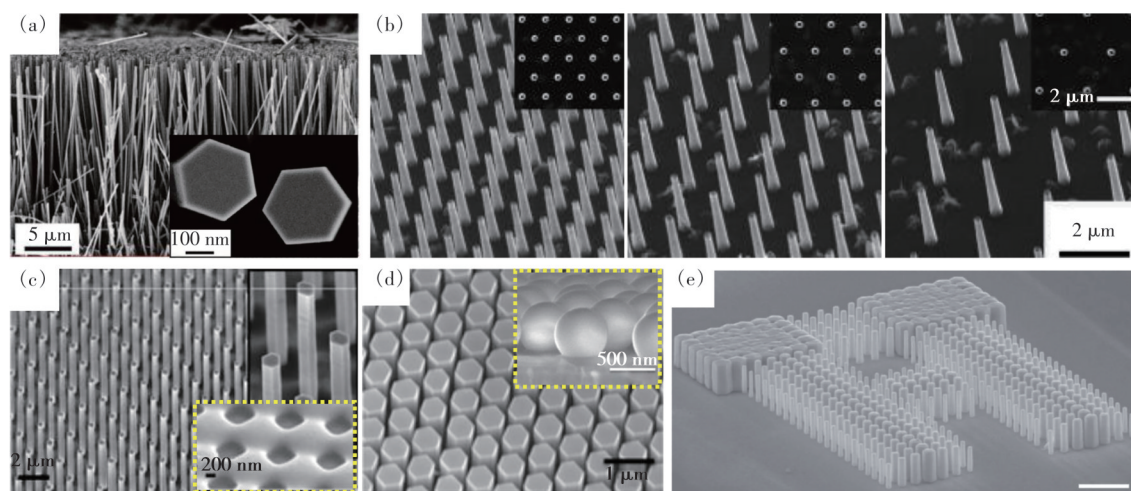


图 1 不同方法生长的一维 ZnO 垂直纳米阵列的电子显微照片:(a)CVD^[11];(b)电子束光刻模板辅助法^[13];(c)激光干涉光刻技术模板辅助法^[14];(d)纳米球光刻模板辅助法^[15];(e)湿法化学合成法^[16]

Fig.1 Electron microscope images of one-dimensional ZnO vertical nanoarrays grown by different methods. (a)CVD^[11]. (b)Electron beam lithography template-assisted method^[13]. (c)Laser interference lithography template-assisted method^[14]. (d)Nanosphere lithography template-assisted method^[15]. (e)Wet-chemical method^[16]

维ZnO单晶纳米阵列具有垂直分布的特性,并且单根纳米棒显示出纳米级的直径以及清晰规则的六边形形状。

为了满足不同纳米器件在结构与功能上的多样化需求,设计并生长涉及尺寸、取向、维度、均匀性及空间分布等方面具有高度控制的高质量ZnO纳米线阵列成为首要前提。规则的周期性空间排列与垂直排列的一维半导体纳米结构的有序阵列被认为是实现全介电超材料、人工电磁材料和压电材料的可行候选者。与自然存在的材料相比,这些材料的特性可以定制,从而在相关器件中实现新的功能和改进的性能,对后续一维器件的设计及三维集成至关重要。目前,已有多种方法被证实可用于制备图案化、有序的一维ZnO纳米结构阵列。例如,2009年,Hong等^[13]结合电子束光刻技术在GaN衬底上构建SiO₂掩膜层,再利用无催化剂金属有机气相外延(MOVPE)法生长如图1(b)所示的有序ZnO纳米阵列,并且可通过掩膜层的孔洞形状,生长出不同形状管状结构的一维ZnO纳米阵列。2010年,王中林院士团队^[14]利用激光干涉光刻技术在涂有光刻胶的基板上生成周期性孔图案,在无催化剂作用下,通过低温水热法选择性地生长ZnO纳米线阵列,实现了晶圆规模上的有序生长,以及对取向、位置、密度和形貌的良好控制,如图1(c)所示。2012年,Kim等^[15]利用纳米球光刻的简单变换来构建图案化的种子层,进而通过水热法生长如图1(d)所示均匀排列的ZnO晶体阵列。而Lee等^[16]利用湿法化学合成如图1(e)所示的尺寸、空间排布可控的一维ZnO纳米阵列图案基底,并研究了纳米棒阵列可控生长的物理机制,为各种三维纳米制造提供了自下而上的生长策略。以上述报道为例的一维ZnO单晶纳米阵列的垂直、有序及图案化可控生长技术的研究和工艺优化,为后续构建径向核壳异质结构提供了有力支撑,使得一维ZnO核壳结构的精准构建成为可能。

2.2 一维ZnO核壳结构制备

在一维纳米阵列上外延构建核壳异质结构,为纳米材料表面钝化及多功能器件的设计与构建提供了可能性。近年来,已经有大量的研究报道了一维ZnO核壳结构的构建和相关应用。然而,一维核壳结构的精准构建要求其具有清晰的界面、高结晶体、均匀分布等特征,这对制备工艺提出了较高要

求,且其相关机制尚不明确。目前,精准构建ZnO核壳结构的方法主要有磁控溅射法、原子层沉积法(ALD)、CVD、脉冲激光沉积(PLD)等。

2.2.1 单壳层

2019年,Ghamgosar等^[17]运用直流磁控溅射法构建一维ZnO/Co₃O₄核壳结构;2023年,Hsu等^[18]采用溶胶-凝胶法在n型ZnO纳米线上沉积p型CuMnO₂形成核壳结构;此外,樊慧庆等^[19-20]也构建了多种一维ZnO核壳异质结构。然而,由于壳层材料与内核ZnO纳米阵列模版的晶格匹配度低,所得核壳结构表面粗糙,分布不均匀,限制了器件光电性能的进一步提高。

针对该问题,研究人员们基于晶格匹配的材料选择,结合进一步的制备工艺优化,实现了ZnO基一维纳米核壳结构的精准构筑,其具有清晰的界面和光滑的表面,以及均匀分布的壳层。例如,Wang等^[21]在透明导电氧化物基板上运用PLD法合成大面积、排列良好的ZnO/ZnSe核壳纳米线阵列。王中林院士团队^[22]也运用ALD法精准构建了ZnO/ZnS核壳纳米线阵列,为高性能的宽波段紫外/可见光探测器的制备提供了基础。近年来,徐春祥团队通过磁控溅射法在ZnO纳米阵列上生长了一系列半导体材料壳层,包括AlN^[11]、Ga₂O₃^[23]、ZnTe^[24]等。如图2(a)、(b)所示,样品均具有光滑的表面、清晰的界面和晶格衍射条纹。此外,也有研究者报道了ZnO/过渡金属硫化物核壳的精准构建。例如,Butanovs等^[25]通过直流磁控溅射方法在ZnO纳米线上沉积非晶态 α -WO₃壳层,然后在硫气氛中退火转化为WS₂,形成界面清晰光滑的核壳结构。

更有趣的是,有报道显示ZnO与非晶和金属材料同样可实现一维核壳结构的精准构建。2006年,Law等^[26]运用ALD法在ZnO纳米线上沉积了Al₂O₃用于燃料敏化太阳能电池应用,Al₂O₃壳层呈现非晶态且连续光滑。2019年,Florica等^[27]运用磁控溅射法构建了ZnO/非晶Cu_xO核壳结构,具有清晰的界面。2021年,徐春祥团队运用同样的方法构建了半导体/金属(ZnO/Al)核壳结构^[28],金属壳层分布均匀,界面清晰,用于激光器的研究。

2.2.2 多壳层

2012年,何军团^[29]通过三步化学气相沉积方法合成了ZnO/ZnS_xSe_{1-x}/ZnSe双壳层结构,壳层分布均匀、界面清晰。徐春祥团队同样利用经典

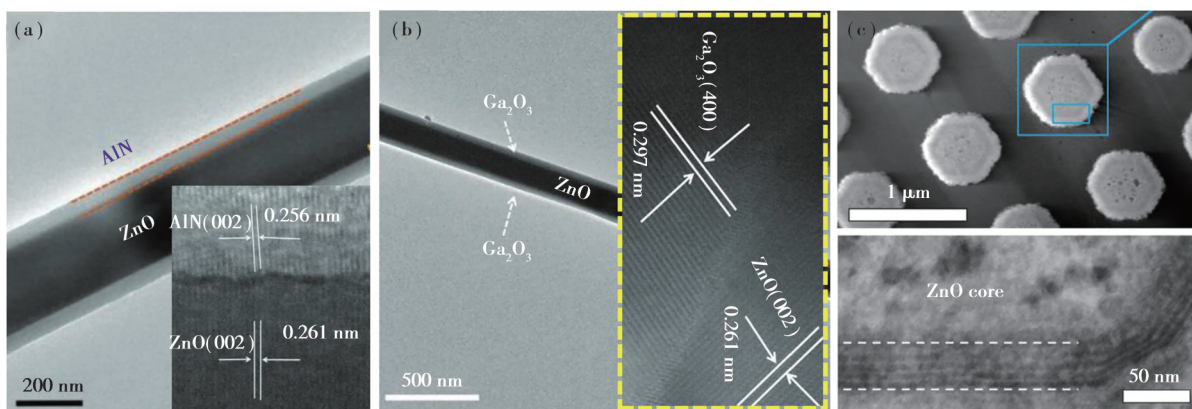


图2 不同方法精准构建的一维ZnO核壳结构的形貌表征图:(a)磁控溅射法构建的ZnO/AlN^[11];(b)磁控溅射法构建的ZnO/Ga₂O₃^[23];(c)MOCVD法生长的ZnO/ZnMgO核壳量子阱异质结构^[34]

Fig.2 Morphology characterization images of one-dimensional ZnO core-shell structure accurately constructed by different methods. (a) ZnO/AlN constructed by magnetron sputtering^[11]. (b) ZnO/Ga₂O₃ prepared by magnetron sputtering^[23]. (c) ZnO/ZnMgO core-shell quantum well heterostructures grown by MOCVD^[34]

的磁控溅射技术精准制备了三元ZnO/CdTe/Bi^[30]与ZnO/CdS/CdTe^[31]纳米棒阵列。此外,量子阱结构由于具有强量子局域能力,在高性能光电子器件的研究中展现出独特的性质和优势。尤其是径向量子阱结构,基于非极性面生长而成的周期性纳米结构可以有效抑制器件的量子限制斯塔克效应,从而提高器件的稳定性和量子局域效应,成为了众多研究人员关注的重点。但是,径向量子阱结构由两种或多种材料在一维纳米阵列的非极性面交替堆砌而成,生长的难度更大,对制备工艺的要求更高。目前报道的ZnO核壳结构量子阱的精准构建多采用MOCVD^[32-35]和PLD法^[36-38]。例如,Kang等^[34]和Thierry等^[35]都通过MOCVD法制备了ZnO/ZnMgO量子阱结构,如图2(c)所示,周期性结构清晰可见,界面清晰。范红金团队^[37]通过CVD和PLD技术的结合,首次制备了高质量的ZnO/ZnCdO同轴多量子阱纳米线异质结垂直阵列。以上结果展示出多壳层的一维ZnO核壳结构精准构筑的可行性,为后续发展奠定了基础。

3 发光性能与器件

ZnO材料独特的物理性质展现出优异的发光性能,并且在室温甚至高温条件下均能够实现激子激光。尤其是,ZnO多样的微纳米结构可以作为天然光学微腔,进而构建高品质的紫外激光器^[39]。因此,ZnO纳米材料在紫外光电子器件领域的发展中具备内在的先天优势和巨大潜能,吸引了众多研究者的关注。

3.1 光致发光

由于亚波长尺寸的直径和光学衍射极限的限制,使得光场在ZnO纳米棒中难以产生径向平面的内壁全反射过程,因此一维ZnO纳米结构中以随机振荡与端面反射Fabry-Perot(F-P)振荡两种反馈机制为主。人们通过光泵浦激发手段,在ZnO纳米棒中观测到了随机激光和F-P模式激光^[40-42]。然而,由于一维ZnO纳米结构的亚波长尺度,具有大的比表面积,导致严重的表面缺陷和模式损耗,如何提升其激光性能成为一个备受关注的问题。通过构建核壳结构,引入表面钝化层并优化能级结构,可以有效改善一维ZnO纳米结构的表面缺陷态,从而增强ZnO的本征激子发光。研究人员通过构建ZnO/MgO、ZnO/ZnS等核壳结构验证了这一结论^[43-44]。此外,孙汉东团队利用氩离子处理ZnO纳米阵列表面形成非晶/晶体核壳结构,观测到激子局域化和强散射导致的室温随机激光,为开发稳定、高效的激子光电器件提供了新的思路^[45]。后续,徐春祥团队精准构建ZnO/AlN核壳结构,如图3(a)所示,高效抑制了ZnO纳米棒的缺陷发射,并大幅提升了本征发光^[11]。并且自发辐射的载流子复合寿命明显变慢,表明表面缺陷态得到了有效钝化,进一步说明构建完善的核壳结构是优化一维ZnO纳米阵列发光性能的有效手段。

近年来,表面等离子激元放大的受激辐射(Spasers)引起了国内外研究人员极大的兴趣。表面等离子激元可通过金属-介电界面将光能存储为自由

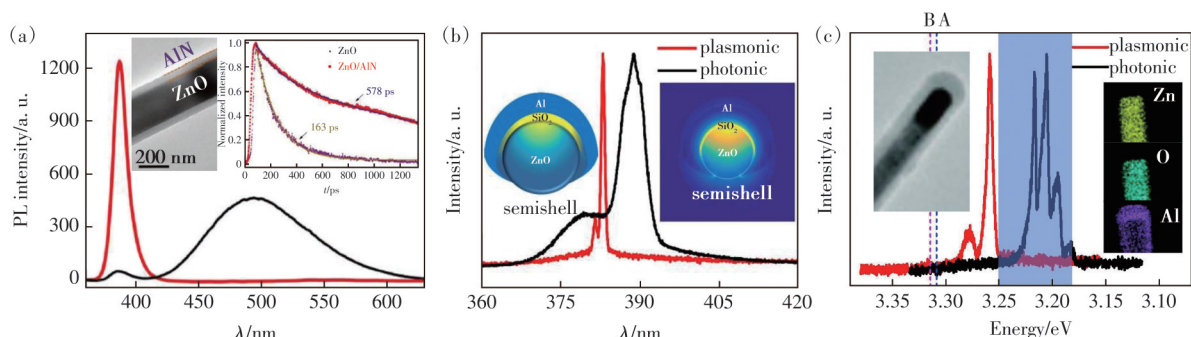


图3 (a)ZnO/AlN核壳结构与纯ZnO纳米线的光致发光与时间分辨荧光光谱^[11]。等离子体纳米激光器与传统光子激光器的对比:(b)半包裹式Al/SiO₂/ZnO复合结构^[50];(c)全包裹式Al/ZnO复合结构^[28]

Fig.3 (a)Photoluminescence and time-resolved photoluminescence spectra of ZnO/AlN core-shell structure and pure ZnO nanowires^[11]. Comparison of plasmonic nanolasers and conventional photonic lasers: (b)semishell Al/SiO₂/ZnO composite structure^[50]; (c)fully wrapped Al/ZnO composite structure^[28]

电子集体振荡,从而突破光学衍射极限,在纳米尺度上直接产生相干光场。卢廷昌团队多次报道了室温下的紫外 Spasers,其极小的模式体积、较大的 Purcell 因子和较慢的群速度等明显的特征确保了金属中的等离子体与纳米线中的激子之间的强相互作用^[46-47]。徐春祥团队基于亚波长尺寸的一维 ZnO 纳米棒,同样观测到了紫外 Spasers^[48]。在单根 ZnO 纳米棒与 SiO₂/Ag 薄膜的复合结构中,系统对比了等离激元纳米激光器与传统光子激光器,提出了两种激光源于完全不同的光学增益机制,导致了激光模式的位移。进一步通过激子复合动力学过程的研究,揭示激子向表面等离激元能量转移的物理机制,为理解等离子体激光器的物理机制提供了新的见解。徐春祥团队与邹炳锁团队合作通过金属银膜的强局域电磁场补偿 ZnO 纳米线的模式损耗,得到室温下的低阈值紫外回音壁模极化激子激光^[49]。更重要的是,如图 3(b)、(c)所示,徐春祥团队构建半包裹和全包裹的一维 ZnO/金属核壳复合纳米结构,基于超强的光约束能力,得到了低阈值的等离激元纳米激光器,并验证了表面等离激元与 ZnO 激子的耦合有效提升了激子复合速率,增强了自发辐射向受激辐射的转化^[28,50]。

3.2 电致发光

一维 ZnO 纳米材料已被广泛应用在高效紫外发光二极管(LED)和激光器件的研究中。然而,由于 p 型 ZnO 的掺杂溶解度低、受体能级深以及自补偿效应显著,难以获得高质量的 p 型 ZnO。因此,异质结构的 p-n 结通常被用作构建和研究 ZnO 基紫外发光器件。随着 GaN 技术的迅速发

展,p-GaN 衬底的商业化应用以及 GaN 和 ZnO 在物理特性上的相似性,使得 p-GaN 衬底成为众多研究者构建 ZnO 异质结发光器件的首选。在早期的薄膜 LED 器件的发展基础上,许多研究者将注意力转向了一维 ZnO 纳米材料基电致发光器件的研究。例如,Park 等^[51]通过无催化剂的 MOCVD 法在 p-GaN 衬底上生长垂直排列的 ZnO 纳米阵列,形成纳米异质结,纳米阵列的高纵横比使得 p-GaN 产生高电场,减小了耗尽宽度,增加了隧穿效率,因此电致发光随着隧穿对总电流的贡献增加而增强。然而,由于 GaN 与 ZnO 的折射率与晶格非常接近,ZnO 与 p-GaN 异质界面不可避免地产生严重的电学和光学损耗,使得 LED 器件的电致发光性能和器件稳定性难以提升。因此,研究人员通过引入电子阻挡层优化器件界面能带结构,提升器件发光强度和稳定性。徐春祥团队选用具有宽带隙的 AlN 作为界面插入层,并优化 p-GaN 上的 AlN 薄膜的厚度,实现器件能带结构的优化,可阻挡 ZnO 一侧的电子,同时 p-GaN 的空穴迁移至 ZnO 价带,实现了一维 ZnO 纳米阵列的纯紫外电致发光^[52]。并进一步通过 PEDOT:PSS 和 HfO₂作为界面优化介质层,不仅提高了电接触的可靠性,同时低反射系数介质层也降低了光学损耗,更重要的是形成阶跃能带结构,使得载流子可以更有效地注入,从而改善载流子辐射复合过程,最终实现了电泵浦受激辐射^[53]。

核壳结构的精准构建不仅可以优化纳米材料的发光特性,同时可作为界面优化介质层,进一步优化异质结器件的电学特性,最终实现 LED 电致发光性能的调控和提升。例如,如图 4(a)所示,

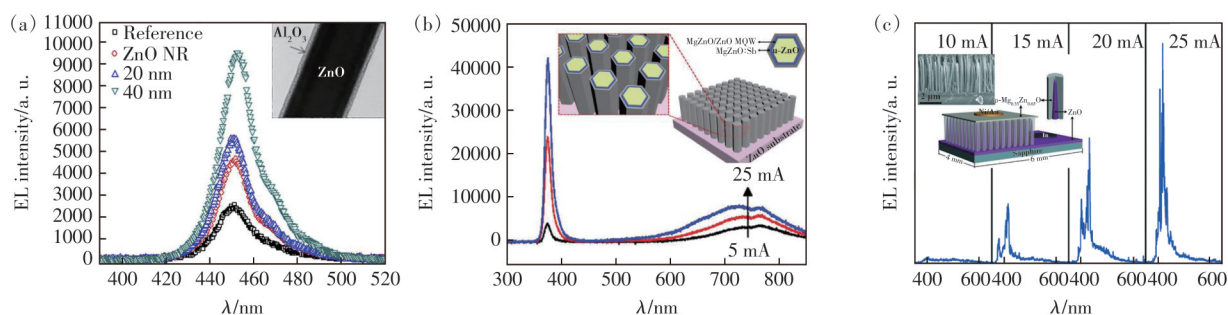


图4 不同注入电流下器件的电致发光谱:(a)ZnO/ Al_2O_3 核壳结构^[54];(b)MgZnO/ZnO 径向量子阱结构^[34];(c)n-ZnO/p-MgZnO 核壳纳米阵列异质结构^[59]

Fig.4 Electroluminescence spectra driven by different currents. (a) ZnO/ Al_2O_3 core-shell structure^[54]. (b) MgZnO/ZnO radial quantum well structure^[34]. (c) n-ZnO/p-MgZnO core-shell nanoarray heterostructure^[59]

Park 等^[54]构建 ZnO/ Al_2O_3 核壳结构,减少了菲涅尔反射损失,提高了产生的光子的透射率和光提取效率。刘益春院士团队通过构建 ZnO/MgZnO 核壳结构,有效阻止一维纳米阵列的表面化学吸附,提高了 ZnO/p-GaN 异质结 LED 的发光效率和稳定性^[55]。进一步,他们引入金属纳米粒子等离激元效应,构建 Ag 纳米粒子修饰的 ZnO/ SiO_2 核壳纳米阵列,实现电致发光强度增强 7 倍,并结合时间分辨光谱和理论计算研究,验证了其中的物理机制为激子和等离子体共振耦合引起的内部量子效率提高和光提取效率提高共同作用^[56]。

此外,方国家团队通过 MgO 介质层修饰和钝化 ZnO 纳米阵列的表面缺陷,构建 n-ZnO/i-MgO/p-GaN 一维核壳阵列,实现了反向偏置激发的可调电致发光器件^[57]。2016 年,李新建团队在蓝宝石衬底上制备一维 ZnO/NiO 纳米核壳阵列,实现了发光中心为 382 nm 的纯紫外电致发光器件^[58]。有趣的是,如图 4(b)所示,2018 年,Kang 等^[34]报道在一维 ZnO 纳米棒阵列上成功构建了一维 MgZnO/ZnO 径向量子阱结构,利用非极性量子阱结构提升器件内量子效率,实现了电致发光性能的提升和稳定的发光中心。申德振团队构建了如图 4(c)所示一维 n-ZnO/p-MgZnO 核壳纳米阵列异质结构,在连续电流注入下,得到阈值电流约为 15 mA 的随机激光,验证了核壳结构在低维紫外激光器应用中的优势和发展潜能^[59]。

4 光电转换与传感器件

一维 ZnO 纳米结构具有超高的固有光电增益、高迁移率的载流子输运、高效的光约束和亚波长尺寸效应,以及光场径向高局域和轴向传输的特性,可以改善光电探测器、太阳能电池、光电化

学催化、传感器等光电功能器件的性能。更重要的是,一维 ZnO 核壳纳米结构通过能带结构的设计与调控,可以优化纳米结构中的载流子迁移特性,从而为一维 ZnO 纳米结构在光电功能应用方面提供更多的可能性和便利。这使得一维核壳纳米阵列在光电功能的拓展与性能提升上展现出巨大的发展前景和潜力。

4.1 光电探测器

关于一维 ZnO 纳米阵列的紫外光电探测器的研究,已有大量的报道。为了进一步提升一维 ZnO 纳米结构的光电探测器性能、拓展探测器响应波段,异质结构的构建吸引了大量科研人员的注意,引起了国内外众多研究学者的兴趣。一维核壳结构的构建能够通过势垒差形成内建电场,可有效抑制暗态载流子的注入,从而降低暗电流。此外,光生电子-空穴对在内建电场的作用下得以分离与迁移,而无需额外的外加电压。这种自供电光电探测器消除了对外部电源的依赖,适应了高集成度和便携性需求的应用场景。2018 年,Liu 等^[60]构建了一维 ZnO/ TiO_2 核壳纳米结构,通过发光光谱的深入探讨,验证了 II 型能带排布结构导致高效的电子-空穴分离效应。近年来,大量研究验证了一维核壳结构在光电探测器应用中的优势及发展潜力,包括更宽的响应波段、更快的响应速度以及更高的响应度和灵敏度等。

2013 年,Dao 等^[61]构建了 p 型 Cr 掺杂 TiO_2 包覆的一维 ZnO 核壳纳米线阵列,基于增强的光散射和载流子分离,得到了高性能的紫外光电探测器,在 -5 V 的偏置驱动和 104 μW 的紫外光照射下,开关电流比为 140,响应度高达 250 A/W,并且对红外和可见光几乎没有响应。2014 年,Park 等^[62]同样构建 ZnO/ZnS 核壳纳米线,不仅通过限制

ZnO通道中的电子和降低表面态来增强载流子的输运特性,而且通过降低光生载流子的复合概率来增加紫外线辐照下的光电流。相比ZnO纳米线而言,单根ZnO/ZnS核壳纳米线的迁移率从 $8.9\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 提高至 $17.2\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,光电探测响应度从 $2.5\times 10^6\text{ A/W}$ 提高至 $4.4\times 10^6\text{ A/W}$ 。有趣的是,2018年,Butanovs等^[25]制备了如图5(a)所示的少层WS₂包覆的ZnO/WS₂异质核壳结构,观测到少层WS₂的包覆提供了载流子传输通道,起到能量屏蔽的作用,阻止了载流子向ZnO纳米线的反向扩散,进而增强了ZnO纳米线在短波范围的光敏性,提高了器件的光响应时间达2个数量级。大量的研究报道显示,利用核壳结构的能带排列及表面钝化等机制,可成功实现光电探测器性能的显著提升^[63-66]。

此外,通过构建单层或多层核壳异质结构,不仅可以提升光生载流子的有效分离,进而提升器

件性能;同时,可以拓宽器件的光响应波段,实现宽光谱的光电探测特性。例如,揭建胜团队^[67]构建了ZnO/MoS₂核壳纳米阵列,器件具有紫外到可见光和近红外光波段的宽带响应;薛庆忠团队^[68]构建沸石咪唑盐框架-8(ZIF-8)/H:ZnO核壳纳米阵列,与Si构成异质结自驱动式光电探测器,实现了从紫外到近红外范围的宽带光探测能力,器件具有高探测率($2.14\times 10^{16}\text{ Jones}$)、响应度($7.07\times 10^4\text{ mA/W}$)和灵敏度($2.08\times 10^{12}\text{ cm}^2/\text{W}$)。徐春祥团队通过经典的磁控溅射法构建ZnO/Ga₂O₃一维纳米核壳阵列型自驱动光电探测器,如图5(b)所示,实现了日盲紫外到近紫外的光电响应,其日盲紫外光电响应速度快至上升/下降时间达 μs 级^[23]。同年,徐春祥团队在单根ZnO/AlN核壳纳米线中观测到了高达24倍的紫外发射增强和ZnO深能级发射的猝灭,其光电探测器件显示出比单一ZnO纳米线更高的光响应度和开关比、更快的响

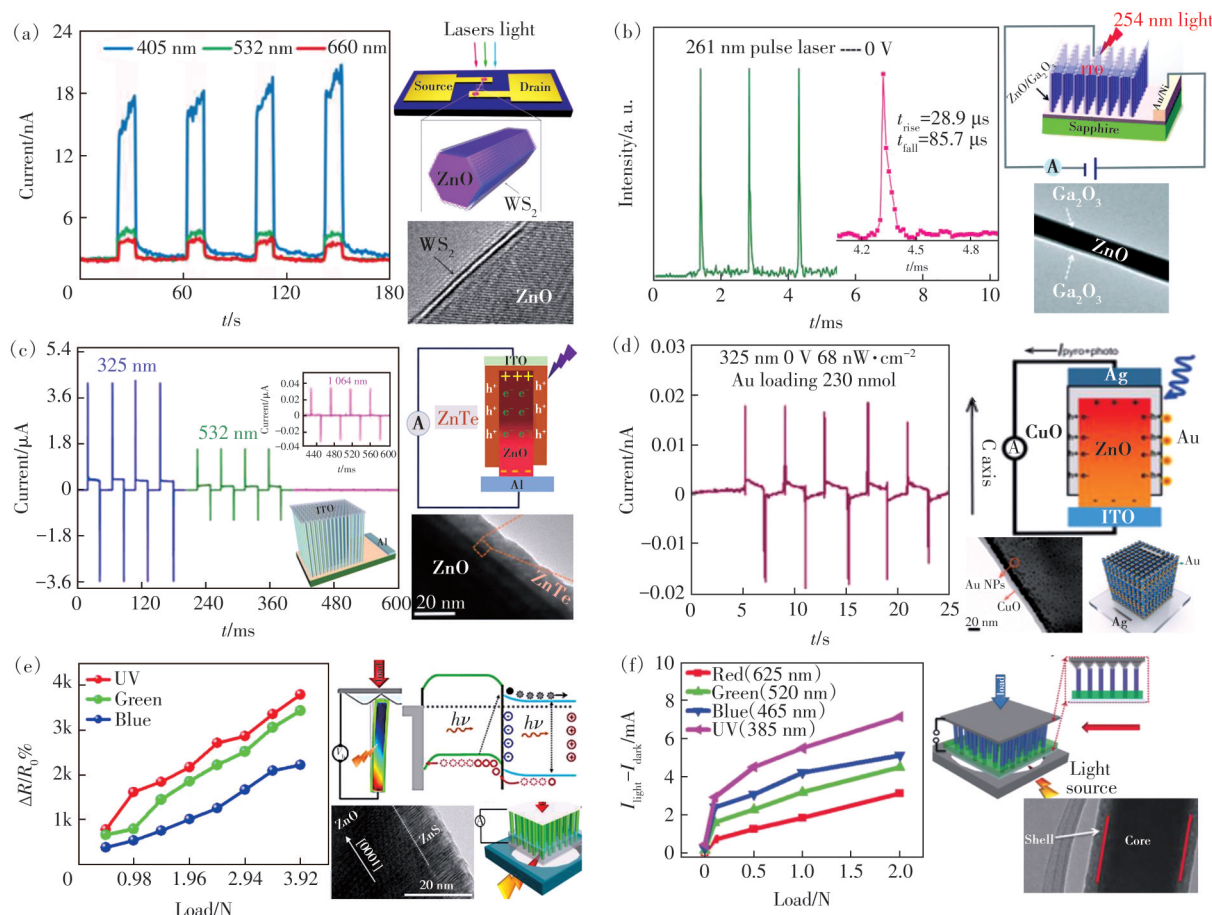


图5 光电探测器的电流-时间曲线:(a)ZnO/WS₂核壳结构^[25];(b)ZnO/Ga₂O₃核壳阵列^[23];(c)ZnO/ZnTe核壳阵列^[24];(d)ZnO/CuO核壳阵列^[69]。(e)ZnO/ZnS核壳阵列响应度随载荷的变化^[22]。(f)ZnO/ZnSe核壳阵列光电流随载荷的变化^[71]

Fig.5 Current-time curve of photodetectors: (a)ZnO/WS₂ core-shell structure^[25]; (b)ZnO/Ga₂O₃ core-shell array^[23]; (c)ZnO/ZnTe core-shell array^[24]; (d)ZnO/CuO core-shell array^[69]. (e) The variation of the responsivity of ZnO/ZnS core-shell array with load^[22]. (f) The variation of the photocurrent of ZnO/ZnSe core-shell array with load^[71]

应速度^[11]。

更有趣的是,徐春祥团队在 ZnO 纳米棒阵列上溅射均匀的 p 型 ZnTe 壳层,如图 5(c)所示,不仅实现了自驱动式的紫外到近红外的宽光谱探测,还观测到了界面热释电效应带来的快速响应过程,相比于纯光伏效应的光电探测器,其在 325 nm 光照下的最大响应度和探测率分别达到了 196.24 mA/W 和 3.47×10^{12} Jones,器件响应速度也从 ms 级提升至 μs 级^[24]。如图 5(d)所示, Li 等^[69]进一步将热释电效应与金属纳米粒子的局域表面等离子体共振效应协同作用,构建 Au 纳米颗粒修饰的 ZnO/CuO 核壳纳米棒阵列,实现了紫外到可见光的宽波段快速灵敏光电探测。

此外,基于 ZnO 优异的压电光电子学特性^[70],王中林院士团队构建了如图 5(e)所示的 ZnO/ZnS 异质核壳纳米线阵列,通过界面 II 型能带排布的载流子空间间接跃迁,得到了高性能的光电探测器件;更重要的是,通过压电光电子学效应降低势垒高度,促进了载流子在界面上的传输,从而进一步提高了器件的性能,得到不同波长(385, 465, 520 nm)辐照下的相对响应度变化^[22]。类似地,如图 5(f)所示, Zhou 等^[71]基于 II 型能带结构的 ZnO/ZnSe 核壳结构中的载流子有效分离和压电光电

子效应,获得了紫外到整个可见光光谱范围的高性能光电探测器。因此,一维 ZnO 核壳结构可以通过表面修饰和能带重排布,以及多种物理效应(热释电效应、压电效应等),实现一维纳米光电探测器件的响应波段拓展和性能提升,对于高灵敏和快响应的探测器的发展具有重要的价值和巨大的应用潜力。

4.2 太阳能电池

染料敏化太阳能电池中最典型的电子传输材料为 TiO_2 ^[72]。ZnO 具有与 TiO_2 相近的禁带宽度,其电子迁移率($115 \sim 155 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)远高于 TiO_2 ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),是 TiO_2 的潜在替代品^[73],可作为电子传输材料(ETM),提升光伏器件的性能,在太阳能电池的发展中起到至关重要的作用^[74]。一维 ZnO 核壳结构不仅提供了更大的表面积以提高光收集效率,还能钝化纳米棒表面的缺陷,抑制光生载流子的复合,从而提升器件的开路电压,为太阳能电池的研究和发展提供了新的思路和技术手段^[75]。

2006 年, Law 等^[26]报道了基于 ZnO 纳米线阵列包覆非晶 Al_2O_3 (图 6(a))或锐钛矿 TiO_2 薄壳的染料敏化太阳能电池的构建和性能。 Al_2O_3 壳层充当绝缘屏障,提高了电池的开路电压(V_{OC})。

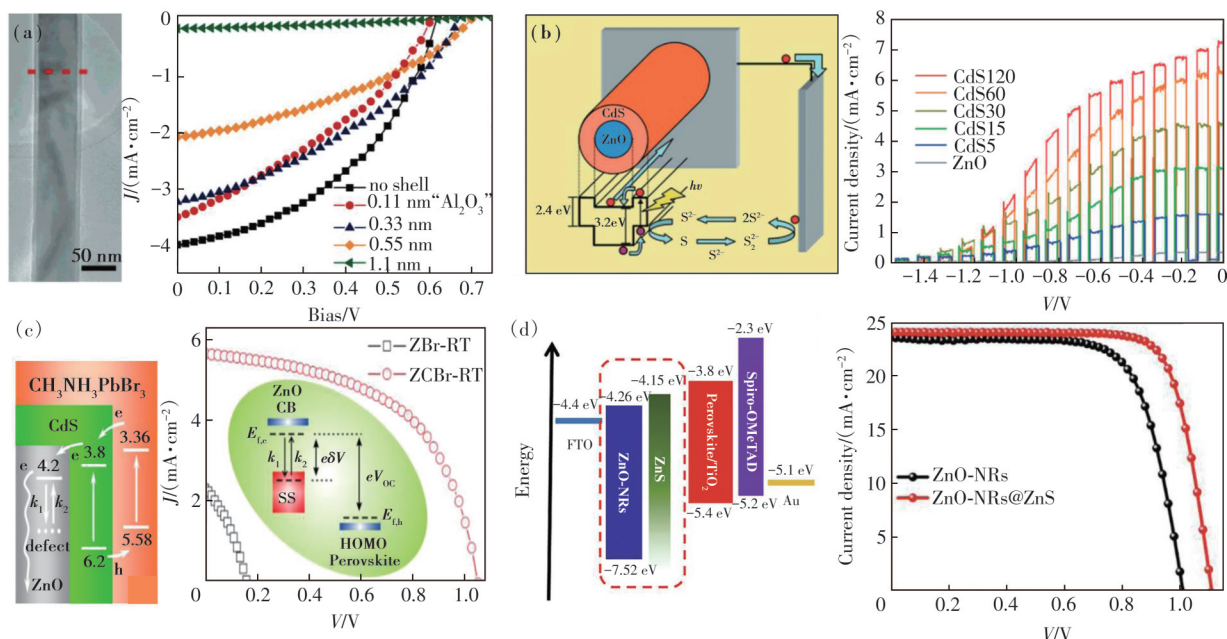


图 6 具有不同核壳电子传输层太阳能电池的器件结构、能级结构与特征曲线:(a)ZnO/ Al_2O_3 核壳阵列^[26];(b)ZnO/CdS核壳阵列^[76];(c)ZnO/CdS核壳阵列^[78];(d)ZnO/ZnS核壳阵列^[80]

Fig.6 Device, energy band structure and characteristics curves of solar cells with different core-shell electron transport layers: (a)ZnO/ Al_2O_3 core-shell array^[26]; (b)ZnO/CdS core-shell array^[76]; (c)ZnO/CdS core-shell array^[78]; (d)ZnO/ZnS core-shell array^[80]

2009年,Tak等^[76]构建了ZnO/CdS核壳型纳米线异质结阵列,用于敏化太阳能电池的光阳极。随着壳层厚度增加至12 nm,核壳结构的可见光吸收范围逐渐扩大至2.4 eV。如图6(b)所示,器件在AM 1.5 G光照100 mW/cm²下的短路电流为7.23 mA/cm²,开路电压约为1.55 V,最大功率转换效率为3.53%。2014年,Zhou等^[75]采用两步合成策略开发了新型ZnO/SnO₂核壳纳米针阵列光阳极。核壳结构既可以装载更多的染料,也可以钝化纳米针表面缺陷,抑制载流子重组,从而提高开路电压。

钙钛矿太阳能电池(PSC)作为硅太阳能电池的经济替代品,基于优异的光电转换效率、低廉的价格、易于制造、重量轻和可用作柔性器件等优点,受到了广泛的关注^[77]。然而,ZnO基钙钛矿太阳能电池的性能受限于钙钛矿/ZnO界面的热不稳定性及严重的表面电荷复合^[74]。核壳结构的构建是一种有效的解决手段。2014年,王命泰团队^[78]首次制备了以ZnO/CdS核壳型纳米阵列为电子传输层的CH₃NH₃PbBr₃基体相钙钛矿太阳能电池(图6(c)),在AM 1.5光照(100 mW/cm²)下实现了4.31%的效率。CdS壳层提供了额外的吸收贡献,钝化了ZnO表面缺陷,减少了界面电荷复合,并在热退火处理中消除了CH₃NH₃PbBr₃在ZnO表面的分解,提高了钙钛矿的结晶度,从而提高了光电流。2019年,Zhong等^[79]设计了ZnO@TiO₂核壳结构的纳米棒阵列作为PSC的电子传输层,其光电转换效率比普通ZnO纳米棒器件提高了50.46%。这得益于ZnO纳米棒与钙钛矿层之间的界面接触的改善,载流子复合受到有效的抑制。经过168 h的测试,TiO₂修饰的器件的PCE仍保持在83%以上。2021年,Chen等^[80]为了避免ZnO对

钙钛矿的破坏作用,在ZnO纳米棒阵列周围包裹ZnS壳层(图6(d))。ZnO@ZnS级联结构不仅促进了载流子传输,还增强了ZnO基PSCs的稳定性,最终获得了20.6%的能量转换效率,创造了基于一维ZnO电子传输材料的PSCs的最高效率。

4.3 光电化学催化

随着工业的快速发展,环境问题成为人类面临的首要问题和挑战之一,高效、环保、低成本的有机物降解技术一直是研究热点^[81],而ZnO因其较高的光催化活性而被广泛研究^[82-85]。尤其是,一维ZnO纳米结构提供了有效载流子传输的理想几何结构,可以有效减少电荷复合;并且一维纳米阵列的高比表面积提供了更多的反应位点,有助于提升催化效率和产率。因此,通过构建基于一维ZnO纳米阵列和可见光吸收的敏化剂的核壳结构,拓宽催化剂的响应波段,是实现全光谱响应光催化的有效手段。同时,核壳结构所形成的II型能带排布结构可促进光生电子与空穴的分离,延长载流子寿命,从而提升光催化效率。

2012年,Khanchandani等^[86]合成了不同壳层厚度的ZnO/CdS核壳型纳米棒阵列,拓宽响应波段,并研究了壳层厚度对其光催化性能的影响,如图7(a)所示。在模拟太阳光照射下,与纯ZnO和CdS相比,核壳纳米棒阵列表现出对罗丹明B更高的降解效率。后续,该团队^[87]报道了一种高效环保的一维ZnO/In₂S₃核壳纳米结构作为光催化剂,通过能带结构的优化促进光生电子与空穴的高效分离,同时拓宽催化剂的响应波段,增强了其在可见光下降解罗丹明B的光催化活性;更重要的是,构建核壳结构可以提升ZnO基光催化材料的稳定性。此外,如图7(b)所示,Florica等^[27]制备了ZnO/Cu_xO核壳纳米线作为水稳定光催化剂,用于收集

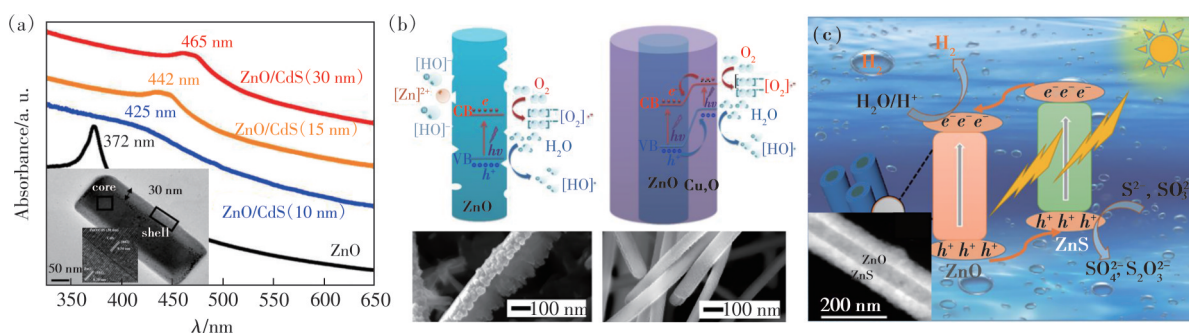


图7 (a)ZnO/CdS核壳结构的吸收光谱^[86]; (b)ZnO/Cu_xO核壳结构与ZnO水稳定性对比^[27]; (c)ZnO/ZnS核壳异质结构的光催化机制^[90]

Fig.7 (a)The absorption spectra of ZnO/CdS core-shell structure^[86]. (b)Comparison of water stability between ZnO/Cu_xO core-shell structure and ZnO^[27]. (c)Photocatalytic mechanism of ZnO/ZnS core-shell heterostructures^[90]

太阳能去除污染物。当 Cu_2O 层达到最佳厚度时, 不仅保护 ZnO 纳米线不被腐蚀, 并且形成核壳径向交错间隙异质结, 促进电荷分离, 用于光催化应用。

此外, 氢气作为一种完全清洁能源, 使得产氢技术受到了广泛的关注, 但传统的工业制氢方法依然存在环保问题。因此, 绿色的半导体光催化分解水制氢方法引起了越来越多的关注^[88]。2010年, 成会明院士团队^[89]采用两步法设计合成了具有宽吸收范围的 ZnO/CdS 核壳纳米棒; 在 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 作为牺牲试剂的条件下, ZnO/CdS 核壳纳米棒表现出稳定和高的光解水制氢活性。2022年, 陈铭团队^[90]采用水热法制备了 ZnO/ZnS 异质结结构的光催化剂, 用于光催化分解水制氢的研究。结果显示, 与纯相 ZnO 相比, ZnO/ZnS 核壳纳米棒的产氢速率 ($2.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 提高了约 13 倍。如图 7(c) 所示, 由于在两种半导体的界面处形成了异质结, 有利于光生电子和空穴的分离效率, 从而提高了材料的光催化产氢性能。以上结果均展示出一维 ZnO 核壳纳米阵列在光电化学催化应用中的天然优势、优异性能和巨大的发展潜力。

4.4 光电传感器

近年来, ZnO 一维核壳纳米复合材料 (ZnO/SnO_2 ^[91]、 $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ ^[92]、 ZnO/TiO_2 ^[93]) 在气体传感领域同样备受青睐。Kim 等^[91]制备了不同壳层厚度 (0~120 nm) 的 $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ 核壳纳米线, 并对其气体传感性能进行了系统研究。如图 8(a) 所示, 当外壳厚度为 40 nm 时, 传感器对体积分数为 10^{-5} 的 CO 、 C_6H_6 和 C_7H_8 气体的灵敏度最高, 动态响应最快。许多研究也报道了以 ZnO 为壳层的核壳结构作为气体传感器应用, 展示了良好的性能^[94-96]。例

如, 卢红亮团队^[96]构建了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 核壳气体传感器, 当工作温度为 250°C 时, 其对体积分数为 5×10^{-6} H_2S 的最大响应为 5.98, 约为纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米线气体传感器 (1.1) 的 5 倍; 并验证了器件对气体响应的改善得益于细长的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 核壳以及 ZnO 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间合适的 II 型能带结构。

此外, 一维 ZnO 纳米材料基于优异的压电性能可用于压力传感器。对于压电应变传感器, 界面处应变诱导的压电极化通过调制载流子的分布和传输来改变势垒高度。因此, 阻挡层在调制载流子传输和提高传感器灵敏度方面起着至关重要的作用。如图 8(b), 胡礼中团队^[97]构建了 $\text{p-NiO}/\text{n-ZnO}$ 核壳型纳米棒阵列的压力传感器。超薄 NiO 阻挡层可以有效地降低暗电流, 从而提高传感器的灵敏度; 其次, NiO 可以通过抑制 ZnO 纳米棒中的屏蔽效应来提高压电性能。并且, 通过耦合 ZnO 纳米棒的压电效应和光激发, 可进一步优化并显著增强压力传感器的性能。

更重要的是, 一维 ZnO 因其大比表面积、高导电点和高生物相容性等优势而备受关注, 可用于生物光电传感应用^[98]。核壳结构可拓宽传感器的光吸收范围, 构建的能带结构有利于载流子的输运, 提升转换效率。2022年, 徐春祥团队^[30]构建了 $\text{ZnO}/\text{CdTe}/\text{Bi}$ 纳米阵列, 引入金属的表面等离子体共振效应, 并拓宽响应波段, 实现对癌细胞的超灵敏检测 (图 8(c))。2008年, Zhao 等^[99]在纳米金刚石薄膜表面制备了微图案化 ZnO/SiO_2 壳核型纳米棒阵列, 开发了一种高灵敏、稳定的 DNA 荧光传感器。总体而言, 一维 ZnO 纳米结构凭借其优异特性在各种传感领域展现出优异的传感性能和广阔的发展前景。

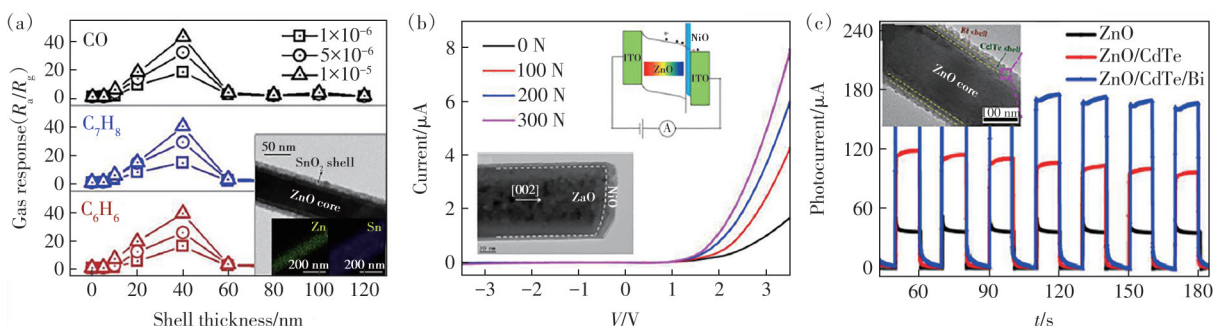


图 8 (a) SnO_2 壳层厚度与 ZnO/SnO_2 核壳结构气体传感响应的关系^[91]; (b) $\text{p-NiO}/\text{n-ZnO}$ 核壳压力传感器在不同负载条件下的 I - V 特性曲线^[97]; (c) $\text{ZnO}/\text{CdTe}/\text{Bi}$ 核壳阵列与 ZnO 、 ZnO/CdTe 的光电流对比^[30]

Fig.8 (a) The relationship between the thickness of SnO_2 shell and the gas sensing response of ZnO/SnO_2 core-shell structure^[91]. (b) I - V characteristic curves of $\text{p-NiO}/\text{n-ZnO}$ core-shell pressure sensor under different load conditions^[97]. (c) The comparison of photocurrent between $\text{ZnO}/\text{CdTe}/\text{Bi}$ core-shell array and ZnO , ZnO/CdTe ^[30]

5 总结与展望

综上所述,一维ZnO核壳纳米材料因其丰富的能带结构及优异的光电子特性,适用于先进的光电器件,广泛应用于高性能光电功能的开发与拓展。本文回顾了近年来一维ZnO核壳纳米结构在光电功能应用方面的研究进展。经过数十年的快速发展,具有高结晶质量的一维ZnO纳米阵列的可控生长技术日益成熟,包括水热法、CVD、MOCVD等多种方法。此外,研究者们通过结合微加工工艺,使得一维单晶ZnO纳米阵列的垂直和规则化排布成为可能,图案化的有序一维ZnO纳米阵列基底为后续核壳结构的精准制备,甚至是光电器件的设计加工和集成打下了坚实的基础。为了实现一维ZnO纳米阵列光电器件性能的提升,以及光电功能应用的拓展,人们设计并精准构建了一维核壳纳米异质结构。通过对核壳结构的精准构建,实现了对一维ZnO纳米材料的表面修饰与钝化,降低了表面缺陷态,提高了ZnO的本征发光强度及激子复合效率。同时,金属壳层的组装利用金属表面等离激元的耦合,突破光学衍射极限,实现了低阈值的等离激元纳米激光。在电致发光器件的应用中,壳层不仅优化ZnO纳米结构的表面缺陷态,还可作为异质结中的电子传输层,实现光学与电学界面的优化,进一步有利于实现电泵浦受激辐射。

基于核壳结构的精准构建,实现了一维纳米材料的能带优化和排布,促进了载流子的有效分离,提升一维ZnO纳米阵列光电功能器件的性能。一维ZnO纳米阵列具有大的比表面积、出色的光限域能力、高的载流子迁移率及光透过性,并展现出丰富的物理效应,在光电探测器、太阳能电池、光电化学催化及光电传感等应用领域表现出卓越的性能。进一步构建核壳结构并基于能带结构进行设计与优化,能够提升光生电子与空穴的分离

与传输,进而增强光电功能器件的效率、灵敏度和响应速度,同时降低功耗。由此,一维核壳纳米结构的设计和精准构建为发展一维半导体纳米光电器件提供了新的思路和有效的解决手段,对于拓展光电子器件功能应用和提升光电功能器件性能具有重要的意义和巨大的发展潜力。

尽管一维ZnO核壳纳米结构已被大量研究,在光电器件的应用中也显示出很好的性能,吸引了许多研究人员的关注和兴趣。但是,依然存在许多问题需要人们进一步深入探索和研究,以加快基于一维ZnO纳米核壳结构的光电器件的发展,推动三维光电子集成的实际应用。首先,一维核壳结构精准制备的晶体生长动力学过程需要深入探讨,明确的物理模型和图像是发展其后期应用的核心问题,对于一维核壳纳米器件的设计和构建具有重要的指导意义。其次,另一核心科学问题为一维纳米核壳阵列基光电器件的电极结构与驱动方式。传统的顶底电极配置不利于一维纳米结构中载流子的注入与传输,大量电荷损耗直接影响光电器件的性能;此外,由于一维核壳纳米结构的异质界面主要沿径向,顶底电极难以充分发挥核壳异质结构的优势,限制了器件性能。因此,有关一维ZnO核壳纳米阵列的精确制备与光电功能应用的研究仍有广阔的发展空间,依旧存在许多科学问题亟待研究人员深入探讨。但是,一维纳米阵列展现出卓越的光电性能,其核壳结构中蕴含的丰富物理过程使其具有重大的研究意义与价值。尤其是在三维光电子器件集成的未来发展中,尽管仍面临诸多挑战,但其巨大的商业潜力与发展前景依然值得更多的投入与深入的探索。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240267>

参 考 文 献:

- [1] ALIVISATOS A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots [J]. *Science*, 1996, 271(5251): 933-937.
- [2] YANG P D, YAN R X, FARDY M. Semiconductor nanowire; what's next? [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(5): 1529-1536.
- [3] ZHANG Z, KANG Z, LIAO Q L, et al. One-dimensional ZnO nanostructure-based optoelectronics [J]. *Chin. Phys. B*, 2017, 26(11): 118102.
- [4] GHOSH CHAUDHURI R, PARIA S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2012, 112(4): 2373-2433.
- [5] XU S, WANG Z L. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties [J]. *Nano Res.*,

- 2011, 4(11): 1013-1098.
- [6] SCHMIDT-MENDE L, MACMANUS-DRISCOLL J L. ZnO-nanostructures, defects, and devices [J]. *Mater. Today*, 2007, 10(5): 40-48.
- [7] KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA A, JESIONOWSKI T. Zinc oxide-from synthesis to application: a review [J]. *Materials*, 2014, 7(4): 2833-2881.
- [8] DING M, GUO Z, ZHOU L Q, *et al.* One-dimensional zinc oxide nanomaterials for application in high-performance advanced optoelectronic devices [J]. *Crystals*, 2018, 8(5): 223.
- [9] GHOSH R. Recent progress in piezotronic sensors based on one-dimensional zinc oxide nanostructures and its regularly ordered arrays: from design to application [J]. *Nano Energy*, 2023, 113: 108606.
- [10] VAYSSIERES L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(5): 464-466.
- [11] YOU D T, XU C X, ZHAO J, *et al.* Single-crystal ZnO/AlN core/shell nanowires for ultraviolet emission and dual-color ultraviolet photodetection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(6): 1801522.
- [12] SHINKAI T, AGUTAYA J K C N, MANNA B, *et al.* Ethanol sensing mechanism of ZnO nanorods revealed by DRIFT spectroscopy and DFT calculations [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2024, 12(13): 7564-7576.
- [13] HONG Y J, JUNG H S, YOO J, *et al.* Shape-controlled nanoarchitectures using nanowalls [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(2): 222-226.
- [14] WEI Y G, WU W Z, GUO R, *et al.* Wafer-scale high-throughput ordered growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(9): 3414-3419.
- [15] KIM S B, LEE W W, YI J, *et al.* Simple, large-scale patterning of hydrophobic ZnO nanorod arrays [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4(8): 3910-3915.
- [16] LEE J M, NO Y S, KIM S, *et al.* Strong interactive growth behaviours in solution-phase synthesis of three-dimensional metal oxide nanostructures [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6325.
- [17] GHAMGOSAR P, RIGONI F, KOHAN M G, *et al.* Self-powered photodetectors based on core-shell ZnO-Co₃O₄ nanowire heterojunctions [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(26): 23454-23462.
- [18] HSU C L, CHANG E C, HSUEH H T, *et al.* Solution-synthesized *p*-type CuMnO₂ and *n*-type ZnO to form the core-shell nanowires for photo and gas sensing [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 899: 163380.
- [19] ZOU X W, FAN H Q, TIAN Y M, *et al.* Synthesis of Cu₂O/ZnO hetero-nanorod arrays with enhanced visible light-driven photocatalytic activity [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(6): 1149-1156.
- [20] FANG J W, FAN H Q, MA Y, *et al.* Surface defects control for ZnO nanorods synthesized by quenching and their anti-recombination in photocatalysis [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 332: 47-54.
- [21] WANG K, CHEN J J, ZHOU W L, *et al.* Direct growth of highly mismatched type II ZnO/ZnSe core/shell nanowire arrays on transparent conducting oxide substrates for solar cell applications [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(17): 3248-3253.
- [22] RAI S C, WANG K, DING Y, *et al.* Piezo-phototronic effect enhanced UV/visible photodetector based on fully wide band gap type-II ZnO/ZnS core/shell nanowire array [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(6): 6419-6427.
- [23] YOU D T, XU C X, ZHAO J, *et al.* Vertically aligned ZnO/Ga₂O₃ core/shell nanowire arrays as self-driven superior sensitivity solar-blind photodetectors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(10): 3056-3063.
- [24] YOU D T, XU C X, ZHANG W, *et al.* Photovoltaic-pyroelectric effect coupled broadband photodetector in self-powered ZnO/ZnTe core/shell nanorod arrays [J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 310-318.
- [25] BUTANOV S, VLASSOV S, KUZMIN A, *et al.* Fast-response single-nanowire photodetector based on ZnO/WS₂ core/shell heterostructures [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(16): 13869-13876.
- [26] LAW M, GREENE L E, RADENOVIC A, *et al.* ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ core-shell nanowire dye-sensitized solar cells [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(45): 22652-22663.
- [27] FLORICA C, COSTAS A, PREDA N, *et al.* Core-shell nanowire arrays based on ZnO and Cu_xO for water stable photocatalysts [J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9(1): 17268.
- [28] WANG R, XU C X, YOU D T, *et al.* Plasmon-exciton coupling dynamics and plasmonic lasing in a core-shell nanocavity [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(14): 6780-6785.

- [29] WANG Z X, YIN H, JIANG C, *et al.* ZnO/ZnS_xSe_{1-x}/ZnSe double-shelled coaxial heterostructure: Enhanced photoelectrochemical performance and its optical properties study [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(25): 253109.
- [30] SUN J L, CHEN Z Z, XU C X, *et al.* Plasmon enhanced broadband photoelectrochemical response of ZnO/CdTe/Bi nanoarrays for quantitative analysis of nasopharyngeal carcinoma in a recyclable microfluidic biosensing chip [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2022, 214: 114491.
- [31] MA Y, XU C X, WU M Y, *et al.* One-dimensional core/shell radial heterojunction with cascade type-II energy-band alignment for enhanced broadband photodetection [J]. *Light Adv. Manuf.*, 2024, 5(3): 410-421.
- [32] JANG E S, BAE J Y, YOO J, *et al.* Quantum confinement effect in ZnO/Mg_{0.2}Zn_{0.8}O multishell nanorod heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(2): 023102.
- [33] BAE J Y, YOO J, YI G C. Fabrication and photoluminescent characteristics of ZnO/Mg_{0.2}Zn_{0.8}O coaxial nanorod single quantum well structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(17): 173114.
- [34] KANG J W, KIM B H, SONG H, *et al.* Radial multi-quantum well ZnO nanorod arrays for nanoscale ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(31): 14812-14818.
- [35] THIERRY R, PERILLAT-MERCEROZ G, JOUNEAU P H, *et al.* Core-shell multi-quantum wells in ZnO/ZnMgO nanowires with high optical efficiency at room temperature [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(8): 085705.
- [36] CAO B Q, ZÚÑIGA-PÉREZ J, BOUKOS N, *et al.* Homogeneous core/shell ZnO/ZnMgO quantum well heterostructures on vertical ZnO nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(30): 305701.
- [37] CHENG C W, LIU B, SIE E J, *et al.* ZnCdO/ZnO coaxial multiple quantum well nanowire heterostructures and optical properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(9): 3863-3868.
- [38] LANGE M, DIETRICH C P, ZÚÑIGA-PÉREZ J, *et al.* MgZnO/ZnO quantum well nanowire heterostructures with large confinement energies [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2011, 29(3): 03A104.
- [39] XU C X, DAI J, ZHU G P, *et al.* Whispering-gallery mode lasing in ZnO microcavities [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2014, 8(4): 469-494.
- [40] HUANG M H, MAO S, FEICK H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [41] VAN VUGT L K, RÜHLE S, VANMAEKELBERGH D. Phase-correlated nondirectional laser emission from the end facets of a ZnO nanowire [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(12): 2707-2711.
- [42] KWOK W M, DJURIŠIĆ A B, LEUNG Y H, *et al.* Influence of annealing on stimulated emission in ZnO nanorods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(18): 183112.
- [43] VEGA N C, MARIN O, TOSI E, *et al.* The shell effect on the room temperature photoluminescence from ZnO/MgO core/shell nanowires: Exciton-phonon coupling and strain [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(27): 275702.
- [44] MENG X Q, PENG H W, GAI Y Q, *et al.* Influence of ZnS and MgO shell on the photoluminescence properties of ZnO core/shell nanowires [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(3): 1467-1471.
- [45] CHEN R, YE Q L, HE T C, *et al.* Exciton localization and optical properties improvement in nanocrystal-embedded ZnO core-shell nanowires [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(2): 734-739.
- [46] CHOU Y H, CHOU B T, CHIANG C K, *et al.* Ultrastrong mode confinement in ZnO surface plasmon nanolasers [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 3978-3983.
- [47] CHENG P J, HUANG Z T, LI J H, *et al.* High-performance plasmonic nanolasers with a nanotrench defect cavity for sensing applications [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(7): 2638-2644.
- [48] LU J F, JIANG M M, WEI M, *et al.* Plasmon-induced accelerated exciton recombination dynamics in ZnO/Ag hybrid nanolasers [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(10): 2419-2424.
- [49] ZHAO D, LIU W, ZHU G B, *et al.* Surface plasmons promoted single-mode polariton lasing in a subwavelength ZnO nanowire [J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105202.
- [50] WANG R, XU C X, YOU D T, *et al.* Ultra-strong mode confinement at semishell metal/insulator/semiconductor interface for nanolaser [J]. *J. Lumin.*, 2021, 238: 118242.
- [51] PARK W I, YI G C. Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(1): 87-90.
- [52] YOU D T, XU C X, QIN F F, *et al.* Interface control for pure ultraviolet electroluminescence from nano-ZnO-based

- heterojunction devices [J]. *Sci. Bull.*, 2018, 63(1): 38-45.
- [53] LI Z X, LIU W, WANG R, *et al.* Interface design for electrically pumped ultraviolet nanolaser from single ZnO-nanorod [J]. *Nano Energy*, 2022, 93: 106832.
- [54] PARK J, SHIN D S, KIM D H. Enhancement of light extraction in GaN-based light-emitting diodes by Al₂O₃-coated ZnO nanorod arrays [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 611: 157-160.
- [55] LIU W Z, XU H Y, MA J G, *et al.* Effect of oxygen-related surface adsorption on the efficiency and stability of ZnO nanorod array ultraviolet light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(20): 203101.
- [56] LIU W Z, XU H Y, YAN S Y, *et al.* Effect of SiO₂ spacer-layer thickness on localized surface plasmon-enhanced ZnO nanorod array LEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(3): 1653-1660.
- [57] MO X M, FANG G J, LONG H, *et al.* Unusual electroluminescence from n-ZnO@i-MgO core-shell nanowire color-tunable light-emitting diode at reverse bias [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(20): 9302-9308.
- [58] SHI Z F, XU T T, WU D, *et al.* Semi-transparent all-oxide ultraviolet light-emitting diodes based on ZnO/NiO-core/shell nanowires [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(19): 9997-10003.
- [59] LU Y J, SHAN C X, JIANG M M, *et al.* Random lasing realized in n-ZnO/p-MgZnO core-shell nanowire heterostructures [J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(21): 3917-3922.
- [60] LIU L Q, OU H L, HONG K Q, *et al.* Evidence of a strong electron-hole separation effect in ZnO@TiO₂ core/shell nanowires [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 749: 217-220.
- [61] DAO T D, DANG C T T, HAN G, *et al.* Chemically synthesized nanowire TiO₂/ZnO core-shell p-n junction array for high sensitivity ultraviolet photodetector [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(19): 193119.
- [62] JEONG S, CHOE M, KANG J W, *et al.* High-performance photoconductivity and electrical transport of ZnO/ZnS core/shell nanowires for multifunctional nanodevice applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(9): 6170-6176.
- [63] YANG Z, GUO L J, ZU B Y, *et al.* CdS/ZnO core/shell nanowire-built films for enhanced photodetecting and optoelectronic gas-sensing applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(8): 738-745.
- [64] JEONG S, KIM M W, JO Y R, *et al.* High-performance photoresponsivity and electrical transport of laterally-grown ZnO/ZnS core/shell nanowires by the piezotronic and piezo-phototronic effect [J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 208-216.
- [65] COSSUET T, RESENDE J, RAPENNE L, *et al.* ZnO/CuCrO₂ core-shell nanowire heterostructures for self-powered UV photodetectors with fast response [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(43): 1803142.
- [66] GHAMGOSAR P, RIGONI F, YOU S J, *et al.* ZnO-Cu₂O core-shell nanowires as stable and fast response photodetectors [J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 308-316.
- [67] NING L, JIANG T H, SHAO Z B, *et al.* Light-trapping enhanced ZnO-MoS₂ core-shell nanopillar arrays for broadband ultraviolet-visible-near infrared photodetection [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(26): 7077-7084.
- [68] GUO T C, LING C C, LI X F, *et al.* A ZIF-8@H₂ZnO core-shell nanorod arrays/Si heterojunction self-powered photodetector with ultrahigh performance [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(17): 5172-5183.
- [69] LI Q, MENG J P, HUANG J, *et al.* Plasmon-induced pyro-phototronic effect enhancement in self-powered UV-vis detection with a ZnO/CuO p-n junction device [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(7): 2108903.
- [70] PAN C F, ZHAI J Y, WANG Z L. Piezotronics and piezo-phototronics of third generation semiconductor nanowires [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(15): 9303-9359.
- [71] YAN S K, RAI S C, ZHENG Z, *et al.* Piezophototronic effect enhanced UV/visible photodetector based on ZnO/ZnSe heterostructure core/shell nanowire array and its self-powered performance [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2016, 2(12): 1600242.
- [72] SHAKEEL AHMAD M, PANDEY A K, RAHIM NABD. Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review [J]. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, 77: 89-108.
- [73] PRABAKAR K, SON M, KIM W Y, *et al.* TiO₂ thin film encapsulated ZnO nanorod and nanoflower dye sensitized solar cells [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 125(1-2): 12-14.
- [74] ZHANG P, WU J, ZHANG T, *et al.* Perovskite solar cells with ZnO electron-transporting materials [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(3): 1703737.
- [75] ZHOU Y, XIA C, HU X Y, *et al.* Dye-sensitized solar cells based on nanoparticle-decorated ZnO/SnO₂ core/shell

- nanoneedle arrays [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 292: 111-116.
- [76] TAK Y, JOON HONG S, SUNG LEE J, *et al.* Fabrication of ZnO/CdS core/shell nanowire arrays for efficient solar energy conversion [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(33): 5945-5951.
- [77] CORREA-BAENA J P, SALIBA M, BUONASSISI T, *et al.* Promises and challenges of perovskite solar cells [J]. *Science*, 2017, 358(6364): 739-744.
- [78] LIU C W, QIU Z L, MENG W L, *et al.* Effects of interfacial characteristics on photovoltaic performance in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -based bulk perovskite solar cells with core/shell nanoarray as electron transporter [J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 59-68.
- [79] ZHONG M, CHAI L, WANG Y J. Core-shell structure of ZnO@TiO_2 nanorod arrays as electron transport layer for perovskite solar cell with enhanced efficiency and stability [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 464: 301-310.
- [80] CHEN K, TANG W J, CHEN Y, *et al.* A facile solution processed ZnO@ZnS core-shell nanorods arrays for high-efficiency perovskite solar cells with boosted stability [J]. *J. Energy Chem.*, 2021, 61: 553-560.
- [81] KUBACKA A, FERNÁNDEZ-GARCÍA M, COLÓN G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications [J]. *Chem. Rev.*, 2012, 112(3): 1555-1614.
- [82] GUO X, ZHU H J, LI Q. Visible-light-driven photocatalytic properties of $\text{ZnO/ZnFe}_2\text{O}_4$ core/shell nanocable arrays [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, 160-161: 408-414.
- [83] SHAO M F, NING F Y, WEI M, *et al.* Hierarchical nanowire arrays based on ZnO core-layered double hydroxide shell for largely enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(5): 580-586.
- [84] TSO S, LI W S, WU B H, *et al.* Enhanced H_2 production in water splitting with CdS-ZnO core-shell nanowires [J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 270-277.
- [85] RANJITH K S, CASTILLO R B, SILLANPAA M, *et al.* Effective shell wall thickness of vertically aligned ZnO-ZnS core-shell nanorod arrays on visible photocatalytic and photo sensing properties [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, 237: 128-139.
- [86] KHANCHANDANI S, KUNDU S, PATRA A, *et al.* Shell thickness dependent photocatalytic properties of ZnO/CdS core-shell nanorods [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(44): 23653-23662.
- [87] KHANCHANDANI S, KUNDU S, PATRA A, *et al.* Band gap tuning of $\text{ZnO/In}_2\text{S}_3$ core/shell nanorod arrays for enhanced visible-light-driven photocatalysis [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(11): 5558-5567.
- [88] DU H, LIU Y N, SHEN C C, *et al.* Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production [J]. *Chin. J. Catal.*, 2017, 38(8): 1295-1306.
- [89] WANG X W, LIU G, LU G Q, *et al.* Stable photocatalytic hydrogen evolution from water over ZnO-CdS core-shell nanorods [J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, 35(15): 8199-8205.
- [90] REN H J, YE K, CHEN H Y, *et al.* ZnO@ZnS core-shell nanorods with homologous heterogeneous interface to enhance photocatalytic hydrogen production [J]. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, 652: 129844.
- [91] KIM J H, MIRZAEI A, KIM H W, *et al.* Variation of shell thickness in ZnO-SnO_2 core-shell nanowires for optimizing sensing behaviors to CO , C_6H_6 , and C_7H_8 gases [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2020, 302: 127150.
- [92] HUANG B Y, ZHANG Z X, ZHAO C H, *et al.* Enhanced gas-sensing performance of $\text{ZnO@In}_2\text{O}_3$ core@shell nanofibers prepared by coaxial electrospinning [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 255: 2248-2257.
- [93] XU Y S, ZHENG L L, YANG C, *et al.* Chemiresistive sensors based on core-shell ZnO@TiO_2 nanorods designed by atomic layer deposition for *n*-butanol detection [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2020, 310: 127846.
- [94] PARK S, PARK S, LEE S, *et al.* Hydrogen sensing properties of multiple networked $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ core-shell nanorod sensors [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2014, 202: 840-845.
- [95] CHOI S W, KATOCH A, SUN G J, *et al.* Dual functional sensing mechanism in $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ core-shell nanowires [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(11): 8281-8287.
- [96] YANG J H, YUAN K P, ZHU L Y, *et al.* Facile synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ core-shell nanowires for enhanced H_2S sensing [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2020, 307: 127617.
- [97] YIN B, ZHANG H Q, QIU Y, *et al.* Piezo-phototronic effect enhanced pressure sensor based on ZnO/NiO core/shell nanorods array [J]. *Nano Energy*, 2016, 21: 106-114.
- [98] TERESHCHENKO A, BECHELANY M, VITER R, *et al.* Optical biosensors based on ZnO nanostructures: advantages

and perspectives. A review [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, 229: 664-677.

- [99] ZHAO J W, WU L Z, ZHI J F. Fabrication of micropatterned ZnO/SiO₂ core/shell nanorod arrays on a nanocrystalline diamond film and their application to DNA hybridization detection [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(21): 2459-2465.



王潇璇(1992-),女,河南三门峡人,博士,助理研究员,2023年于东南大学获得博士学位,主要从事宽禁带半导体微纳材料精准制备与光电功能器件的相关研究。

E-mail: wxxeu@seu.edu.cn



徐春祥(1965-),男,江苏兴化人,博士,教授,1997年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事新型微纳光电器件与超快光谱探测成像技术的相关研究。

E-mail: xcxeu@seu.edu.cn