

## 前沿领域综述

## 一维氧化锌纳米结构生长及器件制备研究进展\*

秦杰明<sup>1)2)†</sup> 田立飞<sup>1)</sup> 赵东旭<sup>3)</sup> 蒋大勇<sup>1)</sup> 曹建明<sup>1)</sup> 丁梦<sup>3)</sup> 郭振<sup>3)</sup>

1)(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

2)(内蒙古民族大学物理学院, 通辽 028000)

3)(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室, 长春 130033)

(2011年1月9日收到; 2011年2月14日收到修改稿)

介绍了一维氧化锌(ZnO)纳米结构的形态(纳米线和纳米带等)及其特点, 阐述了该结构生长及器件制备的方法, 例如水热法和化学气相沉积法等. 概述了该结构在发光二极管和纳米发电机等方面的应用进展. 最后, 对一维ZnO纳米结构的未来发展趋势进行了展望, 并在新方法和新工艺等方面提出了一些建议.

**关键词:** ZnO, 一维纳米结构, 制备方法, 光电子器件

**PACS:** 73.40.Lq, 78.55.Et, 78.67.Uh, 81.07.Gf

## 1. 引言

随着各种科学技术的飞速发展, 纳米科技应运而生. 1990年7月, 在美国举办了第一届国际纳米科学技术会议, 将纳米材料科学作为材料科学的一个新分支. 这标志着纳米科技正式诞生.

纳米材料是纳米科技发展的基础. 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或以它们为基本单元而构成的材料. 纳米材料是一种超细材料, 其微粒尺寸一般介于1—100 nm之间. 根据维度, 可以将纳米材料的基本单元分成零维纳米材料、一维纳米材料和二维纳米材料三种. 零维纳米材料通常是指纳米颗粒和纳米粉体材料, 例如ZnO纳米晶<sup>[1-4]</sup>具有普通晶体所不具备的特殊性能, 在同一纳米晶中电子和空穴的数量是有限的, 从而引起各种在普通晶体中所不会产生的光诱导现象. 一维纳米材料通常是指纳米线、纳米棒、纳米管和纳米带等; 二维纳米材料, 通常是指纳米薄膜和纳米多层膜等, 例如ZnO纳米薄膜<sup>[5-11]</sup>可以改善物质的表面性能、延长寿命, 在光电子领域可以用于功能涂层.

纳米材料由于尺度处于纳米量级而产生了许多块体材料所不具备的特性, 主要包括表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应三个方面. 表面效应是指纳米粒子的表面具有高的表面能, 使得纳米材料表面具有很高的化学活性; 量子尺寸效应是指当纳米粒子的尺寸下降到某一临界值时, 金属粒子费米面附近电子能级由准连续变为离散能级从而使能隙变宽的现象; 宏观量子隧道效应是指当微观粒子的总能量小于势垒高度时, 该粒子仍能穿越这一势垒.

ZnO属于II-IV族无机化合物, 是一种直接带隙的宽禁带半导体材料, 室温下的带隙为3.37 eV. ZnO的晶体结构类型为六方纤锌矿结构, 其激子束缚能较高(60 meV), 室温下比大多数半导体更稳定, 具有更优良的性能<sup>[12-21]</sup>.

纳米ZnO同时包含了二者的优点, 具有十分优异的光学、电学、光电和磁学等性能. 因此, 纳米ZnO在各个领域, 尤其是光电子领域, 具有巨大的应用潜力和广阔的应用前景. 它可以用于发光二极管(LED)<sup>[22-25]</sup>、激光二极管(LD)<sup>[26-29]</sup>、紫外探测器<sup>[30-33]</sup>、平板显示器<sup>[34, 35]</sup>、气敏传感器<sup>[36, 37]</sup>和太阳能电池<sup>[38, 39]</sup>等.

\* 内蒙古自然科学基金(批准号:2010MS0105)资助的课题.

† E-mail: qjmqh@sohu.com

## 2. 一维 ZnO 纳米结构形态及特点

一维 ZnO 纳米结构包括 ZnO 纳米线、纳米棒和纳米带等形态,它们具有一维纳米材料的表面效应等特性,以及 ZnO 的宽禁带(3.37 eV)、高激子束缚能(60 meV)等优点,从而在光电子领域展示了巨大的应用潜力.

一维 ZnO 纳米结构通常是指横向尺度被限制在纳米数量级而纵向没有限制的纳米材料. 一般地,随着尺寸的减小,一维 ZnO 纳米结构会表现出比块体材料更好的发光性能、导电性能和光电性能等. 例如,光致发光是指用光(通常紫外光)激发 ZnO 发光材料而引起的发光现象. 利用光致发光性能,可以将 ZnO 应用于发光二极管、紫外探测器以及荧光标记生物材料等. 电致发光又称场致发光,是指通过电场激发 ZnO 发光材料而引起的发光现象. 利用电致发光性能,可以将 ZnO 应用于照明光源和显示器等.

2001 年, Pan 等<sup>[40]</sup>将 ZnO 粉末放在氧化铝管中,在 1400 °C 保温 2 h,通过蒸发合成了结构均匀的

单晶 ZnO 纳米带(见图 1). ZnO 纳米带不同于纳米线,它具有很好的几何结构和结晶度,单个纳米带可以用于制备纳米尺度的传感器.

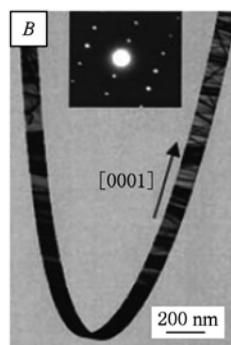


图 1 ZnO 纳米带的 TEM 图片

2003 年, Tian 等<sup>[41]</sup>以柠檬酸盐阴离子作为结构定向剂,在低温(60 和 95 °C)溶液中合成了复合的定向排列的 ZnO 纳米结构,并通过调节生长时间和柠檬酸钠的浓度控制了 ZnO 纳米列、纳米盘的定向生长,见图 2(a)和(b). 这种复合纳米结构在光催化分解有机化合物方面具有优势,在传感器和压电变频器方面具有很大的应用潜力.

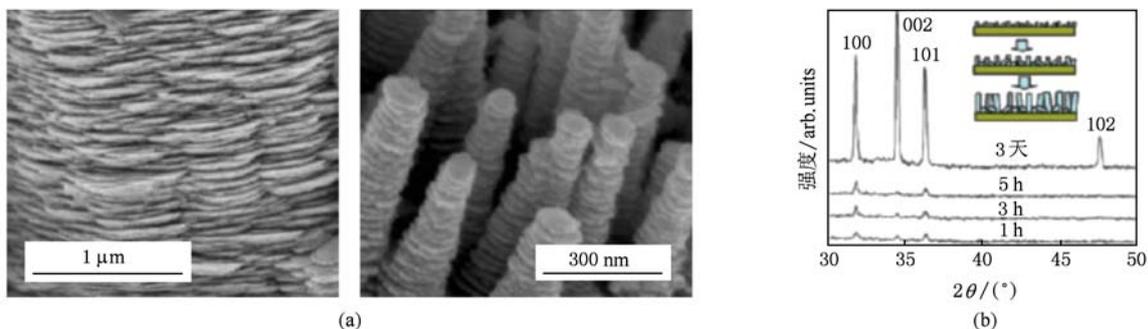


图 2 (a) ZnO 纳米列、纳米盘的 SEM 图片; (b) 不同生长时间的 XRD 图片(插图为生长示意图)

2004 年, Kong 等<sup>[42]</sup>在生长极性纳米带的过程中自发形成了完整的单晶的 ZnO 纳米环,如图 3 所示,环的厚度在纳米级、直径在微米级. 生长发生在管式炉中,将 ZnO 和少量氧化铜、碳酸锂粉末混合加热到 1400 °C,气压调节为  $10^{-3}$  torr ( $1 \text{ torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). 几分钟后通入 Ar 气作为载气,在 200 到 400 °C 温区的 Si 衬底上沉积得到了纳米带和纳米环. 自发成环过程可能是由于减小了极化电荷引起的能量和弹性形变而引起的. ZnO 纳米环具有压电性能,在纳米传感器和共振器方面有潜在的应用能力.

2005 年, Gao 等<sup>[43]</sup>通过气-固(VS)生长过程



图 3 ZnO 纳米环的 SEM 图片

获得了由超晶格纳米带构成的 ZnO 螺旋结构. 采

用 ZnO 粉在高温管式炉中 800 °C 保温 20 min, 1400 °C 保温 2 h, Ar 气流速度保持在 50 sccm (标准  $\text{cm}^3/\text{min}$ ), 制得的纳米 ZnO 螺旋结构沉积于 700 到 800 °C 温区的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上, 见图 4. 该纳米结构在机电耦合传感器和共振器等方面有潜在的应用能力.

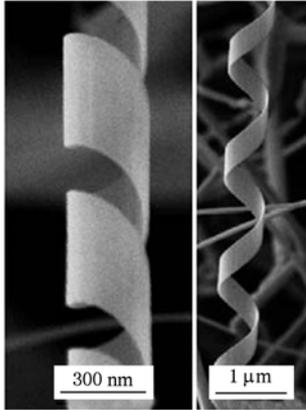


图 4 纳米 ZnO 螺旋结构的 SEM 图片

### 3. 一维 ZnO 纳米结构生长及器件制备

一维 ZnO 纳米结构生长及器件制备的方法有

水热法、电化学沉积法和化学气相沉积法等. 不同的方法有着不同的优势, 所制备的样品在同种性能方面也有所差异. 每一种方法有一定的适用范围.

#### 3.1. 水热法

水热法是指在密闭的压力容器中, 以水或其他液体作为反应介质, 在高温高压的条件下进行反应从而合成物质的一种方法. 水热法又称热液法, 属于液相化学法. 水热法合成的主要装置为高压釜.

水热法的优点包括合成的晶体纯度高、分散性好、内部缺陷较少和热应力较小等. 影响水热合成的因素有反应温度、反应时间、反应物浓度和 pH 值等.

2006 年, Sun 等<sup>[44]</sup>采用低温水溶液法在 p-Si 衬底上生长了 n-ZnO 纳米棒 (图 5(a)), 制得了异质结发光二极管 (图 5(b)), 测试表明 ZnO 纳米棒结晶良好且偏好沿 *c* 轴定向生长. 在正偏压下测定了电致发光光谱 (图 5(c)), 光谱显示出窄的紫外发射峰 (387 nm) 和宽的发射带 (535 nm), 且随着正偏压的增大, 紫外光的强度增大得比绿光更快. 其中, 紫外尖峰与激子发光有关, 而绿色宽带与氧空位的缺陷发光有关.

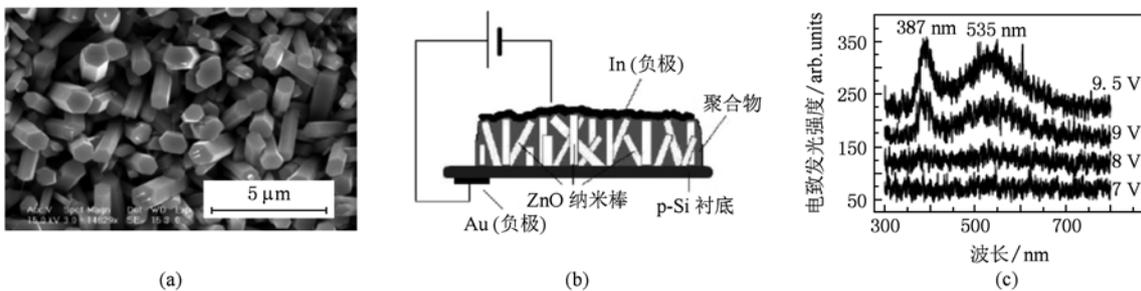


图 5 (a) n-ZnO 纳米棒 SEM 图片; (b) n-ZnO/p-Si 异质结示意图; (c) 异质结在不同正偏压下的电致发光光谱

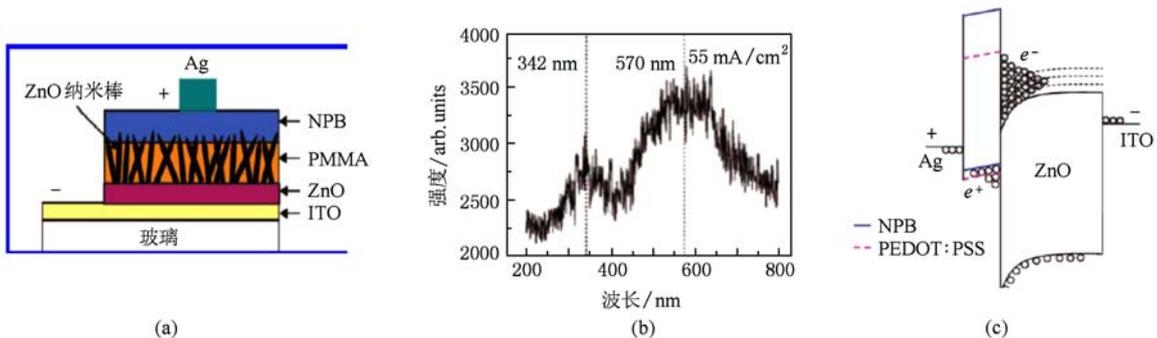


图 6 (a) ZnO 纳米棒/有机物异质结 LED; (b) LED 的电致发光光谱 (电流密度  $55 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ); (c) LED 在正偏压下的能带图

2008年, Sun等<sup>[45]</sup>采用水热法制备了结构为n型ZnO纳米棒/空穴传输有机物的异质结发光二极管(图6(a)). 首先, 采用超声喷雾热解法在ITO(氧化铟锡)衬底上涂了一层约50 nm的ZnO纳米颗粒, 以促进成核. 然后, 将ITO衬底竖直放入盛有氨水和醋酸锌溶液的反应釜中, 在95℃保温3 h. 再制成发光二极管, 图6(a)中PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)的作用是使ZnO纳米棒和空穴传输层NPB的接触界面光滑.

测试了其电致发光性能. 除了一个570 nm的可见发光峰外, 还出现了一个不同于其他报道的电

致发光光谱谱峰, 位于342 nm紫外光处(图6(b)). 相对于ZnO的带隙(3.37 eV), 激子发光发生了约40 nm的蓝移, 这一发光可能源于ZnO/NPB界面的电子积累(图6(c)).

2009年, Yang等<sup>[46]</sup>采用水热法在涂有ZnO籽晶层的ITO衬底上合成了掺氮的ZnO纳米线阵列(图7(a)), 然后在氨中530℃退火得到ZnO:N纳米线, 掺氮量最高可达4%(图7(b)). 采用ZnO:N纳米线作为PEC(光电化学)元件的电极, 在+0.5 V(相对于Ag/AgCl)的电势下测得的光氢转换效率提高到0.15%(图7(c)). PEC元件可以应用于分解水产生H<sub>2</sub>.

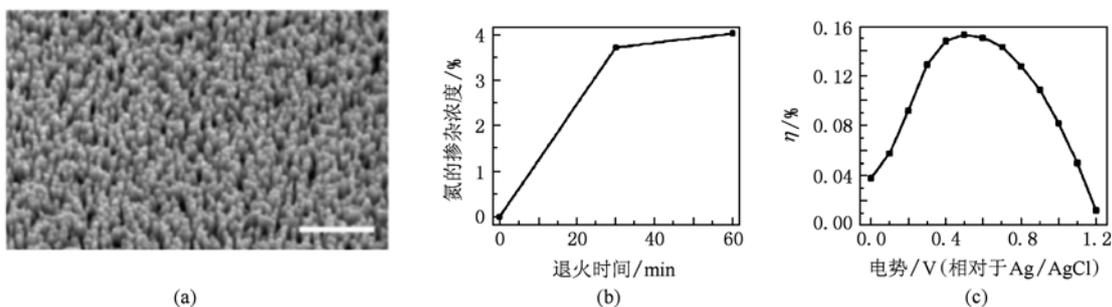


图7 (a) ZnO:N 纳米线 SEM 图片(标尺 2 μm.); (b) 氮的掺杂浓度-退火时间曲线; (c) 光氢转换效率-电势曲线

最近, Wei等<sup>[47]</sup>采用激光干涉光刻(LIL)和低温水热法相结合的技术制备了垂直定向生长的有序的ZnO纳米线(图8(a)和(b)). 采用266 nm激光和负性光刻胶SU-8, 刻出不同孔径的图案, 从

而制备了不同直径的ZnO纳米线(图9). 这是一种制备高度有序的一维纳米材料的新技术, 其综合优势在于, 通过激光干涉光刻控制生长位置、尺度和方向, 通过水热法控制生长的形貌.

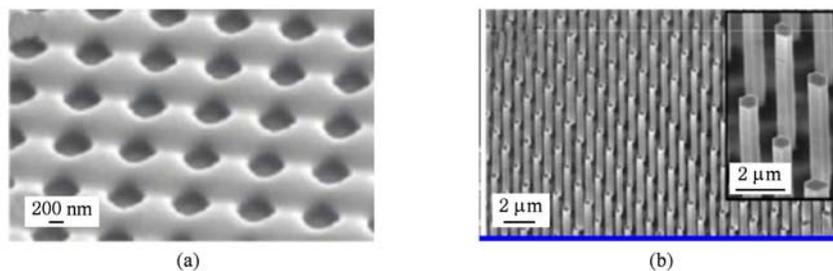


图8 (a) 光刻胶的45°角 SEM 图片; (b) 垂直定向生长于 GaN 衬底上的 ZnO 纳米线 SEM 图片

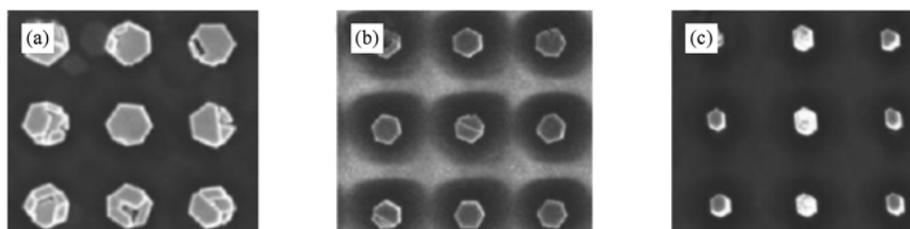


图9 生长于涂有不同孔径光刻胶的 Si 衬底上的 ZnO 纳米线图案的 SEM 图片

### 3.2. 电化学沉积法

电化学沉积法是指阴阳离子通过电解质溶液中

的移动, 在电极处发生反应形成单质或化合物的电化学过程. 电沉积得到的物质的质量、形貌的影响因素有电解液浓度、温度和 pH 值等. 电沉积方法操作简

单、成本低、反应温度低,所以适合大规模生产.

2006年, Mora-Seró 等<sup>[48]</sup>采用电沉积方法制备了 ZnO 纳米线(图 10), 并通过电化学阻抗谱测定了其载流子密度, 获得的样品具有较高的施主密度

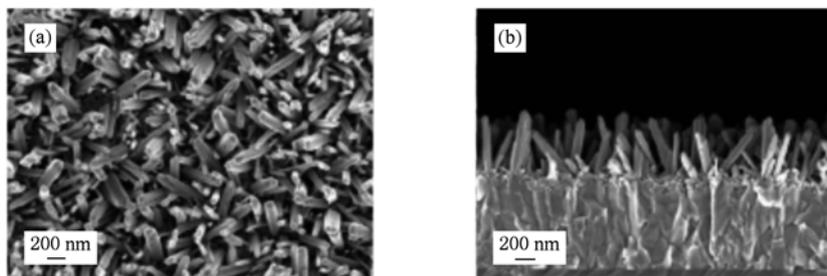


图 10 ZnO 纳米线的 SEM 俯视图和断面图

2008年, Elias 等<sup>[49]</sup>采用电化学沉积法制备了 ZnO 纳米线, 并研究了阴离子的种类对 ZnO 纳米线阵列的影响. 所获得的纳米线直径范围为 65—110 nm, 长度范围 1.0—3.4 μm. 测试表明, 在氯化物溶液中制备的 ZnO 纳米线长径比最小, 在醋酸盐溶液中制备的 ZnO 纳米线长径比最大. 采用循环伏安法分析了 Zn<sup>2+</sup> 向阴极扩散的速率和 OH<sup>-</sup> 产生速率, 提出二者的比值是一个重要参数. OH<sup>-</sup> 产生速率之所以不同, 是因为不同的阴离子在 ZnO 表面的吸附作用不同.

$6.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 在 450 °C 空气中退火 1 h 后施主密度急剧降低了两个数量级. 结果表明一维 ZnO 纳米线表面活性高, 是一种构造功能化纳米器件的有潜力的结构.

同年, Ramirez 等<sup>[50]</sup>采用电化学沉积法在纳米级多孔氧化铝模板(AAM, 阳极氧化铝膜, 见图 11 (a))中生长出了 ZnO 纳米线(见图 11(b)). 生长时采用 0.1 mol/L Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 0.1 mol/L LiClO<sub>4</sub> 溶液, 温度为 70 °C, 鼓入 O<sub>2</sub> 至饱和. 沉积电势为 -1.0 V, 测定了电流密度-时间(J-t)曲线(见图 11(c)). 还以 Zn 纳米线的生长作对比, 证明得到的是半导体 ZnO 纳米线, 它具有不同于金属的一些特性, 在电化学沉积中发生的反应不同于 Zn. 通过 XRD 证明制得的 ZnO 是多晶结构.

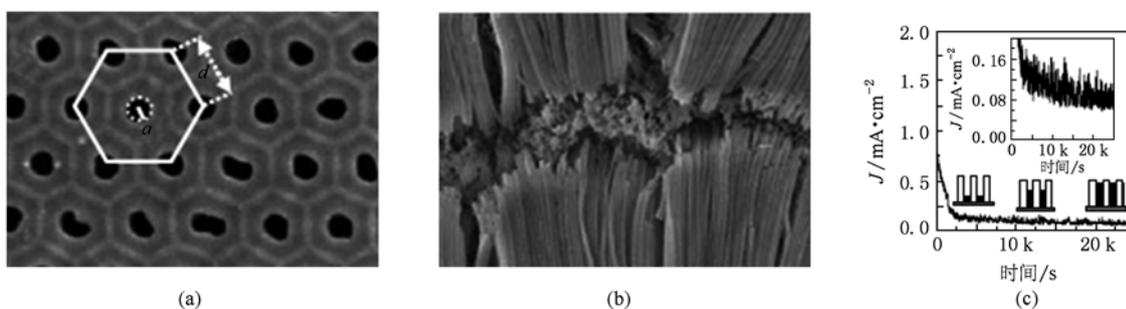


图 11 (a) AAM 模板的 SEM 图片; (b) ZnO 纳米线的 SEM 图片; (c) J-t 曲线和 ZnO 生长示意图

### 3.3. 化学气相沉积法

化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)是指反应物在一定温度下以气态形式参与化学反应形成固态物质, 并沉积于固态衬底表面的方法. 例如, 通过控制反应温度和反应时间可以控制纳米线生成物的结晶质量和密度分布等. 化学气相沉积法所获得的固态物质均匀性好, 成分可控, 容易实现高质量和大规模生产.

2001年, Huang 等<sup>[51]</sup>通过气相沉积法在蓝宝石衬底上制备了定向生长的 ZnO 纳米线(图 12(a)), 并用 Au 作为 ZnO 生长的催化剂自然地形成了长度约 10 μm 的激光谐振腔(图 12(b)). 在 He-Cd 激光器(325 nm)激发下, 观察到了约 377 nm 的近带边发光峰. 采用 266 nm 的激光器泵浦, 在室温下产生了 385 nm 左右的激光发射峰(图 12(c)), 产生激光的阈值功率为 40 kW/cm<sup>2</sup>. 生长过程中, Au 起到了定向作用.

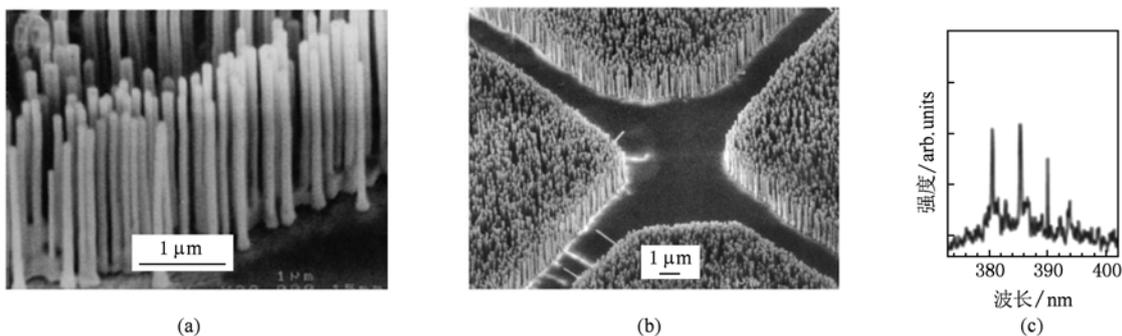


图 12 (a) ZnO 纳米线的 SEM 图片; (b) 激光谐振腔 SEM 图片; (c) 激光

2003 年, Gao 等<sup>[52]</sup>用 Sn 作为催化剂, 用气相沉积法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上制备了垂直定向的 ZnO 纳米棒 (图 13(a)). 主要的生长机理是气-液-固 (VLS) 机理 (图 13(b)), 即 Zn 蒸气被氧化后沉积于衬底上, 由液相的 Sn 引导其定向生长.

最近, 我们课题组<sup>[53]</sup>采用气相沉积法在 p-Si (100) 衬底上制备了 ZnO 纳米线阵列. 在向 ZnO 纳米线滴上或浸入去离子水之前, 纳米线垂直排列,

几乎不聚集在一起 (图 14(a)); 而在经去离子水处理并置于空气中干燥之后, ZnO 纳米线顶端弯曲并聚在一起 (图 14(b)). 在表面张力的作用下, 相邻纳米线发生弯曲, 粘附在一起. ZnO 纳米线的弯曲变形很大程度上依赖于长径比. 聚在一起的纳米线在放置长达两个月的时间或者在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  退火 1 h 之后, 形貌并无明显变化, 其原因是 ZnO 纳米线的固体结合能足够克服弹性恢复力.

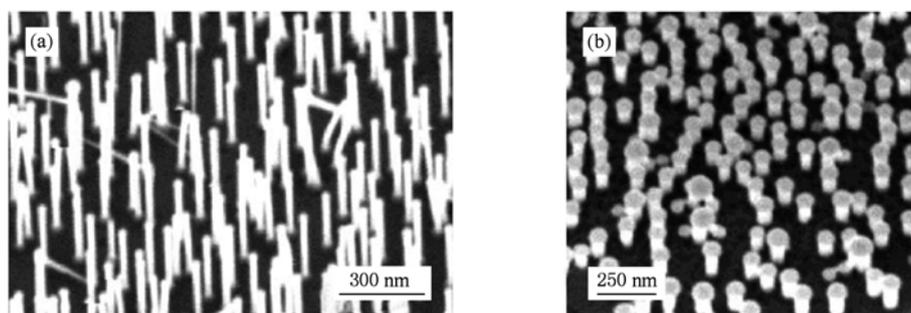


图 13 (a) 定向生长的 ZnO 纳米棒 SEM 图片; (b) 反映 VLS 生长机理的 SEM 图片

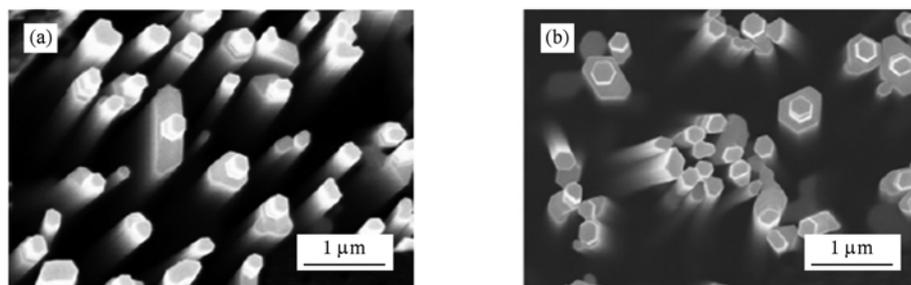


图 14 (a) 去离子水处理前的 ZnO 纳米线; (b) 去离子水处理后的 ZnO 纳米线

另外, 一维 ZnO 纳米结构的生长方法还有金属有机气相沉积法<sup>[54]</sup>和溶胶凝胶法<sup>[55, 56]</sup>等.

#### 4. 一维 ZnO 纳米结构的应用

一维 ZnO 纳米结构具有优异的光学、电学和光

电等性能, 应用的领域十分广泛, 主要有发光二极管、激光产生、纳米发电机和紫外探测器等.

##### 4.1. 发光二极管

发光二极管 (light-emitting diode, LED) 是指在电流注入时, 电子与空穴经过 p-n 结等结构面而复

合发光的一种半导体二极管. 发光二极管可以将电能转化成光能. 发光二极管通常由一个 p-n 结组成, 具有单向导电性, 加上正向偏压时发光. 半导体材料不同, 电子和空穴所处的能级不同, 复合时释放出的能量不同, 发出的光的波长就不同. 发光二极管所发出的光有红、绿或黄等颜色, 目前的发展方向是短波长, 如蓝光、紫外光等.

发光二极管可以应用于固态照明光源(如白光 LED)、紫外发射器和平板显示器等. 它使用低压电源, 能量消耗比白炽灯和荧光灯低, 发光效率高, 寿命长, 并且对环境无污染, 适用于家庭和公共场所等.

2006 年, Jeong 等<sup>[57]</sup> 在 n-ZnO 多晶薄膜和掺杂镁的 p-GaN 之间嵌入了 ZnO 纳米线阵列, 制成了异质结发光二极管(图 15(a)), 在正偏压下观察到了波长在 386 nm 处的电致发光光谱峰(图 15(b)), 位于紫外到紫色区. 发光二极管在 H<sub>2</sub> 气氛下进行热处理, 使 ZnO 表面的氧解吸, 提高了电子注入速率, 从而提高了发光效率.

同年, Chang 等<sup>[58]</sup> 用 ZnO 纳米线和空穴导电聚合物制成了 p-n 结(图 16(a)), 观察到了大约在 383 nm 处的电致发光光谱峰, 测得的紫外发光阈值偏压小于 3 V(图 16(b)), 在 3 V 时穿过聚合物层的电流密度为 6.08 A/cm<sup>2</sup>.

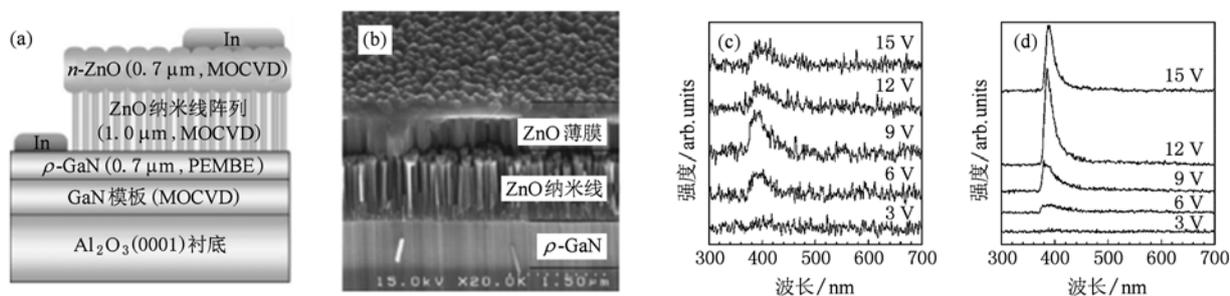


图 15 (a), (b) n-ZnO 薄膜/ZnO 纳米线阵列/p-GaN 异质结 LED 示意图和断面图; (c), (d) H<sub>2</sub> 处理前后 LED 的 EL 光谱



图 16 (a) ZnO 纳米线/聚合物 p-n 结示意图; (b) p-n 结的 I-V 曲线

2009 年, 我们课题组<sup>[59]</sup> 采用水热法制备了掺杂磷(P)的 ZnO 纳米棒及其 p-n 结发光二极管. 先采用磁控溅射法在 n-Si(100) 衬底上生长 ZnO 籽晶层. 然后放入盛有醋酸锌、六次亚甲基四胺和磷酸二氢铵的混合溶液的反应釜中, 在 100 °C 保温 24 h. 再在 800 °C 退火 1 h, 得到了 ZnO:P 纳米棒(图 17(a)).

纳米棒的 PL 光谱(图 17(b))中, 未掺杂 P 的 ZnO 纳米棒具有较强的 378 nm 处的紫外发射峰, 对应于近带边激子发光; 而掺 P 的 ZnO 纳米棒具有很

弱的 382 nm 处的紫外峰, 退火后紫外峰红移到 388 nm 并产生了较强的可见发射峰. 随后制备了 p-n 结 LED(图 18(a)) 并测定了其电致发光光谱(图 18(b)), 光谱图具有位于紫外到蓝光区的 415 nm 的发射峰和较宽的 450 到 650 nm 的可见发射带, 分别对应于施主-受主复合和缺陷相关的辐射复合发光.

最近, 我们课题组<sup>[60]</sup> 又制备了 n-ZnO 纳米线/i-聚合物/p-GaN 异质结 LED, 在很低的电流(25 μA) 下, 获得了 400 nm 的电致发光光谱峰, 位于紫外到蓝光区, 以及很弱的缺陷发光.

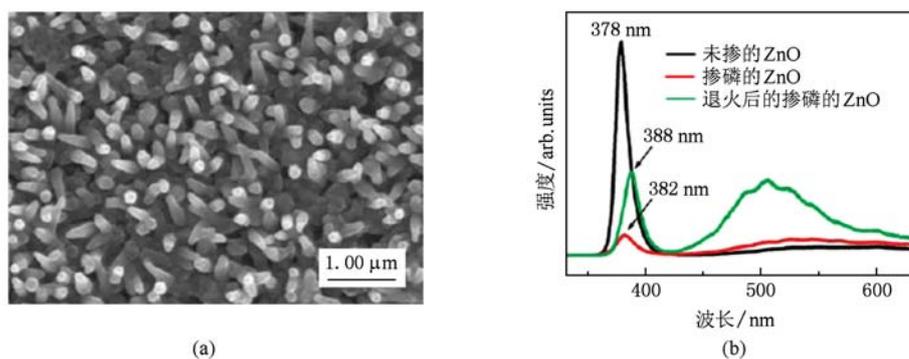


图 17 (a) ZnO:P 纳米棒的 SEM 图; (b) 纳米棒的 PL 光谱

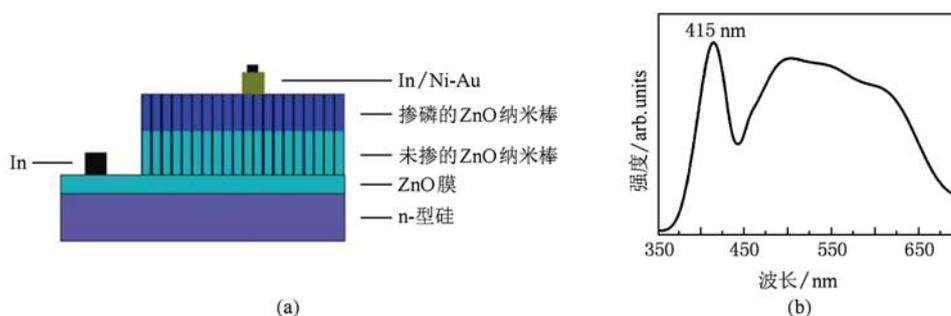


图 18 (a) p-n 结 LED 的示意图; (b) p-n 结 LED 的 EL 光谱

### 4.2. 激光产生的应用

激光可以由一维 ZnO 纳米结构及其器件来产生,例如激光二极管. 激光二极管 (laser diode, LD) 是指在电流注入激励下,在半导体 p-n 结等平面区产生受激发射产生激光的一种半导体二极管. 激光二极管具有体积小、效率高、寿命长等优点,广泛应用于光电开关、激光打印机、计算机的光盘驱动器、条形码扫描仪、激光医疗、激光加工和激光武器等.

2003 年, Liu 等<sup>[61]</sup> 采用气相沉积法在 AAO (阳极氧化铝) 模板上制备了 ZnO 纳米线并研究了其光致发光性能,在室温下 355 nm 波长的紫外光激发下产生了波长在大约位于 384 nm 的对应于近带边发光 (3.24 eV) 的谱峰 (图 19). 从图中可以看出,激发阈值为 100 kW/cm<sup>2</sup>.

2008 年, Zimmerler 等<sup>[62]</sup> 采用气相输运法在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上合成了 ZnO 纳米线,并研究了其激光性能. 发现当抽运功率超过阈值时,光学功率从超线性模式变成线性模式,激光振荡阈值很强烈地依赖于纳米线的直径 (图 20),在直径小于 150 nm 时观察

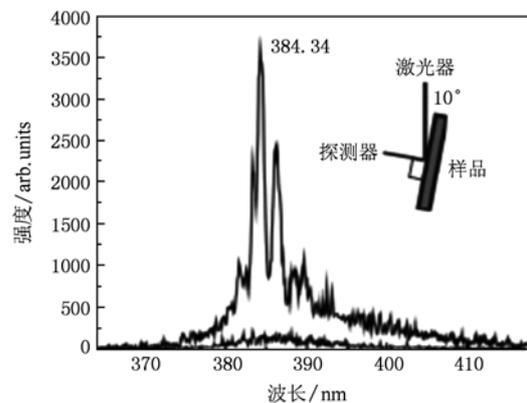


图 19 ZnO 纳米线的室温 PL 光谱,激发功率分别为 50 和 100 kW/cm<sup>2</sup>

不到激光振荡.

### 4.3. 纳米发电机

纳米发电机是一种将纳米结构的机械能转换成电能的一种新型器件.

2006 年, Wang 等<sup>[63]</sup> 使用 Au 作为催化剂在蓝宝石衬底上生长了定向排列的 ZnO 纳米线 (图

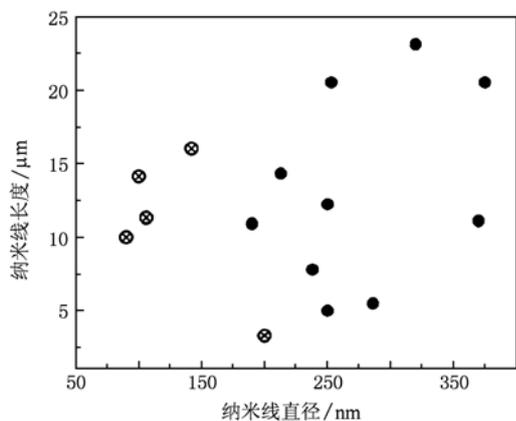


图 20 激光产生与 ZnO 纳米线直径和长度的关系(叉圈和实点分别表示不产生和产生激光)

21), 并通过其压电性质将纳米线的机械能转变成了电能. 采用原子力显微镜(AFM)尖端与 ZnO 纳米线接触,从而产生了电流.

2007 年, Wang 等<sup>[64]</sup> 在 GaN 和蓝宝石衬底上分别生长了 ZnO 纳米线(直径约 40 nm, 高度约 1.0 μm), 并将涂有 Pt(厚 200 nm) 的锯齿形 Si(001) 电极覆盖在纳米线上, 制成了能输出直流的纳米发电机(图 22). 通过超声波作用于电极, 电极上下移动使 ZnO 纳米线弯曲或产生振动, 从而将机械能转变为电能. 这充分应用了一维 ZnO 纳米结构的压电性能, 为纳米压电器件的制备和发展奠定了基础.

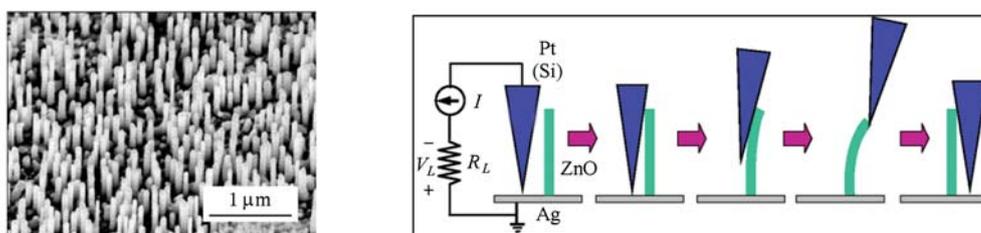


图 21 ZnO 纳米线的 SEM 图片和 AFM 与 ZnO 纳米线接触示意图

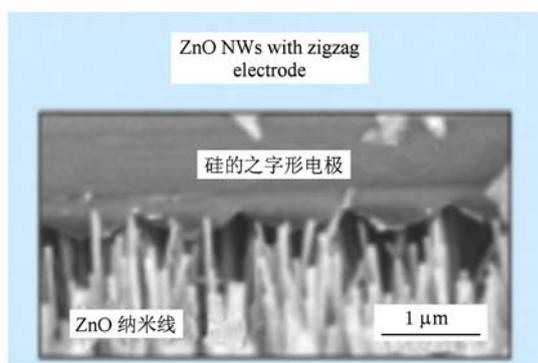


图 22 ZnO 纳米发电器器件的 SEM 图片

2007 年, Ghosh 等<sup>[65]</sup> 利用低温热液法制备了 ZnO 纳米线(图 23) 及其与 p-Si 构成的异质结, 并测定了光致发光光谱, 谱峰对应的波长分别为 387 和 427 nm. 采用扫描隧道显微镜 (STM) 测试了 ZnO 纳米线/p-Si 异质结结构的电流电压 ( $I-V$ ) 曲线(图 24), 发现该异质结具有紫外光响应特性, 较快的上升时间和衰减时间分别为 360 和 280 ms.

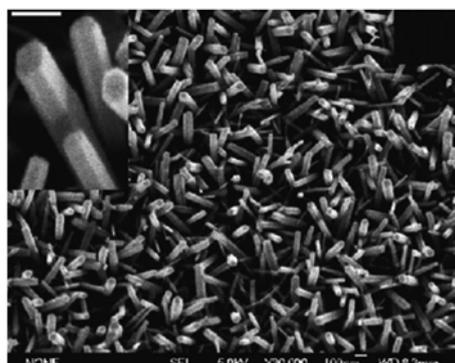


图 23 ZnO 纳米线的 SEM 图

#### 4.4. 其他应用

一维 ZnO 纳米结构还可以用于制备紫外探测器和气敏传感器等.

紫外探测器大多是光子型探测器, 是利用入射光子流与材料的电子发生相互作用来探测入射光的波段的一种器件. 光子效应反映电子能态改变的大小, 据此测定被吸收光子的数量, 从而探测紫外光.

气敏传感器是指通过具有气敏特性的材料来检测某种气体的一类传感器. 半导体材料是半导体

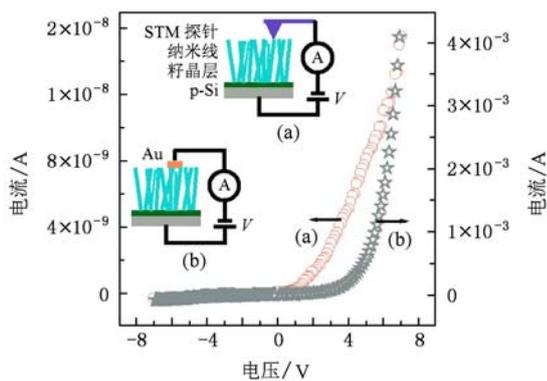


图 24 ZnO 纳米线/p-Si 异质结的 I-V 曲线 (a) 使用 STM 探针; 线(b) 使用 Au 电极

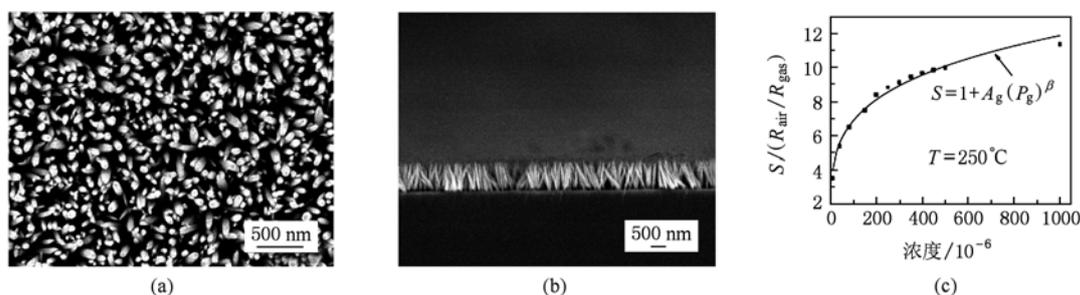


图 25 (a) ZnO 纳米棒 SEM 的俯视图; (b) 断面图; (c) 250 °C 气敏传感器对不同 H<sub>2</sub> 的灵敏度

## 5. 总结和展望

本文对一维 ZnO 纳米结构形态、结构生长和器件制备及应用等方面进行了概述。

以下是对一维 ZnO 纳米结构生长及器件制备等方面的建议, 希望对未来的发展有所启发和帮助。

### 1. 寻找新方法

本文中涉及的方法有物理法(光刻法、模板法等)和化学法(水热法、电化学沉积法、化学气相沉积法等)。在一维 ZnO 纳米结构制备过程中, 物理法大多用于控制生长位置, 化学法大多用于生长过程。将两种方法进行有效的组合, 是产生新方法的途径之一。

此外, 对某一种方法进行改进, 也可能取得不错的结果。例如, 在进行化学气相沉积之前, 可以在衬底上预先制备籽晶层或金属催化剂(Pt, Au 等), 用于控制一维 ZnO 纳米结构的生长位置和取向等, 从而获得所需的结构和形貌。进一步讲, 这一方法也可和光刻等方法相结合, 进而获得所需的图案和性能。

气敏传感器的重要组成部分, 可以将气体种类和浓度转变成电信号, 从而检测和监控气体的存在情况。气敏传感器通常用于检测无色无味的有毒气体, 例如甲烷(CH<sub>4</sub>) 和一氧化碳(CO) 等, 还可以检测人体呼气中的酒精浓度等。

2006 年, Wang 等<sup>[66]</sup> 利用水热法合成了沿 c 轴垂直定向的 ZnO 纳米棒阵列(图 25 (a) 和 (b)), 直径范围 30—100 nm, 长度有几百 nm。由 ZnO 纳米棒阵列制得的气敏传感器从室温到 250 °C 对 H<sub>2</sub> 具有高的灵敏度, 在 250 °C 时灵敏度最高, 检测限是 20 ppm(图 25 (c))。另外, 该 ZnO 气敏传感器对 NH<sub>3</sub> 和 CO 也表现出良好的敏感特性。

总之, 找到一种新方法主要是为了实现对一维 ZnO 纳米结构尺寸和形貌的控制, 以期获得新的性能。

### 2. 改善制备工艺条件

每种方法有其与众不同的某些制备条件, 所以改善这些关键条件有利于更好地实现实验设计目标。

例如, 基于 VLS 机理生长的化学气相沉积法中, 可以通过不同温度、载气流量和生长时间的调节, 来控制和优化一维 ZnO 纳米结构生长的尺寸、形貌和结晶质量等。通过调节金属催化剂的厚度和密度可以控制纳米结构的尺寸和密度等。在水热法中, 不同的原料(醋酸锌、硝酸锌等)及其浓度、反应温度和反应时间等都会对一维 ZnO 纳米结构的尺寸和性能产生影响。

由此可见, 一维 ZnO 纳米结构的可控生长, 是从实验室迈向产业化的重要一步。改善一维 ZnO 纳米结构的生长工艺条件, 以期实现可控生长并优化所需的性能。

### 3. 提高器件的应用性能

一维 ZnO 纳米结构可以用于制备的器件有

LED, LD 和纳米发电机等. 性能涉及光学和电学等, 提高某一器件的原有性能是实现产业化的基础之一.

例如, 在利用水热法制备 LED 的 p 型 ZnO 中, 可以通过调节磁控溅射籽晶层时的 Ar/O<sub>2</sub> 比值和水热之后的退火气氛来提高 p 型 ZnO 的结晶质量和稳定性. 不论同质结还是异质结 LED, 其应用发展趋势主要是减小开启电压、实现纯度高的电致紫外发光, 从而满足节能和大规模生产的需要.

纳米发电机发展的主要瓶颈是输出功率和输出电压低, 目前只可能在尖端领域有其用武之地, 距离民用产业化还有很长的一段路程要走.

总之, 在提高了某一器件的原有性能后, 可以拓宽其应用领域, 寻求新的应用价值, 例如磁学性能等. 随着纳米科技的发展, 我们对一维 ZnO 纳米结构的未来充满期望, 希望在新方法、新工艺和新性能方面有所突破, 最终实现产业化, 造福于自然和社会.

- [1] Kurbanov S S, Panin G N, Kim T W, Kang T W 2009 *Journal of Luminescence* **129** 1099
- [2] Yan C M, Chen Z, Zhao X P 2006 *Solid State Communications* **140** 18
- [3] Stouwdam J W, Janssen R A J 2008 *Journal of Materials Chemistry* **18** 1889
- [4] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J 2004 *Advanced Materials* **16** 1009
- [5] Wei Z P, Lu Y M, Shen D Z, Zhang Z Z, Yao B, Li B H, Zhang J Y, Zhao D X, Fan X W, Tang Z K 2007 *Applied Physics Letters* **90** 042113
- [6] Yu Q X, Xu B, Wu Q H, Liao Y, Wang G Z, Fang R C, Lee H Y, Lee C T 2003 *Applied Physics Letters* **83** 4713
- [7] Chen P L, Ma X Y, Yang D R 2007 *Journal of Applied Physics* **101** 053103-1
- [8] Du G T, Liu W F, Bian J M, Hu L Z, Liang H W, Wang X S, Liu A M, Yang T P 2006 *Applied Physics Letters* **89** 052103
- [9] Sun J C, Zhao J Z, Liang H W, Bian J M, Hu L Z, Zhang H Q, Liang X P, Liu W F, Du G T 2007 *Applied Physics Letters* **90** 121128
- [10] Tüzemen S, Xiong G, Wilkinson J, Mischuck B, Ucer K B, Williams R T 2001 *Physica B-Condensed Matter* **308** 1197
- [11] Dong J W, Osinsky A, Hertog B, Dabiran A M, Chow P P, Heo Y W, Norton D P, Pearson S J 2005 *Journal of Electronic Materials* **34** 416
- [12] Park W I, Yi G C 2004 *Advanced Materials* **16** 87
- [13] Alivov Y I, Van Nostrand J E, Look D C, Chukichev M V, Ataev B M 2003 *Applied Physics Letters* **83** 2943
- [14] Tsukazaki A, Kubota M, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani K, Ohno H, Chichibu S F, Kawasaki M 2005 *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters* **44** L643
- [15] Könenkamp R, Word R C, Schlegel C 2004 *Applied Physics Letters* **85** 6004
- [16] Lim J H, Kang C K, Kim K K, Park I K, Hwang D K, Park S J 2006 *Advanced Materials* **18** 2720
- [17] Könenkamp R, Word R C, Godinez M 2005 *Nano Letters* **5** 2005
- [18] Guo X L, Choi J H, Tabata H, Kawai T 2001 *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **40** L177
- [19] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, White H W, Kim B J, Park Y S, Youn C J 2006 *Applied Physics Letters* **88** 241108
- [20] Xu W Z, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhu L P, Zhao B H, Jiang L, Lu J G, He H P, Zhang S B 2006 *Applied Physics Letters* **88** 173506
- [21] Hwang D K, Kang S H, Lim J H, Yang E J, Oh J Y, Yang J H, Park S J 2005 *Applied Physics Letters* **86** 222101
- [22] Ohta H, Orita M, Hirano M, Hosono H 2001 *Journal of Applied Physics* **89** 5720
- [23] Jiao S J, Zhang Z Z, Lu Y M, Shen D Z, Yao B, Zhang J Y, Li B H, Zhao D X, Fan X W, Tang Z K 2006 *Applied Physics Letters* **88** 031911
- [24] Liu W, Gu S L, Ye J D, Zhu S M, Liu S M, Zhou X, Zhang R, Shi Y, Zheng Y D, Hang Y, Zhang C L 2006 *Applied Physics Letters* **88** 092101
- [25] Kim H, Horwitz J S, Kim W H, Mäkinen A J, Kafafi Z H, Chrisey D B 2002 *Thin Solid Films* **420** 539
- [26] Ma X Y, Chen P L, Li D S, Zhang Y Y, Yang D R 2007 *Applied Physics Letters* **91** 251109
- [27] Huang C H, McCaughan L 1996 *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2** 367
- [28] Chia CH, Makino T, Tamura K, Segawa Y, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinuma H. 2003 *Applied Physics Letters* **82** 1848
- [29] Huang CH, McCaughan L 1997 *Electronics Letters* **33** 1639
- [30] Liang S, Sheng H, Liu Y, Huo Z, Lu Y, Shen H 2001 *Journal of Crystal Growth* **225** 110
- [31] Soci C, Zhang A, Xiang B, Dayeh S A, Aplin D P R, Park J, Bao X Y, Lo Y H, Wang D 2007 *Nano Letters* **7** 1003
- [32] Liu Y, Gorla C R, Liang S, Emanetoglu N, Lu Y, Shen H, Wraback M 2009 *Journal of Electronic Materials* **29** 69
- [33] Yang W, Hullavarad S S, Nagaraj B, Takeuchi I, Sharma R P, Venkatesan T, Vispute R D, Shen H 2003 *Applied Physics Letters* **82** 3424
- [34] Lee C J, Lee T J, Lyu S C, Zhang Y, Ruh H, Lee H J 2002 *Applied Physics Letters* **81** 3648
- [35] Li S Y, Lin P, Lee C Y, Tseng T Y 2004 *Journal of Applied Physics* **95** 3711
- [36] Wan Q, Li Q H, Chen Y J, Wang T H, He X L, Li J P, Lin C L 2004 *Applied Physics Letters* **84** 3654

- [37] Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, Tian Z Z 2000 *Sensors and Actuators B-Chemical* **66** 277
- [38] Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L, Asher S, Hasoon F S, Keane J, Young D, Romero M, Metzger W, Noufi R, Ward J, Duda A 2003 *Progress in Photovoltaics* **11** 225
- [39] Rensmo H, Keis K, Lindström H, Södergren S, Solbrand A, Hagfeldt A, Lindquist S E, Wang L N, Muhammed M 1997 *Journal of Physical Chemistry B* **101** 2598
- [40] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [41] Tian Z R R, Voigt J A, Liu J, McKenzie B, McDermott M J, Rodriguez M A, Konishi H, Xu H F 2003 *Nature Materials* **2** 821
- [42] Kong X Y, Ding Y, Yang R, Wang Z L 2004 *Science* **303** 1348
- [43] Gao P X, Ding Y, Mai W J, Hughes W L, Lao C S, Wang Z L 2005 *Science* **309** 1700
- [44] Sun H, Zhang Q F, Wu J L 2006 *Nanotechnology* **17** 2271
- [45] Sun X W, Huang J Z, Wang J X, Xu Z 2008 *Nano Letters* **8** 1219
- [46] Yang X Y, Wolcott A, Wang G M, Sobo A, Fitzmorris R C, Qian F, Zhang J Z, Li Y 2009 *Nano Letters* **9** 2331
- [47] Wei Y G, Wu W Z, Guo R, Yuan D J, Das S M, Wang Z L 2010 *Nano Letters* **10** 3414
- [48] Mora-Seró I, Fabregat-Santiago F, Denier B, Bisquert J, Tena-Zaera R, Elias J, Lévy-Clément C 2006 *Applied Physics Letters* **89** 203117
- [49] Elias J, Tena-Zaera R, Lévy-Clément C 2008 *Journal of Physical Chemistry C* **112** 5736
- [50] Ramirez D, Pauporte T, Gomez H, Lincot D 2008 *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **205** 2371
- [51] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H Q, Wu Y Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P D 2001 *Science* **292** 189
- [52] Gao P X, Ding Y, Wang I L 2003 *Nano Letters* **3** 1315
- [53] Tang Y, Zhao D X, Chen J, Wanderka N, Shen D Z, Fang F, Guo Z, Zhang J Y, Wang X H 2010 *Materials Chemistry and Physics* **121** 541
- [54] Wang Z Q, Liu X D, Gong J F, Huang H B, Gu S L, Yang S G 2008 *Crystal Growth & Design* **8** 3911
- [55] Wu G S, Xie T, Yuan X Y, Li Y, Yang L, Xiao Y H, Zhang L D 2005 *Solid State Communications* **134** 485
- [56] Chen Y W, Liu Y C, Lu S X, Xu C S, Shao C L, Wang C, Zhang J Y, Lu Y M, Shen D Z, Fan X W 2005 *Journal of Chemical Physics* **123** 134701
- [57] Jeong M C, Oh B Y, Ham M H, Myoung J M 2006 *Applied Physics Letters* **88** 202105
- [58] Chang C Y, Tsao F C, Pan C J, Chi G C, Wang H T, Chen J J, Ren F, Norton D P, Pearton S J, Chen K H, Chen L C 2006 *Applied Physics Letters* **88** 173503
- [59] Fang X, Li J H, Zhao D X, Shen D Z, Li B H, Wang X H 2009 *Journal of Physical Chemistry C* **113** 21208
- [60] Guo Z, Zhang H, Zhao D X, Liu Y C, Yao B, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2010 *Applied Physics Letters* **97** 173508
- [61] Liu C H, Zapfen J A, Yao Y, Meng X M, Lee C S, Fan S S, Lifshitz Y, Lee S T 2003 *Advanced Materials* **15** 838
- [62] Zimmer M A, Bao J, Capasso F, Müller S, Ronning C 2008 *Applied Physics Letters* **93** 051101
- [63] Wang Z L, Song J H 2006 *Science* **312** 242
- [64] Wang X D, Song J H, Liu J, Wang Z L 2007 *Science* **316** 102
- [65] Ghosh R, Basak D 2007 *Applied Physics Letters* **90** 243106
- [66] Wang J X, Sun X W, Yang Y, Huang H, Lee Y C, Tan O K, Vayssieres L 2006 *Nanotechnology* **17** 4995

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

## Research progress in growth of one-dimensional ZnO nanostructures and preparing methods of related devices \*

Qin Jie-Ming<sup>1)2)†</sup> Tian Li-Fei<sup>1)3)</sup> Zhao Dong-Xu<sup>3)</sup> Jiang Da-Yong<sup>1)</sup>  
Cao Jian-Ming<sup>1)</sup> Ding Meng<sup>3)</sup> Guo Zhen<sup>3)</sup>

1) (Institute of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (College of Physics, Inner Mongolia University of the Nationalities, Tongliao 028000, China)

3) (Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(Received 9 January 2011; revised manuscript received 14 February 2011)

### Abstract

Morphologies of one-dimensional ZnO nanostructures (nanowires, nanobelts, *etc.*) and their characteristics are introduced. Methods of growing one-dimensional ZnO nanostructures and the relevant devices are demonstrated comprehensively, e. g. hydrothermal and chemical vapor deposition and so on. Progress in applications including light-emitting diodes and nanogenerators is provided. Finally, the future developing trend of one-dimensional ZnO nanostructures is presented and some novel means, techniques, *etc.* are also proposed.

**Keywords:** ZnO, one-dimensional nanostructures, preparing methods, optoelectronic devices

**PACS:** 73.40.Lq, 78.55.Et, 78.67.Uh, 81.07.Gf

---

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (Grant No. 2010MS0105).

† E-mail: qjmqh@sohu.com