

ZnO 纳米线的掺杂及特性研究进展

王 岩, 黄 英, 岳震南

(西北工业大学 理学院 应用化学系, 陕西西安 710129)

摘 要: ZnO 纳米线以其独特的磁性和光电性能在许多领域获得了广泛的应用。ZnO 纳米线的掺杂改性是充分发挥其形貌和功能特性的有效途径。阐述了掺杂 ZnO 纳米线常用的制备方法及其研究状况, 介绍了掺杂改性对 ZnO 纳米线的磁性能、气敏性和光学性能的影响。最后总结了目前掺杂改性研究中尚待解决的问题, 并对其发展趋势及前景进行了展望。

关键词: ZnO 纳米线; 制备方法; 性能; 掺杂; 改性

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2010)05-0001-06

Research Advance on Doping and Characteristics of ZnO Nanowires

WANG Yan, HUANG Ying, YUE Zhen-nan

Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China

Abstract: Because of their unique magnetic and opto-electronic properties, ZnO nanowires have found wide applications in many fields. Doping modification of ZnO nanowires is an effective approach to play a role in morphology and functional characteristics. Research development and preparation methods of ZnO nanowires are reviewed in this paper. And characteristics research of the doped ZnO nanowires in magnetic performance, gas sensitivity and optical properties are described in detail. Finally, the development prospect and problems to be solved of doping are presented.

Key words: ZnO nanowires; preparation method; properties; doping; modification

1 引言

在各种一维纳米结构中, 具有六角纤锌矿结构的氧化锌 (ZnO) 材料引起人们格外关注。ZnO 是一种重要的宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37eV, 激子束缚能高达 60 meV, 具有优良的物理和化学性质。ZnO 不仅拥有其他材料难以比拟、丰富多样的优异性能, 同时纳米 ZnO 是迄今为止所发现的形貌、结构最丰富多样的纳米材料, 其典型的结构有: 纳米线、纳米棒、纳米管、粉体、纳米带、纳米锯、纳米螺旋、纳米环、纳米笼等。半导体一维纳米材料存在着显著的量子效应、尺寸效应、表面效应、特殊的电子传导效

应, 同时也是构建纳米器件及更复杂系统的基元, 因此它们的制备方法及其物理化学性质的研究引起了人们的广泛关注。通过近年来的深入研究, 科学工作者已经发现 ZnO 纳米线在催化、光电、磁性、敏感器件等方面具有许多特殊性能和新用途。但 ZnO 晶体很难达到完美的化学计量比, 天然存在着锌间隙和氧空位等缺陷。通过在 ZnO 纳米线中加入一些元素, 一方面可以改变 ZnO 一维纳米结构的形貌, 另一方面也可能实现对具有目的的掺杂, 从而改善其磁学、光学、敏感等性能, 使得它们在许多领域获得更广泛的应用, 故 ZnO 纳米线掺杂问题的研究既重要又有实际意义。

2 掺杂 ZnO 纳米线的制备方法

2.1 电化学沉积

电化学合成法是近年来广泛应用的一种纳米

收稿日期: 2009-12-05 修回日期: 2009-12-31

作者通信 (联系人: 黄英): E-mail: wangyan287580632@126.com

材料合成方法，它具有环保、反应条件温和、过程可控并易于自动化管理等优点。主要包括模板法和电解电镀法。

模板电化学合成纳米材料已较为完善，其操作过程大致为：首先制备具有纳米孔道的模板材料，接着在模板的一面蒸镀上一层金属膜(如 Au、Ag)作为阴极，然后把镀有金属的一面固定在导电基底上，另一面暴露于电解液中，在恒电位或恒电流状态下将金属或半导体沉积到模板的纳米孔道中，最后将模板溶解，得到纳米管或纳米线^[2]。兰州大学的 Wang 等人^[3]于室温下在多孔阳极氧化铝模板上通过一个电场辅助的电化学沉积法成功地合成了硫掺杂氧化锌纳米线。透射电镜观察表明纳米线的直径为 70 nm，长度达几十 μm 。并且通过 X 射线光电子能谱进一步揭示了硫掺杂到了氧化锌纳米线中。此外兰州大学的 Gao 等人^[4]用阳极氧化铝作为合成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ 纳米线的模板。透射电镜观察表明纳米线的直径约 100 nm、长径比达 40。X 射线衍射结果表明，该纳米线为纤锌矿结构。

2.2 热蒸发法

该方法可以对不同的材料进行热蒸发，采用不同的衬底来收集生成物，所以在制备纳米材料方面具有成本低、操作容易和重复性好等优点。近年来，纳米科学领域的研究者通过热蒸发法已经在不同的衬底上制备了多种一维 ZnO 纳米结构材料。在先前的研究中用于生长纳米线的衬底主要是绝缘体或半导体，其中有：蓝宝石、硅片、石英、瓷舟和 ITO（氧化铟锡）薄膜等。

Kim 等人^[5]在高密度的硅（100）基板上，于有氧的条件下经过简单热蒸发工艺，通过使用金属铈和铈粉末（两者比例为 10：1），经充分混合后投入瓷舟，再将瓷舟放入管式炉内石英管中的恒温中心位置，成功地将结晶的铈掺杂到氧化铈纳米线中。

2.3 溶胶-凝胶法(Sol - gel)

Wu 等人^[6]用 sol-gel 模板法，以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 和尿素为前驱物制得了直径约 70 nm 的掺铈 ZnO 纳米线。此外 Chen 等人^[7]用 sol-gel 法制备出直径约 40nm 的掺铝 ZnO 纳米线。sol-gel 模板法制氧化物纳米棒或纳米线的优点是所用装置简单，反应条件要求不高，制备过程简单。但是溶胶是通过毛细作用渗入孔内的，所以有时模

孔会出现填充度很低的现象，这会直接影响所得纳米棒或纳米线的质量^[8]。

2.4 气相沉积方法

气相沉积法又可分为物理气相沉积法(PVD)、化学气相沉积法(CVD)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、等离子增强化学气相沉积(PECVD)、脉冲激光沉积法(PLD)等。Lee 等人^[9,10]通过 MOCVD 法制备了 ZnO 纳米线。As 掺杂的 ZnO 纳米线可通过生长热处理过程在 GaAs 衬底上制备，为 p-ZnO 纳米线的制备提供了可行的途径。实验发现，通过选用不同的工作压力、衬底温度、生长时间等条件，可对 ZnO 纳米线的尺寸进行调控。Lorenz 等人^[11]用高压 PLD 在无催化剂作用条件下，于镀金的石墨单晶基体上制备出 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 纳米线。PLD 方法可用于控制 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 纳米线的形态、直径、组成。ZnO 纳米线的直径可控制在 50~3000 nm，Mg 含量 x 可通过 PLD 的气压来控制，并可通过分析阴极发光谱的激子峰能量来确定。此外倪赛力等人^[12]采用气相沉积方法通过控制不同生长参数获得了不同掺杂含量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 纳米线。

3 掺杂 ZnO 纳米线的性质

掺杂是控制半导体能级和物理性质的有效手段。通过对一维纳米结构 ZnO 进行掺杂改性，充分发挥其形貌、能级和功能特性的综合效应，可以较好地满足其使用要求，实现器件功能化。

3.1 掺杂 ZnO 基磁性半导体

磁性半导体通常是通过掺杂过渡族金属元素或者稀土金属元素离子，如 V, Cr, Mn, Cu, Fe, Co, Ni, Eu 等到传统的半导体材料中，由于这些磁性离子与半导体导带中电子自旋的交换作用，可使半导体这类材料产生磁性，因此称之为稀磁半导体(DMS)，使其同时具备半导体和磁性材料的特征。近年来，稀磁半导体由于将半导体的载流子和电子间的自旋耦合集中于同一种物质中引起的磁、磁光、磁电等性质，激起人们极大的兴趣。ZnO 基材料体系中铁磁特性在理论上的发现意味着人们有可能制备出新型 ZnO 透明铁磁材料，这将对磁光器件在工业上的应用产生深远的影响^[13]。

3.1.1 钴掺杂氧化锌纳米线

Co 掺杂 ZnO 在 ZnO 基磁性半导体中是最受研究者关注的体系，也是目前为止 ZnO 基磁性半

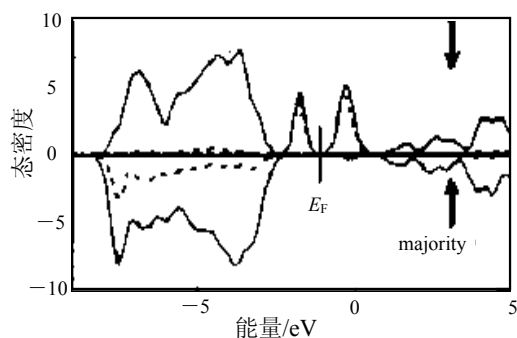


图 1 掺 Co 的 ZnO 中总的态密度(实线)和 Co 的 d 电子的态密度 (虚线)^[14]

导体中研究结果报道最多的体系。人们对 ZnCoO 体系中磁相互作用以及铁磁性的来源进行了理论研究。张云鹏^[14]对 ZnCoO 的电子结构进行了计算。如图 1 所示, Co 的 d 电子的多数自旋主要落在价带以下 5.4eV, 并且与母体的 sp 轨道有很强的杂化, 少数自旋所占据的能级落在带隙内。Co 的 d 电子能量较低的二重态 e_g 态和能量较高的三重态 t_{2g} 分别在价带以上 0.6eV 和 2.2eV。低能态的 e_g 全部占满, 而高能级全空, 因此, Co 在 ZnO 中产生深的杂质能级。而 ZnO 本身容易产生类似施主的缺陷, 如 O 缺位、Zn 的填隙原子等, 而表现为 n 型半导体。那么, 深能级中的 Co 杂质就会捕获由类施主放出的电子, 这些被捕获的电子可使 Co 原子之间发生自旋耦合, 最终导致磁性的产生。

3.1.2 铈掺杂氧化锌纳米线

稀土金属元素 Ce 掺杂在 ZnO 基磁性半导体中也是非常有价值的。图 2 说明了纯的 ZnO 纳米线和 Ce 掺杂 ZnO 纳米线在室温下的磁滞回线。未掺杂的氧化锌纳米线在室温下没有室温铁磁性, 如图 2a 所示。然而, 如果把铈掺杂到 ZnO 中就有明显的室温铁磁性, 如图 2b 所示。和传统的稀磁半导体相比, 铈掺杂氧化锌纳米线不包含任何磁性离子, 因而不会产生铁磁沉淀问题^[15]。

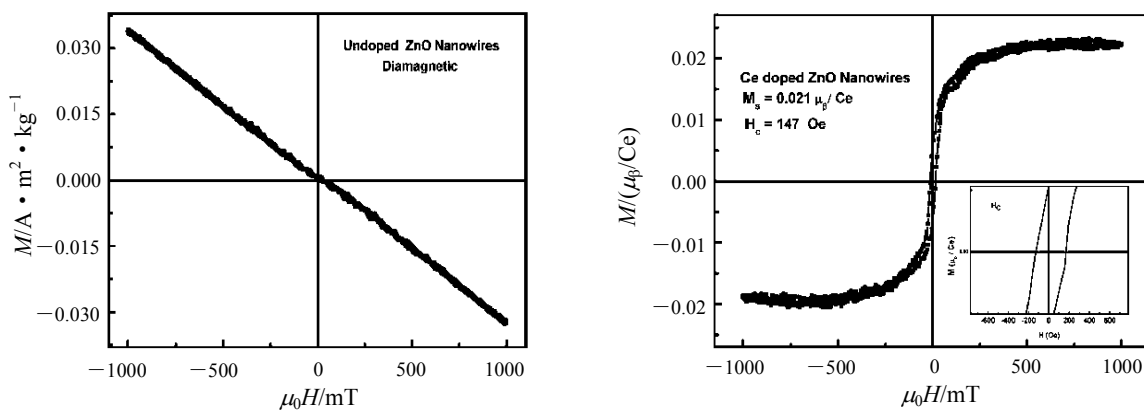


图 2 (a) 未掺杂和 (b) 铈掺杂的 ZnO 纳米线室温磁滞回线^[15]

3.2 掺杂 ZnO 基材料的气敏性

ZnO 也有优良的气敏性质, 早在 1962 年就有 ZnO 气敏传感器问世。ZnO 纳米线具有高比表面积、高活性和极微小性, 对外界环境(如温度、光、湿气等)十分敏感, 是很好的气敏材料。它主要利用材料表面吸附气体后电阻值发生变化的原理来检测气体。因此它也是一种气体敏感材料, 具有测量范围广、灵敏度高、响应恢复时间快等特点。最近不少文献报导了基于 ZnO 一维纳米结构的气敏传感器可以用来探测多种气体, 如乙醇、水蒸气、氧气、氨气、氢气和 H_2S 等, 而且灵敏度比较高, 比如可以探测 0.05×10^{-6} 的 H_2S 气体。但相比于其他半导体氧化物材料, ZnO 作为气敏探测材料还有一些劣势, 比如工作温度太高、探测灵敏度不够高等。作为对比, 以 In_2O_3 纳米线构成的传感器可以在室温下探测到 $\times 10^{-9}$ (几个 ppb) 的 NO_2 。为了解决以上问题, 可以通过掺杂等方法, 提高 ZnO 纳米传感器的灵敏度, 降低其工作温度^[16]。掺杂改性后 ZnO 对有害气体、可燃气体、有机气体等有很好的探测敏感性, 并具有响应速度快、灵敏度高、选择性优良等特点, 现成为非常有发展前途的传感器材料。目前, 已应用于气体报警器和湿度计等^[17]。

3.2.1 金掺杂氧化锌纳米线

氧化锌作为一种金属氧化物宽禁带半导体, 常用于气体传感器。金属如金、铂或钯等在氧化物半导体中掺杂是一个典型的方法, 可以提高传感特性。如同催化剂的行为, 金属掺杂以修复金属氧化物半导体对传感气体的表面反应。若干研究证明了添加金属催化剂可改善传感器的敏感性和稳定性。例如, Wang 等人^[18]研究钯掺杂 ZnO 纳米线作为氨传感器, 结果发现钯掺杂 ZnO 传感器的灵敏度、反应时间和稳定性得到了提高。

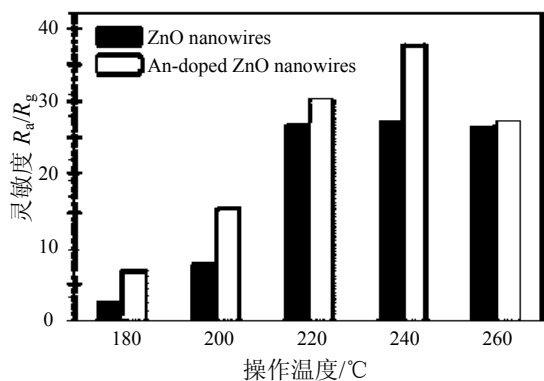


图3 ZnO 纳米线和金掺杂 ZnO 纳米线在 1000×10^{-6} 下对乙醇蒸汽的灵敏度对比^[19]

以氧化锌为基础的乙醇传感器和金掺杂氧化锌纳米线的乙醇传感器的灵敏度定义 R_a/R_g , R_a 是在空气中的传感电阻, R_g 是在乙醇空气混合气体中的传感电阻。在试验氧化锌纳米线传感器的灵敏度和金掺杂氧化锌纳米线传感器的灵敏度中, 从操作温度和乙醇蒸汽浓度中可以看出, 两种纳米线传感器的灵敏度在相同的乙醇浓度下取决于操作温度。如图 3 所示, 最佳工作温度是 240°C 。此时氧化锌纳米线传感器的最高灵敏度为 27, 金掺杂氧化锌纳米线传感器的最高灵敏度为 37。有人发现, 在整个工作温度和乙醇浓度中, 传感器基于金掺杂氧化锌纳米线有更高的性能, 可用作乙醇传感器^[19]。

3.2.2 镓掺杂氧化锌纳米线

如今科学家已在蓝宝石衬底上以金为催化剂通过热壁脉冲激光沉积成功地合成了镓掺杂氧化锌纳米线^[20]。扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 在镓含量 0~5% 内获得的纳米线是结晶六角形结构。此纳米线的直径是 50nm , 长度是 $8\mu\text{m}$, 从图 4 可以看出, 随着掺杂浓度增加, 纳米线表面形态变得越来越粗糙。这可能是由于掺杂元素与原晶格元素亲和力和尺寸大小不匹配造成的。镓氧键 (0.192nm) 比锌氧键 (0.197nm) 短, 增加的压力导致了错层和表面形貌重叠, 镓掺杂溶解性使得如果质量分数高于 5% 就会在纳米线表面产生第二相, 所以镓的掺杂质量分数宜控制在 5% 以内^[21]。掺杂镓的 ZnO 纳米线能够实现对 CO 气体的电阻检测和温度的更高效率控制, 3% 镓掺杂 ZnO 纳米线和纯的 ZnO 纳米线检测电阻分别是 $1.0\text{ k}\Omega$ and $83.2\text{ k}\Omega$ 。这表明镓的掺杂可以提高气体传感器的灵敏度。

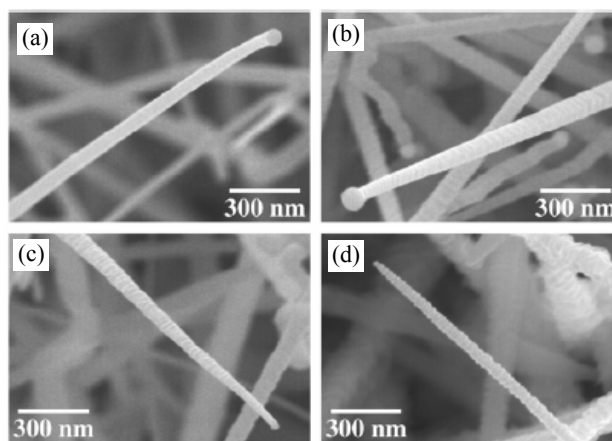


图4 不同镓掺杂浓度的ZnO纳米线形貌: (a) 0, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%^[21]

3.3 掺杂 ZnO 基材料的光学性能

ZnO 在室温下为直接禁带半导体, 和 GaN (激子束缚能 25meV) 相比, ZnO 有很强的激子激活能 (60meV) 和室温下的热能 (26meV), 这使得 ZnO 在室温下能用较低的能量获得高效的激子发射。所以, ZnO 很可能成为蓝光和紫外光区域间的光学材料^[15]。在适当掺杂浓度下, 表现出良好的低阻特征^[22], 使 ZnO 成为一种重要的电极材料, 如太阳能电池、发光二极管^[23-25]等的电极。此外它还可以成为制作纳米尺寸的激光二极管、光电转发器、压电材料、紫外光发射器等理想材料。ZnO 掺 Al 后禁带宽度明显增大, 具有较高的光透过率。在可见光区, 光透过率达 90 %。高的光透过率和大的禁带宽度使其可用作太阳能电池窗口材料、低损耗光波导器件及紫外光探测器等。

3.3.1 硫掺杂氧化锌纳米线

ZnO 在短波激发或电子轰击下可以发光, 光谱通常由位于紫外 (波长 380nm) 的窄带和位于绿光区 (波长 520nm) 的宽带构成, 分别对应于能带带边发射和能带中以离子化的氧空位为主的缺陷能级的光激发, 其强度比取决于激发方式和制备方法。利用这种性质和一维纳米材料的结构特点, 在高密度激发下, 紫外发射相对于绿光明显增强, 而在还原条件下高温制备的 ZnO (1200°C) 绿光占主导地位, 在充 N_2 的情况下, 纯 ZnO 的煅烧并不发生还原反应, 它的光谱只表现为紫外光, 在空气中煅烧 ZnS 或 ZnCO_3 得到的 ZnO 只发射绿光。作为一种宽禁带半导体材料, 在 ZnO 晶体中引入杂质将对其能带结构、从而对其光学性质造成巨大影响。王秀华等^[26]的研究表明, S 取代 ZnO 中的位置, 将会在导带底充满由杂质引入的过量

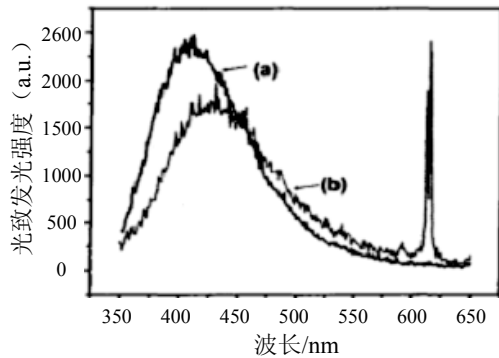


图5 ZnO纳米线与S-ZnO纳米线的PL谱对比: (a) s-ZnO纳米线, (b) ZnO纳米线^[26]

载流子, 导致近带边发射的蓝移, 同时 S 的波尔离子半径大于 O, 使能带变宽, 这也是紫外带边发射蓝移以及强度变化的原因。

在室温下发现硫掺杂可以显著改变 ZnO 纳米线的发光性质。对比 ZnO 纳米线和硫掺杂 ZnO 纳米线的 PL 谱(图 5)可以看出, 当 ZnO 掺杂硫时, 导致光强增大、光致发光蓝移、近带边发光强度发生变化。可见硫掺杂可以显著提高 ZnO 纳米线的紫外发光。

3.3.2 锰掺杂氧化锌纳米线

由于 MnO 的带隙为 4.2eV, 而 ZnO 的带隙为 3.37 eV, 因此 Mn 掺入会对 ZnO 的带隙进行调制, 使其展宽。因此在紫外-可见吸收谱中会发现掺杂以后样品的吸收边与纯 ZnO 相比发生了蓝移, 而且随掺杂浓度的增加蓝移程度增加。并且由于掺杂作用, 其激子吸收峰逐渐变弱。Mn 掺杂样品的紫外发光强度通常会减弱, 且随着 Mn 含量的增加, 强度减弱的程度增加。这主要是因为对于掺杂后的样品来说, 它的紫外发射与 Mn^{2+} 的跃迁有着直接的关系。通常在 Mn 掺入量较小时, Mn 原子之间的距离较大, 彼此不容易发生相互作用, 因此从基态到激发态的跃迁比较明显, 因而发光强度就比较大。当样品中含有较多的 Mn 时, Mn 原子之间的相互作用就会增强, 此时单个 Mn^{2+} 跃迁几率就会降低, 这就导致样品的紫外发射强度下降。

在 Mn 掺杂的 ZnO 中, 样品的可见发射强度通常也会减弱。这是由于在 ZnO 的表面形成了一层氧化锰的壳层, 而这一壳层可以阻止表面态俘获光生电子和空穴, 因而钝化可见光的发射^[27]。

3.3.3 镧掺杂氧化锌纳米线

通过合成一系列不同浓度(1%, 2%和 2.5%)

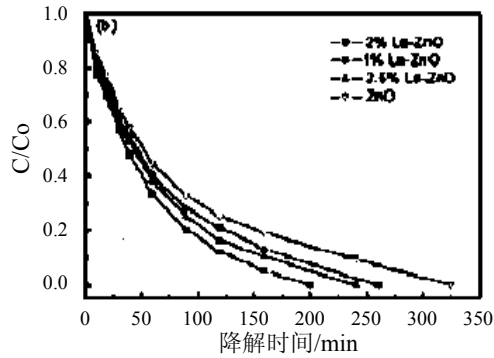


图6 未掺杂的 ZnO 和不同浓度镧掺杂 ZnO 光催化效率的比较 (C 代表罗丹明溶液反应末浓度, Co 代表罗丹明溶液起始浓度)^[28]

的镧掺杂氧化锌纳米线样品, 并采用 XRD, FESEM, TEM, HRTEM, XPS 和拉曼光谱进行表征。结果发现, 镧离子已成功加入到纳米氧化锌中, XPS 光谱和拉曼光谱改变较大。由于掺入了镧, ZnO 的紫外光谱发生了蓝移; 且在 405nm 附近有一个强大的发射峰, 与纯氧化锌发射峰相比有了红移。镧掺杂浓度对光催化活性的影响如图 6 所示, 2%镧掺杂 ZnO 有较高的光催化效率^[28]。

4 结束语

ZnO 纳米线的性质随掺杂组分和制备条件的不同而表现出很大的差异。目前, 科学工作者通过对 ZnO 进行掺杂改性研究, 可实现对其进行性能调制和改善; 同时, 通过研究其性能与微观结构的关系, 以揭示 ZnO 掺杂的特点和规律。作为一种半导体材料, ZnO 的许多应用依赖于其 p-n 结特性, 虽然已经实现了氧化锌的 p 型掺杂, 但缺陷与杂质较多, 性能尚不能与 n 型 ZnO 相比, 这一方面仍有待深入研究。另外, 通常在制备 ZnO 材料的过程中会产生 O 空位和 Zn 填隙原子缺陷, 而这些缺陷都使 ZnO 呈 n 型导电性, 所以 n 型 ZnO 比较容易实现, 制备工艺也非常成熟, 然而 p 型 ZnO 则还存在许多问题需要进一步研究。此外, 从目前的有关研究来看, 要解决的问题还侧重于以下几方面: (1) ZnO 基稀磁半导体材料的研究尚处于初步阶段, 稀磁半导体材料可广泛应用于未来的自旋电子器件, 但其室温铁磁性的来源还有待进一步理论研究和试验探索。但到目前为此, ZnO 基稀磁半导体的磁性起源机制还是存在较大争议。(2) 掺杂后的光学性质变化的研究得到实验和理论研究者的重视, 所以进一步研究 p 型 ZnO 和不同掺杂 ZnO 材料的光学特性是很有必要的。

(3) 通过掺杂改性提高 ZnO 纳米线的灵敏度和降低工作温度, 使其成为一种前景较好的气敏材料。总之, 通过对各种不同元素的掺杂可以改变 ZnO 自身的一些缺陷, 随着对氧化锌纳米线掺杂研究的深入, 对其性质和应用也将更加成熟, 相信不久的将来, 掺杂的氧化锌纳米线将会得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] Heo Y W, Norton D P, Tien L C, et al. ZnO nanowire growth and devices [J]. *Materials Science Engineering*, 2004, 47 R: 1- 47.
- [2] Vanderzande B M I, Bohmerm R, Fokkinkl G J, et al. Colloidal dispersions of gold rods: Synthesis and optical proper-ties [J]. *Langmuir*, 2000, 16 (2) : 451-458.
- [3] Wang X H, Liu S, Chang P, et al. Synthesis of sulfur-doped ZnO nanowires by electrochemical deposition [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2007, 10 : 241-245.
- [4] Gao D Q, Xue D S, Xu Y, et al. Synthesis and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanowire arrays [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 2392-2395.
- [5] Kim S H , Ahmad U, Park Y K, et al. Non-catalytic growth of high-aspect-ratio Sb-doped ZnO nanowires by simple thermal evaporation process: Structural and optical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479: 290-293.
- [6] Wu G S, Zhuang Y L, Lin Z Q, et al. Synthesis and photoluminescence of Dy - doped ZnO nanowires [J]. *Physica*, 2006, 31E: 5-8.
- [7] Chen K J, Fang T H, Hung F Y, et al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254: 5791-5795.
- [8] Limmer S J, Seraji S, Forbess M J, et al. Electrophoretic growth of lead zirconate titanate nanorods [J]. *Adv Mater*, 2001, 13 (16): 1269-1272.
- [9] Lee W, Jeong M C, Myoung J M. Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) and thermal evaporation [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52 (13) : 3949 - 3957.
- [10] Lee W, Jeong M C, Myoung J M, et al. Comparative study on the growth characteristics of ZnO nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 268 (1-2) : 149-154.
- [11] Lorenzm, Kaidashev E M, Rahm A, et al. $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x < 0.2$) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86 (14) : 1431131-1431133.
- [12] 倪赛力, 常永勤, 多永正, 等. Mn 掺杂 ZnO 纳米线的拉曼散射和光致发光特性[J]. *功能材料*, 2007, 38 (8) : 1380-1382.
- [13] 赵焯, 李韦, 刘高斌, 等. ZnO 纳米材料及掺杂 ZnO 材料的最新研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21: 105-109.
- [14] 张云鹏. 高过渡族元素掺杂 ZnO 基础性半导体研究 [D]. 山东大学, 2008.
- [15] Javed I, Liu X F, Zhu H C, et al. Trapping of Ce electrons in band gap and room temperature ferromagnetism of Ce^{4+} doped ZnO nanowires [J]. *J Appl Phys* 106, 2009, 083515-1- 083515-6.
- [16] 杨枣. 一维 ZnO 纳米结构的制备、性能和器件研究 [D]. 湖南大学, 2008.
- [17] 谌小斑, 贺英, 张文飞. ZnO 纳米线及其器件研究进展[J]. *纳米材料与结构*, 2008, 45 (10):590-596.
- [18] Wang X , Zhang J, Zhu Z, et al. Effect of Pd^{2+} doping on ZnO nanotetrapods ammonia Sensor [J]. *Colloids Surf A*, 2006, 276: 59-64.
- [19] Hongsith N, Viriyaworasakul C, Mangkorntong P, et al . Ethanol sensor based on ZnO and Au-doped ZnO nanowires [J]. *Ceramics International*, 2008, 34: 823-826.
- [20] Kim K, Song Y W, Chang S, et al. Fabrication and characterization of Ga-doped ZnO nanowire gas sensor for the detection of CO [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518: 1190-1193.
- [21] Song Y W, Lee S Y. Morphology controlled one-dimensional ZnO nanostructures with customized Ga-doping [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518: 1323-1325.
- [22] 杨丽萍, 刘锋, 韩焕鹏. 氧化锌材料的研究与进展[J]. *微纳电子技术*, 2007, 44 (2): 81-87.
- [23] Konenkamp R, Word R C, Schlegel C. Vertical nanowire light-emitting diode [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(24): 6004-6006.
- [24] Jeong M C, Oh B Y, Ham M H, et al. ZnO nanowire inserted GaN/ ZnO heterojunction light-emitting diodes [J]. *Small*, 2007, 3 (4): 568-572.
- [25] Jeong M C, Oh B Y, Ham M H, et al. Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88 (20): 2021051- 2021053.
- [26] 王秀华. 硫掺杂氧化锌纳米线的制备及性质研究[D]. 兰州大学, 2008.
- [27] 李金华. Mn 掺杂 ZnO 纳米晶的光学和磁学性质研究 [D]. 中国科学院研究生院, 2006.
- [28] Jia T K, Wang W M, Long F, et al. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires [J]. *J Alloys Compds*, 2009.

作者简介: 王岩 (1985 -), 男, 硕士研究生, 主要从事应用化学的研究。