

ZnO 纳米结构制备及其器件研究

冯 怡, 袁忠勇

(南开大学新催化材料科学研究所, 天津 300017)

摘 要: 综述了氧化锌纳米材料制备技术和器件应用的研究进展, 着重介绍了氧化锌的气相和液相合成方法, 并讨论了一些重要的生长条件控制因素, 同时总结了纳米氧化锌作为一种新型功能材料在场效应晶体管、肖特基二极管、紫外光探测器、气敏传感器、纳米发电机等领域的应用及发展前景。

关键词: 氧化锌; 纳米结构; 纳米器件

中图分类号: O175.29 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-7180(2009)03-0157-13

Zinc Oxide nanostructures: fabrications and applications

FENG Yi, YUAN Zhongyong

(Institute of New Catalytic Materials Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: This paper reviews the current studies of ZnO nanostructures, fabrication, and novel device applications. It generalizes multiple ZnO nanostructures that have been synthesized in strategies of liquid phase and vapor phase, as well as some important reaction parameters which could control ZnO growth are also emphatically introduced. Due to the unique material, Zinc Oxide also exhibits a range of remarkable potential applications in functional devices such as Field-Effect-Transistor, Schottky diode, UV-optical detector, Gas sensor and Nanogenerator, which have profound impacts in future development.

Key words: ZnO; nanostructure; nanodevice

0 引 言

ZnO 是一种重要的 II-IV 族直接带隙宽禁带半导体材料。室温下能带带隙为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV(GaN : 25 meV, ZnSe : 22 meV),能有效工作于室温(26 meV)及更高温度, 且光增益系数(300 cm^{-1})高于 GaN(100 cm^{-1})^[1], 这使 ZnO 迅速成为继 GaN 后短波半导体激光器件材料研究新的国际热点。而当其尺寸达到

纳米数量级时, 与普通 ZnO 相比, 纳米 ZnO 展现出许多优异和特殊的性能, 如压电性能、近紫外发射、透明导电性、生物安全性和适应性等, 使得其在压电材料、紫外光探测器、场效应管、表面声波、太阳能电池、气体传感器、生物传感器等领域拥有广阔的应用前景^[2]。

由于氧化锌独特的结构特点决定了 ZnO 在众多氧化物半导体中是一种形态极为丰富的材料。目前, 各种形貌、维数的 ZnO 纳米结构的制备和表征已在世界范

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20070055014); 国家自然科学基金(20673060); 天津市自然科学基金(08JCZDJC21500); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0215)

作者简介: 冯怡(1984-), 女, 硕士研究生

通信联系人: 袁忠勇, 教授, zzyuan@nankai.edu.cn

围内受到人们的极大关注。ZnO 纳米点、纳米线、纳米棒、纳米管、纳米花、纳米弹簧、纳米环、纳米梳、纳米钉等多种结构已被成功制备出来, 这些丰富的形貌使其具有一些独特的优异性能并有望在纳米器件及微电子设备等方面发挥重要作用。

本文综述了近年来关于纳米氧化锌的制备方法、控制因素及其在各领域内的最新应用。

1 氧化锌的结构及物理特性

1.1 氧化锌的晶体结构

ZnO 有 3 种不同的晶体结构。如图 1 所示, 在自然条件下, ZnO 以单一的六方纤锌矿结构稳定存在, 晶体空间群为 $C_{6v}^4-P6_3mc$ 。室温下, 当压强达 9 GPa 时, 纤锌矿结构 ZnO 转变为四方岩盐矿结构, 体积相应缩小 17%^[3]。闪锌矿结构 ZnO 只在立方相衬底上才可稳定存在。Jeffee 等^[4]根据第一性原理计算得出 ZnO 各晶体结构的总能量分别为纤锌矿结构-5.658 eV, 闪锌矿结构-5.606 eV, 岩盐矿结构-5.416 eV。

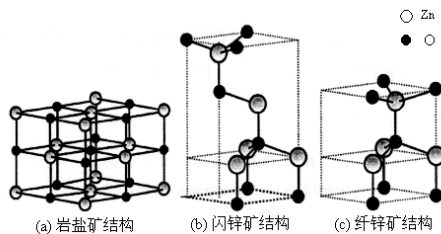


图 1 ZnO 晶体结构

Fig. 1 ZnO crystal structure

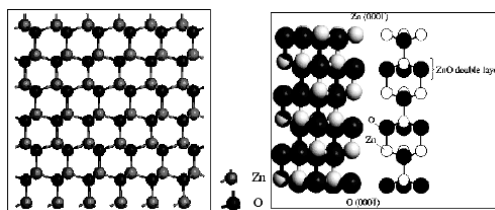


图 2 纤锌矿 ZnO 晶体的原子点阵示意图

Fig. 2 The lattice structure of Wurtzite ZnO crystal

在纤锌矿结构 ZnO 晶体中, 氧原子作六方最紧密堆积, 锌原子填充 1/2 相邻 4 个氧原子构成的四面体空隙。结构示意图如图 2 所示, 晶体的基本结构单元为锌氧四面体 ZnO_4 , 其中 3 个 Zn-O 键键长为 20.4 nm, 相应 3 个氧原子构成的三角形面称为 ZnO_4 的底面, 与晶体 c 轴垂直。另一 Zn-O 键键长为 19.6 nm, 与晶体 c 轴平行, 相应的氧原子则为 ZnO_4 的顶端。分子结构类型介于离子键和共价键之间, 但以离子键结合为主, 结合能则主要依靠最近邻离子间的相互作用。

纤锌矿结构 ZnO 的锌原子占据层与氧原子占据层交错排列, 可看成由平行于(0001)面的 Zn-O“原子偶层”构成, 其有效离子电荷约为 1~1.2, 这样便产生了一个极性的 c 轴。该 c 轴是六重对称轴, 也是极性轴, 故具有自发极化和热释电效应。其中, Zn 原子占据的(0001)面和 O 原子占据的(000-1)面是两不同极性面。

1.2 氧化锌的物理特性:

表 1 列出了 ZnO 的基本物理特性^[5-6]。应该指出的是某些物理特性依然存在一些争议。

表 1 ZnO 的基本物理特性

Table 1 Basic physical property of ZnO	
性能	数值
300 K 下的晶胞参数	
a_0/nm	0.324 95
c_0/nm	0.520 69
a_0/c_0	1.602
μ	0.345
$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^3)$	5.606
300K 稳定相	纤锌矿
$t_m/^\circ\text{C}$	1 975
热导率/ $(\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0.6, 1~1.2
线性膨胀系数/ $^\circ\text{C}$	$a_0=6.5 \times 10^{-6}; c_0=3.0 \times 10^{-6}$
介电常数	8.656
折射率	2.008, 2.029
能带宽度	3.4 eV, 直接带隙
本征载流子浓度/ cm^{-3}	$< 10^6$
激子激活能/meV	60
电子有效质量	0.24
300 K 下 n 型 ZnO 的霍尔迁移率/ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	200
空穴有效质量	0.59
300 K 下 p 型 ZnO 的霍尔迁移率/ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	5~50

2 ZnO 纳米材料的制备方法

目前, 氧化锌纳米材料的制备方法主要有化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)、金属有机气相外延生长法(metal organic vapor phase epitaxy)、射频磁控溅射法(RF magnetron sputtering)、水热法(hydrothermal)、模板法(template-assisted method)、微乳液法(microemulsion)等。根据原料状态, 制备方法主要分为

气相法和液相法 2 种。下面详细介绍气相法和液相法中主要的制备方法、形成机理及其最新进展。

2.1 气相法

气相法主要指在制备的过程中,源物质是气相或者经过一定的过程转化为气相,随后通过一定的机理形成所需物质纳米材料的方法。气相生长的原理是将生长的晶体原料通过升华、蒸发、分解等过程转化为气态,在适当的条件下使之成为过饱和蒸汽,再经过冷凝结晶而生长出晶体。此法生长的晶体纯度高、完整性好,但要求采用合适的热处理工艺以消除热应力及部分缺陷。因此根据其源物质转化为气相的途径不同,气相法主要包括:化学气相沉积法(chemical vapor deposition),分子束外延(molecular-beam epitaxy, MBE),金属有机化学气相沉积法(metal organic CVD),磁控溅射法(radio-frequency magnetron sputtering, RFMS),金属有机气相外延法(metal organic vapor phase epitaxy, MOVPE),热喷射法(thermal pyrolysis)等。以下主要介绍化学气相沉积法和金属有机气相外延法。

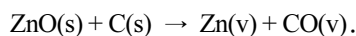
CVD 法是目前制备一维纳米材料应用最为广泛的 1 种方法,主要是通过衬底表面上的锌蒸气和氧蒸气相互反应得到目标产物。通常有 4 种途径得到锌蒸汽和氧蒸气。

1) 直接热分解 ZnO 是最快最简便的方式,但其受限于极高的温度($\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$)和设备的安全。

2) 在 O_2 气氛中高温加热锌粉末,此法所需温度较低($500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$),但需仔细控制锌分压与氧分压的比例,才可得目标 ZnO 结构。若在同等条件下,改变压力比,将可得枝状、梳状、片状、海胆状等多种形貌的 ZnO 结构^[7]。

3) 金属有机气相外延法,加热含有锌的金属有机复合物。例如,在 O_2 或 N_2O 气氛中加热二乙基锌^[8]。

4) 碳热还原法^[9]:



ZnO 粉末与石墨混合作为源物质,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,石墨先将 ZnO 还原为 Zn 蒸气和 CO/CO_2 蒸气,而后在低温区域, Zn 蒸气与 CO/CO_2 蒸气再反应生成 ZnO 纳米晶体。此法的优点在于:加入石墨后,可显著将 ZnO 的沉积温度从 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。

根据生成不同形貌 ZnO 纳米结构,气相沉积法制备 ZnO 纳米结构的生长机理可分为有催化剂参与的气固-液(vapor-liquid-solid, VLS)过程和无催化剂参与的气固(vapor-solid, VS)过程。

制备高度有序、排列规整的纳米线、纳米棒、纳米管等结构时,多采用有催化剂(Au, Co, Sn, Cu 等)参

与的气固-液(VLS)方法。VLS 生长机理是 Wagner 和 Ellis^[10]在研究大单晶晶须生长时提出的,指杂质(或催化剂)能与体系中的其他组份一起,在较低的温度下形成低共融的合金液滴,从而在气相反应物和基体之间形成一个对气体具有较高容纳系数的 VLS 界面层,该界面不断吸纳气相中的反应物分子,在达到合适晶须生长的过饱和度后,界面层在基体表面析出晶体形成晶核(或通过异相成核),随着界面层不断吸纳气相中的反应分子和在晶核上进一步析出晶体,晶须不断地向上生长,并将圆形的合金液滴向上抬高,一直到冷却形成了凝固的小液滴。VLS 生长机理可概括为:合金化、成核、沿轴向生长。

Gao 等^[11]利用 Sn 为催化剂引发生长 ZnO 纳米棒-纳米带的接合阵列。利用碳热还原法将 ZnO, SnO_2 还原为 Zn, Sn 蒸气, Ar 气将还原后的蒸汽转移至低温区。Zn 蒸气被氧化并沉积在衬底上形成(0001)面的 ZnO 微米棒。同时, Sn 蒸气转换成液滴落在 ZnO 微米棒表面。接着,这些小液滴便可作为催化剂引发 ZnO 纳米棒的定向生长。这实际上是 ZnO 微米棒的同质外延生长过程。随着反应时间增长, Sn 液滴可继续附着在纳米棒的 6 个等效柱面表面,引发 ZnO 纳米带沿着 $\langle 01\text{-}10 \rangle$ 的方向垂直于纳米棒的对称生长。随着 Sn 蒸气的不断沉积, Sn 液滴不断增大,也使得纳米棒-纳米带的尺寸持续增大。

Bae 等^[12]通过锌粉的热化学气相沉积,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的较低温度下,依靠一维纳米结构的继续生长得到高密度的 ZnO 纳米棒,具有多种异质结构。ZnO 纳米棒的直径为 $80\sim 100\text{ nm}$,长度可达 $3\text{ }\mu\text{m}$,在一维纳米结构表面垂直排列,沿[001]晶向均匀生长。其生长过程遵循 VLS 机理。ZnO 纳米棒的长度和密度由沉积时间决定。

欲得到形貌良好、结构整齐的 ZnO 纳米结构,应需把握以下几个重要影响因素:腔内压力及氧分压和锌分压、催化剂晶种层及衬底性质。

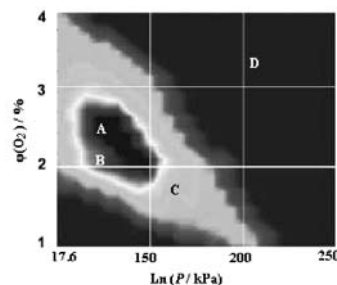


图3 ZnO 纳米线的 \langle 氧分压-总腔压 \rangle 生长图表

Fig. 3 "Growth diagram" that correlates oxygen volume percentages in the growth chamber and the growth chamber

pressure for growing aligned ZnO nanowires

反应体系中, 氧分压及腔内压力是决定 ZnO 目标结构的重要影响因素^[13]。不同的氧分压和腔内压力将极大影响 ZnO 纳米线的质量及生长行为。以 Wang 等^[14]的实验为例, 在单区管式炉气相沉积系统中, 距源物质 10 cm 处、880 °C 温区接收样品。观察改变 $\phi(\text{O}_2)$ (1%~4%) 及腔内压力(0.15~30 kPa)引起的变化。图 3 为最适于 ZnO 纳米线生长的 $\langle \phi(\text{O}_2) \sim \text{腔压} \rangle$ 图表。

A 区域代表最佳生长环境, 此时可得高度定向、排列紧密、尺寸均一的 ZnO 纳米线。B 区域为适宜生长环境, 此时 ZnO 纳米线的密度和长度均有所降低。在 C 区域, 只有少量短纳米线出现。而在 D 区域则没有发现任何产物。该生长图表为得到高质量的 ZnO 纳米线提供了重要的参考价值。

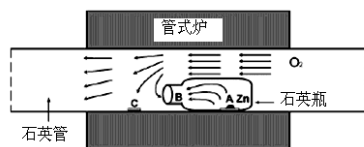


图 4 管式炉 CVD 制备法, 在石英管中放置一小石英瓶可起到富集锌蒸汽的目的

Fig. 4 Schematic illustration of the CVD system with a horizontal quartz tube placed in a furnace. A small quartz vial inside the quartz tube is used to trap zinc vapor during the synthesis process

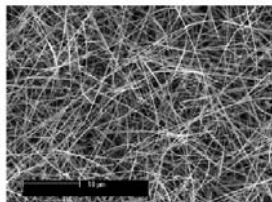


图 5 高密度 ZnO 纳米线的 SEM 图, 生长于石英瓶外的 C 衬板上

Fig. 5 SEM image shows high density of ZnO nanowires grown on Chip C placed outside the quartz vial

锌分压对 ZnO 的形貌影响同样重要。Lu 研究组^[7]在管式炉中放置一石英小瓶以达到富集 Zn 蒸气、稀释氧浓度的目的。如图 4 所示, 通过对比 B, C, 2 硅片接收到的产物形貌来判断锌蒸气的作用。从 SEM 图 5 中可得, 硅片 C 上生成的是常见的细长纳米线, 而硅片 B 则根据距锌源的远近和有无催化剂的区别, 形貌各异(如图 6)。处在金催化剂区域内的 $b_3 \sim b_6$, 其形貌从纳米线变化至针状树枝形晶体, 这归因于锌、氧压力的变化导致晶体的成核及生长速率的改变。

催化剂晶种层对纳米线的生长亦有特殊关联。竖直排列的 ZnO 纳米线紧密度与催化剂层的厚度存在着准

线性关系。根据 Wang 等^[14]研究者的实验, 将 Au 催化剂沉积在 $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 衬板上, 保持各反应参数不变, 只将 Au 层厚度由 1 nm 增加至 8 nm, 所得 ZnO 纳米线的密度由 $112 \mu\text{m}^{-2}$ 线性降低至 $15 \mu\text{m}^{-2}$; 而纳米线的平均直径则基本保持在 30~40 nm 左右, 如图 7 所示。因此, 根据以上的线性关系, 简单调节催化剂层的厚度便可行之有效的实现大规模竖直纳米线的可控生长。

衬底物质的晶体结构对 ZnO 外延生长的定向排列亦至关重要。衬底与 ZnO 之间的晶格位错越小, 所得的 ZnO 阵列排列越规整。例如, 沉积于 Si 片上的纳米线经常出现杂乱现象, 是因为 Au 催化剂在低温区易与 Si 形成合金, 从而破坏了单晶 Si 片的表面结构, 造成位错增大。又如, (11-20)晶面的 Al_2O_3 的晶格为矩形, 与(0001)晶面的 ZnO 六方晶格不能很好匹配, 极易在边界处导致 ZnO 的无序生长。而氮化物衬底, 如 GaN, AlN 和 AlGaIn 则与 ZnO 有着相同的纤锌矿结构, 故沉积在该类衬底上的 ZnO 可完全匹配于其 6 个等效面 $\langle 01-10 \rangle$ 并只能沿着 [0001] 方向有序生长。

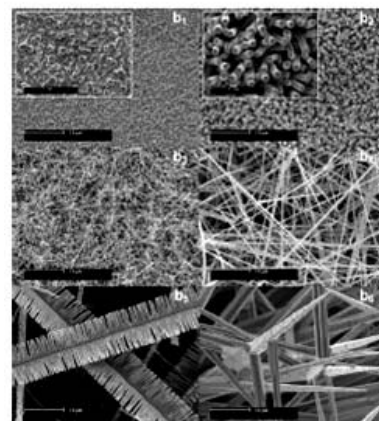
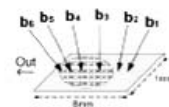


图 6 用 SEM 分析衬底 B 上的 6 个区域, 阴影圆环为 Au 催化剂沉积点。(b1) ZnO 初始成核并开始生长, 其中插图为衬底表面的近 SEM 图;(b2) 在 b2 区域已能观察到 ZnO 纳米棒, 其中插图为高放大倍数 SEM 图, 显示 ZnO 的六方晶体结构;(b3) 高质量、高长径比的 ZnO 纳米线, 直径在 20~300 nm 之间, 平均长度为 20 μm ;(b4) 在单根纳米棒表面可观察到 ZnO 晶粒在晶面上引发垂直生长;(b5) 晶粒开始在纳米线表面成核并生长, 并形成梳状结构;(b6) 在最外层观测到 ZnO 纳米针状结构

Fig. 6 6 areas on Chip B substrate have been analyzed by SEM. Starting from the outer part of Chip B. The shaded circle indicates

the region of Au catalysts deposition. (b1) ZnO crystal sheets have just nucleated and started to grow. Inset is a close-up of the substrate surface showing the evidence of growth. (b2) ZnO rods can be seen at b2 area on Chip B. Higher magnification inset shows clear hexagonal crystal structure of ZnO rods. (b3) Good-quality ZnO nanowires obtained at b3 area. With high aspect ratio, nanowires have diameters from 20 to 300 nm and average length of $\sim 20\mu\text{m}$. (b4) On the surface of an individual nanorod, it can be found that ZnO crystals initially grow perpendicular to the surface. (b5) Crystals start to nucleate and grow from the surface on one single nanowire, forming a comb structure. (b6) Thick ZnO needle can be found at the outer edge

另外,一维纳米材料也可以在不用催化剂的气相法中制备生长。高温下形成的气态源,在低温时气相分子直接凝聚,在没有催化剂和原材料形成的液滴参与下,达到临界尺寸时,成核并生长,即为VS机理。在多数情况下,其生长机理类似VLS过程,只是反应中气态原子本身发挥催化剂的作用。运用VS法合成一维纳米结构,其直径主要通过控制蒸发区和收集区的温度以及蒸气压力调节。

张旭东等^[15]用简单的无催化剂、高温热蒸发方法制备ZnO纳米棒,使其具有良好的晶体结构和规则外形,长度为 $1\sim 5\mu\text{m}$,直径约为几十nm。其机理为:沸点低的Zn先被蒸发出来,Zn原子在到达衬底以后,优先在先前形成的ZnO晶核上发生定向粘附并且晶化,沿ZnO晶体的c轴方向生长,最终形成纳米棒,是一个典型的气-固(VS)生长过程。

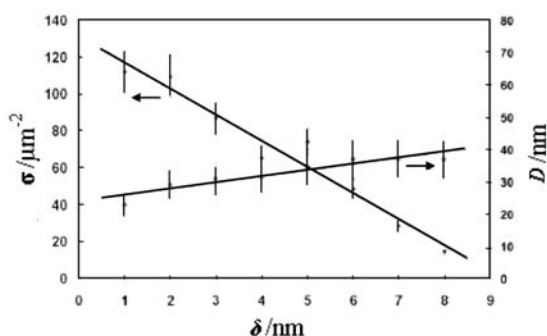


图7 改变金催化剂晶种层厚度(δ)可引发ZnO纳米线的密度(σ)和直径(D)

Fig. 7 Variation of density (left vertical axis) and width (right vertical axis) of the aligned ZnO nanowires with the thickness of gold catalyst layer

Hu等^[16]在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 管式炉中通过氧化ZnS,在氧化铝衬底上生长出ZnO柱体。该柱体为层状塔型结构(如

图8所示),并随着柱体的不断生长,逐渐变细。此形貌的形成主要是由于ZnO蒸气的供应量逐步减少所致。

管式炉中热蒸发ZnO粉末也可制得独特的纳米梳状结构。如图9所示,该梳状结构生长在置于下游区的氧化铝衬底上,并且只在 $1050\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$ 温区内生长。增加反应时间可改变梳状结构的直径以及交联纳米线的形状。此种具有周期结构的纳米梳在光栅聚光^[17]方面具有潜在应用前景。

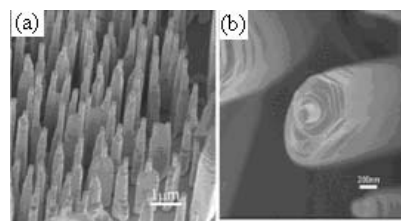


图8 (a)衬底上ZnO纳米柱体的低倍SEM图;(b)单根纳米柱的断面图,清晰显示其层状堆叠结构

Fig. 8 (a) A low magnification SEM image of ZnO nanocolumn arrays normal to the substrate; (b) An individual top segment shows clear stacking structure

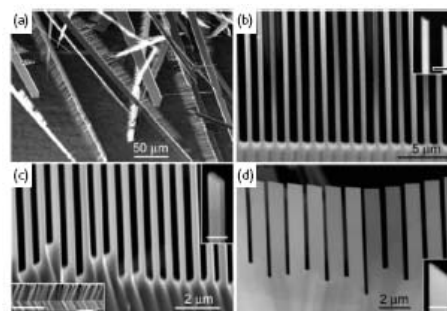


图9 (a)ZnO纳米梳的低倍SEM图;(b)高倍SEM纳米梳ZnO由一系列宽度为400nm,间隔为700nm的矩形纳米带构成,插图显示了两根纳米带的矩形截面;(c)纳米带的宽度约为280nm,间隔约为250nm,右上插图显示了矩形纳米带的顶部,左下插图显示为纳米梳的主干;(d)排列整齐的纳米带,宽500nm,间隔300nm。插图为单根纳米带的生长断面图

Fig. 9 (a) Low-magnification SEM image of ZnO combs; (b) High-magnification SEM image of a comb made of an array of rectangular ZnO nanobelts $\sim 400\text{ nm}$ wide at a spacing of $\sim 700\text{ nm}$. Inset shows the growth fronts of two nanobelts with rectangular cross sections; (c) Array of nanobelts $\sim 280\text{ nm}$ wide at a spacing of $\sim 250\text{ nm}$. Upper right inset shows the growth front of one rectangular nanobelt. Lower left inset is an SEM image of the stem of a comb; (d) Aligned nanobelts $\sim 500\text{ nm}$ wide at a spacing of $\sim 300\text{ nm}$. inset is the growth front of a nanobelt

另一个无催化剂大规模合成ZnO纳米结构的方法

为：在不通入任何载气的条件下，700 °C于熔炉中直接加热 Zn 片^[18]。通过控制升温速率，得到大量形貌各异的 ZnO 纳米结构，包括多孔薄膜、纳米线，纳米棒，纳米针和纳米四足体。

用 MOVPE 技术生长 ZnO 纳米材料无需金属催化剂，且生长温度范围宽，易于精确控制产品尺寸和掺杂程度，适于大批量生产，且可避免催化剂的催化作用在产物中引入杂质的缺点。Park 研究组^[19]采用低压 MOVPE 系统，以二乙基锌和氧气作为反应物，氩气为载流气体，生长温度为 400 ~ 500 °C，在氧化铝衬底/薄 ZnO 缓冲层上生长了平均直径为 25 nm 的 ZnO 纳米棒阵列。尺寸分布均匀，有良好的 *c* 轴取向和优良的光学特性。其形态如图 10 所示。

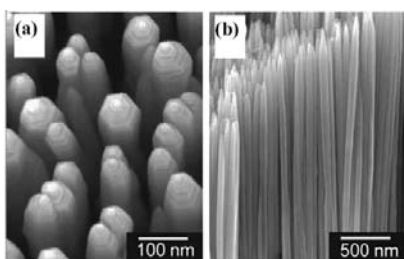


图 10 高倍 SEM 图，ZnO 纳米棒阵列的(a)平面图，(b)侧面图
Fig. 10 FE-SEM (a) plan-view and (b) tilted images of ZnO nanorods

2.2 模板法

模板法是合成 ZnO 纳米材料的一项有效技术，具有良好的可控性，可利用其空间限制作用和模板剂的调试作用对合成材料的大小、形貌、结构和排布等进行控制。常用到的模板剂有 2 类：(1) 固体模板：主要有固体表面衬底上的阶梯表面、多孔材料的孔道、纳米线或纳米管。固体模板法较为常用，大多是利用孔材料和固定结构作为模板，结合电化学、沉淀法、溶胶-凝胶法和气相沉淀法等技术使物质原子或离子沉淀在模板的孔壁上，形成所需的纳米结构。(2) 软模板：主要包括表面活性剂胶束、共聚物、线性生物大分子 DNA 等。

模板合成法制备纳米结构材料具有以下特点：1) 所用模板容易制备，合成方法简单；2) 对于固体模板，由于孔径大小一致，制备的材料同样具有孔径相同、单分散的结构；3) 在孔中形成的纳米材料容易从模板分离出来，软模板也容易从纳米材料中除去。

目前，制备一维纳米材料过程普遍使用的多孔材料模板主要是介孔材料 MCM 和 SBA 系列^[20]，高分子多孔膜和阳极氧化铝多孔膜(AAO)^[21]。基本方法是，先通过气相或者液相方法将前驱物填充到孔道中，然后将前

驱物转化为目标产物，最后去除模板，得到所需的产物。Jie 等^[22]将高纯的 ZnO 粉末(99.99%)和石墨粉混合置于封闭的石英管中，然后在距蒸发源 8 cm 处放置多孔氧化铝模板，再将石英管置于管式炉内，1 150 °C 反应 10 min，模板的上部和下部均有纳米棒生成。上部棒的直径为 100 ~ 450 nm，下部棒的直径为 50 ~ 280 nm，ZnO 材料棒长度分布均匀，为六角晶系，沿 *c* 轴方向生长。

另外，纳米微球刻蚀法也是近年来制备规整 ZnO 一维纳米结构的新方法。Fan 等^[23]通过此方法在 GaN 衬底上生长出高度定向、规则排列的 ZnO 纳米线。图 11 详细阐释了纳米微球刻蚀法的原理及 ZnO 纳米线的有序形貌。

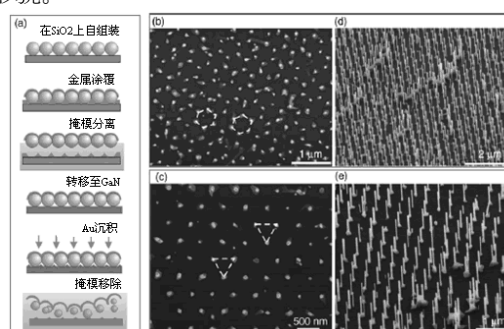


图 11 通过纳米微球刻蚀修饰法在 GaN 衬底上生长规整排列的 ZnO 纳米线 (a)详细阐述了利用金纳米点作为催化剂，并辅以从 SiO2 模板转换至 GaN 模板的方法；(b),(d)蜂窝状纳米线的正面图和侧面图；(c),(e)六方图案 ZnO 纳米阵列的正面图和侧面图

Fig. 11 Uniform vertically aligned ZnO NWs on a GaN substrate fabricated via a modified NSL technique. (a) Schematics of the fabrication of the catalytic Au nanodot template, which involves transferring the mask from SiO₂ to GaN; (b),(d) Top and perspective views of the NW array in a honeycomb pattern; (c),(e) Top and perspective views of the NW array in a hexagonal pattern

Tak 等^[24]在氨水溶液中、硅模板上制备出高度取向的 ZnO 纳米棒。通过热蒸发，很薄的锌金属沉积在硅模板上，沉积层厚度约为 40 nm。将温度控制在 60 ~ 90 °C，即有结构均一的 ZnO 纳米棒生成，生长时间平均为 6 h。其形态及生长过程如图 12 所示。

Ajayan 等^[25]最早报道碳纳米管(CNTs)作为可移除的模板来制备金属氧化物纳米材料。以 CNTs 为模板制备氧化物纳米棒有两种可能的机制：一种是氧化物包裹的 CNTs 在加热时有 CO/CO₂ 产生，氧原子来源于金属氧化物，残留的金属或亚氧化物可能被再氧化，并经历重结晶过程，晶粒聚集成棒状；另一种是在加热 CNTs 时，氧化物前驱体原位分解产生晶体，前驱体分解过程

中产生 H₂O 或/和 CO₂, 在气体的传输带动下, 晶粒聚集生长成杯状。Wu 等^[26]通过湿化学法将碳纳米管浸入硝酸锌溶液中, 而后经过过滤、焙烧得到结晶良好的 ZnO 纳米棒。

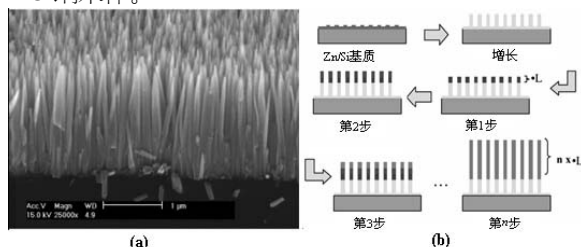


图 12 (a) ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图; (b) ZnO 纳米棒阵列生长于 Zn/Si 衬底上的机理图

Fig. 12 (a) SEM image of ZnO nanorods arrays; (b) Schematics of the fabrication of ZnO nanorods arrays on Zn/Si substrate

2.3 液相法

固相法需复杂设备、严格条件, 而液相合成是一种更简单、快速、经济的合成纳米材料的方法。常见用来制备纳米 ZnO 的化学方法有沉淀法^[27], 溶胶凝胶法^[28], 水(溶剂)热法^[29], 微乳液法^[30]等。由于水热、溶剂热条件下实现的液相合成路线所需条件相对温和、易于放大, 污染小, 对于 ZnO 纳米材料的合成而言, 极具应用前景。因此本部分主要介绍水热合成法。

水热法是指在密闭的反应器(高压釜)中, 通过将反应体系溶液加热至临界温度, 从而产生高压环境并进行无机合成的 1 种有效方法。水热法中用来制备 ZnO 纳米材料的途径有以下几种:

(1) 利用 ZnO 材料本身的晶体结构和材料在水中各个晶面的不同生长速率制备结构各异的 ZnO 纳米材料。

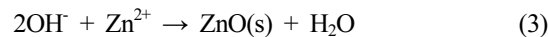
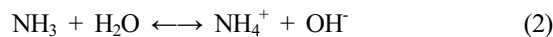
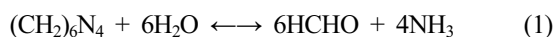
(2) 利用少量的有机物作为辅助剂制备一维纳米材料。目前这种途径被普遍采用, 用得比较多的有机物主要有表面活性剂(十六烷基四甲基溴化胺 (CTAB), 六亚甲基四胺 (HMTA), 十二烷基磺酸钠 (SDS), 络合剂(巯基乙酸 (TGA)), 聚合物(Polyacrylamide)等。

(3) 利用水相和油相形成的反胶束, 在低温水热下制备纳米材料。目前主要应用的是 CTA 一水一醇一烷烃或胺体系。该方法中温度的选择比较重要, 由于反胶束的稳定性比较差, 在高温下一般很难存在, 所以在利用反胶束制备一维纳米材料的过程中一般选择较低的温度(大约低于 160 °C), 而上述 4 种物质的比例决定了体系中胶束的孔径, 从而决定了一维 ZnO 纳米材料的直径。

水热合成法制备纳米 ZnO 颗粒的反应实质是: 将可溶性锌盐和碱液混合形成 Zn(OH)₂ 的“沉淀反应”与

Zn(OH)₂ 脱水生成 ZnO 的“脱水反应”在同一反应器内完成, 从而得到颗粒细小结晶完好的 ZnO 晶粒。

Vayssieres 等^[31]首先使用水热法在导电玻璃和 Si 衬底上生长出竖直的 ZnO 纳米棒。在此法中 ZnO 晶种层是引发纳米棒定向、规整生长的重要因素。反应溶液由 Zn(NO₃)₂ 和六甲胺(HMT)组成并遵循以下反应方程式:



其中 OH⁻ 是由 HMT 分解而来, 再与 Zn²⁺ 反应形成 ZnO。

图 13 是研究组运用一系列简单的低温(60 ~ 70 °C)水热途径直接合成出高产量、结晶好并且结构各异的 ZnO 纳米材料(纳米线^[32], 纳米棒, 纳米片^[33], 纳米花^[34]等)。合成中主要通过调节不同的反应参数来达到控制 ZnO 纳米结构的生长。

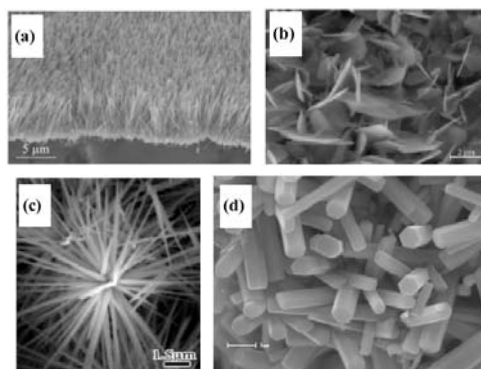


图 13 一系列水热法合成出不同形貌的 ZnO 纳米结构, (a) 纳米线; (b) 纳米片; (c) 纳米花; (d) 纳米棒

Fig. 13 A range of ZnO nanostructures synthesized via hydrothermal method, (a) nanowires; (b) nanosheets; (c) nanoflowers; (d) nanorods

总的来说, 在水热合成中影响材料形貌、大小、结构的因素主要有温度、原材料的种类、浓度、pH 值、反应时间、有机物添加剂等。反应温度提供合成材料的原动力, 因此制备 ZnO 纳米材料需要高于一定的温度。不同的材料, 不同的体系差别很大。一般温度越高, 纳米材料的直径越大, 而结晶性会更好, 并且容易形成其稳定相。但是在水热辅助反胶束或者胶束法制备一维 ZnO 纳米材料时, 由于体系的稳定性问题, 一般生长温度不超过 140 °C。而反应物浓度一般只影响材料的大小, 浓度越高, 材料的直径和长度越大。反应时间主要影响纳米材料的形貌, 一般时间越长, ZnO 纳米材料的各面宽度越大、长度越长。有机物添加剂的引入, 可以导致其有机分子在不同晶面的不同吸附状态, 引起纳米晶择优取向生长, 达到调节各晶面的生长速度, 控制纳

米晶体沿某一方向定向生长的目的。反应物的配比对材料的大小和结构也有一定的影响。溶液 pH 值对材料的形貌影响比较大。当然,在水热合成中各种影响因素对材料形貌、大小、结构的影响不是孤立的,而是互相作

用,相辅相成。

表 2 总结了一些关于水热法生长 ZnO 不同纳米结构及其对反应控制因素的研究。

表 2 不同水热方法制得不同形貌 ZnO 纳米结构

Table 2 Summary of different results and methods for hydrothermal synthesis

反应溶液	形 貌	研究目标
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, HMT	纳米棒、微米管	衬底 Si 片和导电玻璃的作用 ^[35]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, HMT	纳米棒、纳米管	衬底及晶种层的作用 ^[36]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, HMT	有序纳米线阵列	晶种层的作用 ^[37]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O ₂ , HMT, 柠檬酸盐	有序纳米柱, 纳米片	长宽比的控制: 增加柠檬酸根离子可降低长宽比 ^[38]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, Zn(Ac) ₂ ·H ₂ O, HMT	高度有序纳米棒	衬底及晶种层的作用 ^[39]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, 三乙醇胺, HCl (pH=5)	规整纳米棒	衬底及生长溶液中的抗衡离子的作用 ^[40]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, NH ₄ Cl, SC(NH ₂) ₂ , 氨水	纳米线、塔状、花状、管状 纳米结构	反应物种类、衬底预处理、反应时间及温度的影响 ^[41]
Zn(Ac) ₂ ·H ₂ O, NaOH, 柠檬酸	纳米棒、盘状、花状纳米结构	反应溶液中 pH 值的影响 ^[42-43]
对比不同反应溶液	纳米棒、星状纳米结构	调控反应条件: 配体、抗衡离子、pH 值、离子强度、沉积时间; 衬底及晶种层的影响 ^[44]
Zn 片, ZnSO ₄ ·7H ₂ O, NH ₄ ⁺ , NaOH	纳米带阵列、规整纳米线	反应溶液的浓度及反应温度的作用 ^[45-46]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, HMT, 不同有机胺添加剂及衬底	一维~三维纳米枝状结构	不同有机胺添加剂的浓度和碳链长度的影响。以及 ZnO 二次成核及生长的机理研究 ^[29]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, CTAB, 乙二胺(EDA)	中空纳米微球	有机添加剂的作用以及定向连接的反应机理 ^[47]
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, NaOH, 聚乙二醇(PEG)	管状、针状纳米棒结构	表面活性剂的组装、导向机理 ^[48]

3 ZnO 纳米材料的性能和器件

纳米线、纳米管、纳米棒、纳米片、纳米阵列、纳米花等各种纳米结构的氧化锌材料, 它们的结构和性能与块状材料显著不同, 从而体现出特殊的应用潜力, 特别是近年在场效应晶体管、肖特基二极管、紫外光探测器、气敏传感器、纳米发电机等领域的器件应用, 吸引人们极大研究兴趣。

3.1 电学领域

3.1.1 场效应晶体管

研究 ZnO 纳米结构的电学性能, 在未来纳米电器中的应用至关重要。大量研究已详细阐述了单根纳米线/棒中的电子传输过程^[49-54]。单根纳米线可通过以下程序制得良好的场效应晶体管(field effect transistor, FET): 首先在异丙醇中形成纳米线悬浮液, 而后将其沉积在 SiO₂/Si 衬底上, 利用光刻蚀技术使之两端分别固定在源

极和漏极上, 源漏之间覆盖一薄层氧化膜, 膜上溅射金属形成栅极。栅极无外加电压时, 源漏之间不导通; 当施加一较高电压时, 栅极下的半导体表面形成导电沟道。改变栅压, 可以改变沟道的宽度和电子密度, 进而改变电流。图 14(a)所示为一典型的纳米线场效应晶体管示意图。由于 ZnO 表面的氧空位和锌间隙这些本征缺陷, ZnO 纳米线显示了典型的 n 型半导体特性。图 14(b)为不同电压下的电流-电压(I-V)特性曲线。良好的传输特性如图 14(c)所示, 并且载体浓度和迁移率也可精确测量。另外, ZnO 纳米线场效应晶体管的电学性能还能通过导电 AFM 探针测量^[55]。如图 14(d)所示, 可以通过探测纳米线的局部电学特性从而证实其整体的电学性能。运用 AFM 的扫描探针能够周期性的转换导电性的开启与关闭, 这将在纳米电力学系统中获得潜在应用。

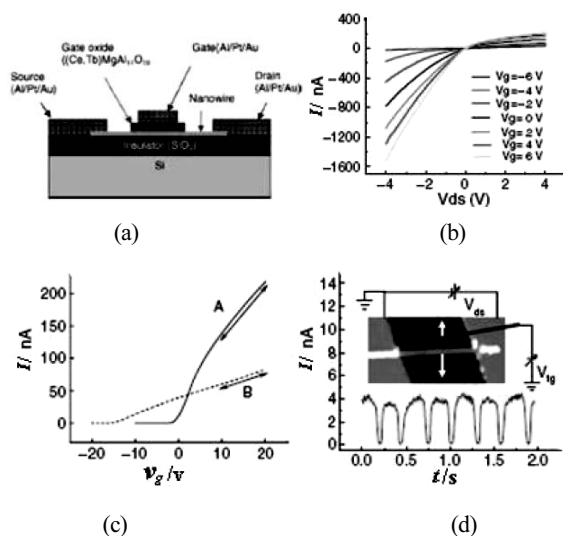


图 14 (a) ZnO 纳米线场效应晶体管(ZnO-FET)测量器件简化图; (b) ZnO 纳米线场效应晶体管的 $I-V$ 特性曲线, $V_g = -6 \sim 6V$; (c) 不同合成环境下的两根纳米线的传输特性曲线: 纳米线 A 的迁移率为 $80 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 载体浓度约为 10^6 cm^{-3} . 纳米线 B 的迁移率为 $22 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 载体浓度约为 10^7 cm^{-3} ; (d) 探针测量证实了纳米线电导率的周期调幅, 插图为测量装置图

Fig. 14 (a) ZnO nanowire FET combined with the schematic of the measurement circuit; (b) $I-V$ curves of a ZnO nanowire FET from $V_g = -6 \text{ V}$ to 6 V ; (c) Change of the transfer characteristics of two nanowires grown in different synthesis conditions. Nanowire A has a mobility of $80 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ and carrier concentration $\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$; and nanowire B has a mobility of $22 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ and carrier concentration $\sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$; (d) A demonstration of periodic modulation of the nanowire conductance by a scanning probe. The inset is a schematic of the measurement set up

3.1.2 肖特基二极管

肖特基二极管是以贵金属(金、银、铝、铂等)为正极, n 型半导体为负极, 利用二者接触面上形成的半导体能带弯曲形成的肖特基势垒而制成的金属半导体器件。ZnO 二极管效应多是由 Au 电极与 ZnO 一维纳米结构形成的金-半接触, 也称肖特基接触引起。 $I-V$ 特性曲线(图 15(a))展示了该器件具有良好的整流特征。器件制作过程同上, 器件制作完毕 2 h 及在空气中暴露 7 d 的同一产品的整流特性无明显差别。不同温度二极管的 $I-V$ 曲线如图 15(b)所示, 随着温度的降低, 正向偏压下的电流亦随之降低。但伴随着温度从 215 K 降低至 104 K, 纳米带的电阻率则上升了 2 个数量级, 显示了典型的半导体 $I-V$ 特征。

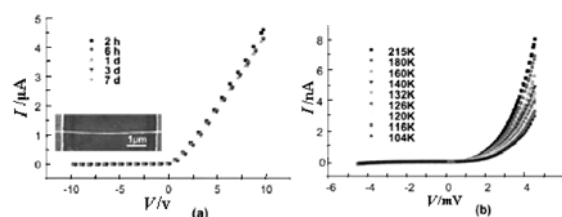


图 15 (a) 置于金电极上的单根 ZnO 纳米带在不同时间下测量的 $I-V$ 整流特性曲线, 显示了该器件的稳定性。其中插图为 ZnO 纳米带装置的 SEM 图; (b) 不同温度下测量的肖特基二极管的 $I-V$ 特性曲线, 显示了其典型的半导体特征

Fig. 15 (a) Rectifying $I-V$ characteristics of a single ZnO nanobelt lying on Au electrodes at different times after the fabrication, showing the stability of the device. Inset is the SEM image of the ZnO nanobelt device; (b) $I-V$ characteristics of the Schottky diode at different temperatures showing the semiconducting behavior

3.2 化学传感领域

金属氧化物表面的氧空位兼具电学活性和化学活性。这些氧空位作为 n 型半导体的施主物质, 可显著提高氧化物的电导率。如机理图 16(b)所示, 当 NO_2 和 O_2 等分子吸附氧空位上的电荷后, 可导致导电耗尽电子, 所以氧化气氛中的 ZnO 为高阻状态。当 ZnO 处于 CO 或 H_2 等还原气氛中, 气体将与表面的吸附氧反应, 从而降低表面 O^{2-} 的浓度, 最终导致电导率的提高。作为理想的气敏元件, ZnO 在高温下 ($\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$) 对多种气体如 CO, NH_3 , 乙醇和 H_2 均显示较高的灵敏度。最近, Wan 等^[56]通过微电动机机械技术制作出 ZnO 纳米线化学传感器, 如图 16(a)所示, 在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 当置于 Pt 叉指电极上的纳米线暴露于乙醇环境中时, 纳米线的电阻值急剧下降。另据研究表明, 由于高比表面积和小晶粒尺寸, 一维 ZnO 纳米结构(纳米线、纳米棒等)相比于二维薄膜结构有着更为优异的灵敏度。此外, 氧化锌通过掺杂可对硫化氢、氟利昂和二氧化硫等气体进行选择测试。Rodriguez 等^[57]对纳米 ZnO 气敏性测试得出, ZnO 的气体灵敏度随晶粒的减小而增加。

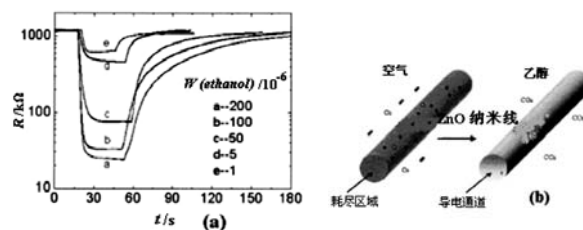


图 16 (a) ZnO 纳米线 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时置于 $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 乙醇气氛中的响应恢复时间曲线; (b) ZnO 纳米线对空气及乙醇的

气敏机理

Fig. 16 (a) Response and recovery characteristics of ZnO nanowires upon exposure to ethanol with a concentration of $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ at 300°C ; (b) the sensing mechanism of ZnO nanowires to ethanol

3.3 光学材料领域

ZnO 在室温下是直接禁带半导体, 禁带宽度为 3.4 eV , 且有较大的激子能(60 meV). 与 GaN(25 meV) 相比, ZnO 有很强的激子激活能和室温下的热能(26 meV), 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。ZnO 纳米棒的 PL 谱可用荧光分光光度计来测量^[58-61] (室温下波长为 325 nm 的氙灯作为激发光源)。ZnO 纳米棒的 PL 谱一般有 2 个发射峰, 一个在 380 nm 左右, 一个在 520 nm 左右。一般认为 380 nm 左右的发射峰是宽禁带半导体 ZnO 的带间发射; 而黄绿光发射的原因是 ZnO 中存在的氧空位, 这种氧空位会和光致空穴发生复合。ZnO 体相材料与纳米 ZnO 的 PL 特征谱图一致。但有趣的是, 当纳米线的直径降低时, 可观测到极强的绿光发射。这一现象可归因于高比表面的细长纳米线具有更多的缺陷和表面复合几率。另外, 作为纳米结构的特征效应之一, 量子限域效应可促使 ZnO 纳米带在近紫外发射峰附近发生蓝移现象。如图 17(a)所示, PL 谱展示了 ZnO 优异的紫外发射性能^[62], 并由于 ZnO 纳米线/棒的近圆柱体几何构型和较大的折射率, 使得其有望成为新一代的光波导材料^[63] (图 17(b))。同时, 由于氧化锌薄膜比 GaN 具有更高的量子效率, 且其荧光波长比 GaN 更短, 因此在光存储应用中可以进一步提高光存储的密度, 从而在光电子领域对于提高光记录和信息的存取速度起到非常重要的作用。

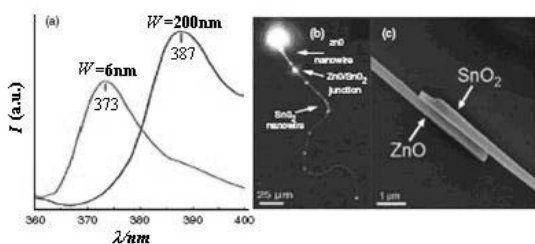


图 17 (a) 荧光谱图中, 宽度为 6 nm 和 200 nm 的 ZnO 纳米带显示了发射峰的蓝移; (b) ZnO 纳米线引导光进入 SnO_2 纳米带的荧光谱图; (c) 线-带接合的 SEM 图

Fig.17 (a) PL spectra of 6 and 200 nm wide ZnO nanobelts show a blue shift of the emission peak; (b) A PL image of a ZnO nanowire guiding light into a SnO_2 nanoribbon and (c) an SEM

image of the wire-ribbon junction

如果一维纳米结构的首尾两端平行的晶面非常光滑, 单根纳米线结构本身就可作为光学谐振腔, 室温下, 只要有合适的激发就可得到纳米线的激光发射。Huang 等和 Liu 等相继报道了室温下 ZnO 纳米线阵列的紫外激光发射^[64-65]。其激光发射的阈值通常在 $40 \sim 100\text{ kW/cm}^2$ 之间, 并且 ZnO 晶体结晶性越高, 阈值越低。近来, 有报道 ZnO 纳米线还可作为次级光波导物质, ZnO 纳米线与 SnO_2 纳米带的联结能够引导输送光的发射。这一发现表明 ZnO 纳米结构将来可用于集成光电子电路的制造和应用。

3.4 催化及光催化领域

由于纳米氧化锌具有极强的表面效应, 表面原子数与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度地增加, 粒子的表面能及表面张力也随着增加, 从而引起纳米粒子性质的变化; 同时纳米氧化锌的表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部原子有所不同, 存在许多悬空键, 并具有不饱和性质, 因而极易与其他原子相结合而趋于稳定, 所以具有很高的化学活性; 另外, 由于纳米氧化锌大的比表面积, 表面的键态与颗粒内部不同, 表面原子配位不全, 这就导致表面活性位置增多, 形成凹凸不平的原子台阶, 加大了反应接触面。因此纳米氧化锌比普通氧化锌具有更高的催化活性及光催化活性。有一些高分子聚合物的氧化、还原以及在有机合成与分解反应中, 采用纳米氧化锌作催化剂, 能极大提高反应速率和产品质量。最近, Wang 等^[66]用简单的一步水热法在离子液体中合成出形貌各异的 ZnO 纳米结构, 并且系统考察了各种结构的纳米 ZnO 对罗丹明 B 的光降解催化能力 (图 18)。从而发现, 分散良好的均质 ZnO 纳米颗粒和纳米线展示了最佳的光催化活性。

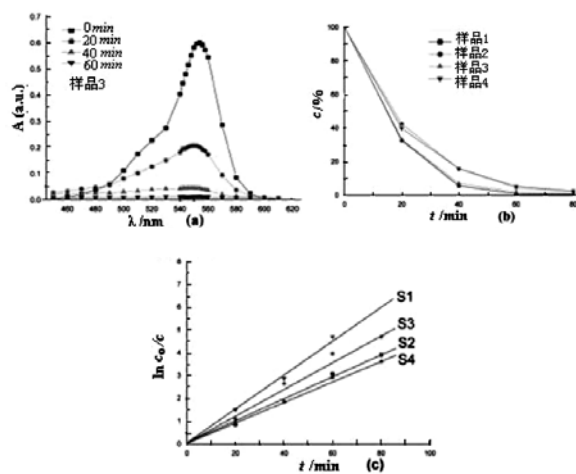


图 18 (a) 样品 3 在不同紫外光照射时间下降解罗丹明 B 溶

液; (b) 研究 1~4 号样品在不同紫外光照射时间下剩余罗丹明 B(CO) 的浓度; (c) 经不同紫外光照射后相应罗丹明 B 的吸光度。S1(蓝): 纳米颗粒; S2(红): 纳米线; S3(黑): 纳米棒; S4(绿): 长径比不同的纳米棒

Fig. 18 (a) Absorbance spectra of Rhodamine B dyes aqueous solutions after UV irradiation in the presence of sample 3 during different irradiation times; (b) the concentration of residual Rhodamine B with different UV irradiation times in the presence of samples 1~4, and (c) relative absorbance of Rhodamine B dyes in aqueous solutions after different UV irradiation times.

S1 (blue): sample 1; S3 (red): sample 3;

S2 (black): sample 2; S4 (green): sample 4

通过研究液氮温度下纳米氧化锌光催化氧化 C_7H_{16} 和 SO_2 的过程中发现, 其光催化活性随其顺磁共振(ESR)信号强度的减小而下降。说明氧空位在光催化反应中起重要作用。同时发现在催化反应中, 氧空位越多, 催化活性越高。另外, 在紫外线照射下, 纳米氧化锌光催化反应可除去多种有毒气体, 并能与多种有机物(包括细菌内的有机物)发生氧化反应, 从而把大多数病毒和细菌杀死, 因此可被广泛应用于空气净化、废水处理等领域。

3.5 压电性能

ZnO 是一种既具半导体性能又有压电性能的新型材料, 这一优点使得 ZnO 具备一些其他材料无可比拟的独特功能。近年来应用 ZnO 制备了一种新兴器件——纳米发电机。

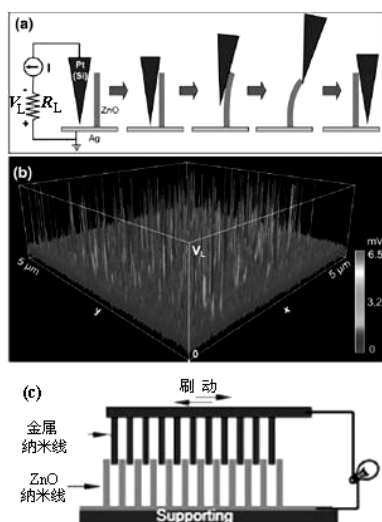


图 19 (a) 利用导电 AFM 探针将纳米线压电性能转化为电能的实验装置; (b) 实验测得的 ZnO 纳米线阵列输出电压; (c) 运用金属纳米线“刷”动 ZnO 纳米阵列, 从而制成新型纳米发电机装置

Fig. 19 (a) Experimental set-up and procedures for generating electricity by deforming a piezoelectric NW using a conductive AFM tip; (b) Output voltage image map of ZnO NW arrays; (c) Schematic model of the nanogenerator

Wang 等^[67]用导电型的 AFM 针尖推动竖直的 ZnO 纳米线, 在纳米尺度内将机械能从针尖转移成纳米线的弹性形变能^[68], 于是, 根据压电效应, 纳米线便可能产生极化电荷, 进而放电。图 19(a)和(b)所示为该器件的机理以及实验测得的 ZnO 纳米线阵列输出电压。

此外, 为了在生物体内获得相应能量, 还需研究在流动性衬底上制备纳米发电机并捕获低频率激发能(大约在 10 Hz)^[69]。最初, 纳米发电机来源于锯齿形电极发电机理, 近来 Wang 等^[70]又用金属纳米线代替锯齿电极, 如图 19(c)所示。这些金属纳米线就像排布整齐的 AFM 探针阵列, 沿着 ZnO 纳米阵列来回“刷”动, 引发机械形变进而获得电荷。整个发电过程是半导体效应(肖特基接触)和压电效应有耦合的结果。此研究若将纳米线生长在具有柔韧度的高分子基片或纤维上, 而后利用生物匹配性植入生物体内, 即可有望通过机体运动、肌肉伸缩等运动使生物体获取能量, 将在生命科学领域具有重要的作用。

4 结语

作为一种新型半导体材料, ZnO 纳米材料因其独特的光、电、磁、声等性质而使其在众多方面具有广泛的应用前景。本文综述了 ZnO 材料的不同制备方法以及各种反应条件控制因素, 并广泛介绍了 ZnO 各类新型应用器件。当然, 未来还有许多研究等待探索, 后续工作应着重开发简单高效、易于工业化的 ZnO 制备技术, 深入研究 ZnO 纳米材料大范围、持续稳定的应用于太阳能电池、光电导材料、光致发光器件、气体传感器和生物传感器等终端产品, 充分发挥 ZnO 材料的特性。相信随着制备技术的进一步完善和应用研究的不断深入, 纳米氧化锌必将成为 21 世纪大放异彩的新型材料。

[参考文献](References)

- [1] CHOOPUN S, VISPUTE R D, NOCH W, et al. Oxygen pressure-retuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(25): 3947-3949.
- [2] 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.
- [3] BATES C H, WHITE W B, ROY R. New high-pressure polymorph of zinc oxide [J]. Science, 1962, 137(3534): 993.
- [4] JAFFE J E, HESS A C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 7903-7909.
- [5] PEARTON S J, NORTON D P, STEINER I. Recent progress in

- processing and properties of ZnO [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2003, 34(1-2): 3-32.
- [6] PALMER D W. Properties of the II-VI compound semiconductors, [EB/OL].[2002.06]. <http://www.semiconductors.co.uk>
- [7] CHANG P C, FAN Z Y, WANG D W. ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method [J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 5133-5137.
- [8] FUJITA S, KIM S W, UEDA M, et al. Artificial control of ZnO nanostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 272(1-4): 138-142.
- [9] WANG F F, CAO L, PAN A L, et al. Synthesis of tower-like ZnO structure and visible photoluminescence origins of varied-shaped ZnO nanostructures [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(21): 7655-7660.
- [10] WAGNER R S, ELLIS W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth (new method growth catalysis from impurity whisker epitaxial + large crystals Si E) [J]. *Appl Phys Lett*, 1964, 4(2): 89.
- [11] GAO P X, DING Y, WANG Z L. Crystallographic orientation-aligned ZnO nanorods grown by a tin catalyst [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(9): 1315-1320.
- [12] BAE S Y, Seo H W, Choi H C, et al. Heterostructures of ZnO nanorods with various one-dimensional nanostructures [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(33): 12318-12320.
- [13] SONG J H, WANG X D, WANG Z L. Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on nitrides [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(20): 9869-9872.
- [14] WANG X D, SONG J H, WANG Z L. Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices [J]. *J Mater Chem*, 2007, 17: 711-720.
- [15] 张旭东, 刑英杰, 奚中和, 等. 类单晶氧化锌纳米棒的制备与表征[J]. *真空科学与技术学报*, 2004, 24(1): 16-18.
- [16] ZHANG X D, XING Y J, XI Z H, et al. Synthesis and characterization of quasi-single crystalline ZnO nanorods [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2004, 24(1): 16-18. (in Chinese)
- [17] HU P A, LIU Y Q, WANG X B, et al. Tower-like structure of ZnO nanocolumns [J]. *Chem Comm*, 2003, 1304-1305.
- [18] PAN. Z W, MAHURIN S M, DAI S, et al. Nanowire array gratings with ZnO combs [J]. *Nano Lett*, 2005, 5(4): 723-727.
- [19] ZHANG J, YANG Y D, XU B L, et al. Shape-controlled synthesis of ZnO nano- and micro-structures [J]. *J Cryst Growth*, 2005, 280(3-4): 509-515.
- [20] PARK W I, KIM D H, JUNG S W, et al. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(22): 4232-4234.
- [21] LEE K B, LEE S M, CHEON J. Size-controlled synthesis of Pd nanowires using a mesoporous silica template via chemical vapor infiltration [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(7): 517-520.
- [22] ZHANG X Y, ZHANG L D, MENG G W, et al. Synthesis of ordered single crystal silicon nanowire arrays [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(16): 1238-1241.
- [23] JIE J H, WANG G Z, WANG G Z, et al. Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods on porous aluminum oxide template [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(32): 11976-11980.
- [24] FAN H J, FUHRMANN B, SCHOLZ R, et al. Well-ordered ZnO nanowire arrays on GaN substrate fabricated via nanosphere lithography [J]. *J Cryst Growth*, 2006, 287(1): 34-38.
- [25] TAK Y, YONG K. Controlled growth of well-aligned ZnO nanorod array using a novel solution method [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(41): 19263.
- [26] AJAYAN P M, STEPHAN O, REDLICH P, et al. Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures [J]. *Nature*, 1995, 375(6532): 564-567.
- [27] WU H Q, WEI X W, SHAO M W, et al. Synthesis of zinc oxide nanorods using carbon nanotubes as templates [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 265(1-2): 184-189.
- [28] 张绍岩, 丁士文, 刘淑娟, 等. 均相沉淀法合成纳米 ZnO 及其光催化性能研究[J]. *化学学报*, 2002, 60(7): 1225-1229.
- [29] ZHANG S Y, DING S W, LIU S J, et al. Synthesis and photocatalytic property of nano-ZnO [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(7): 1225-1229. (in Chinese)
- [30] CHEN Y W, LIU Y C, LU S X, et al. Optical properties of ZnO and ZnO: In nanorods assembled by sol-gel method [J]. *J Chem Phys*, 2005, 123: 134701.
- [31] SOUNART T L, LIU J, VOIGT J A, et al. Secondary nucleation and growth of ZnO [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15786-15793.
- [32] HE Y J. Preparation and modification of ZnO microspheres using a pickering emulsion as template [J]. *Mater Lett*, 2005, 59(1): 114-117.
- [33] VAYSSIERES L, KEIS K, LINDQUIST S E, et al. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(17): 3350-3352.
- [34] XU F, YUAN Z Y, DU G H, et al. Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: Large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(2): 588-594.
- [35] XU F, YUAN Z Y, DU G H, et al. High-yield synthesis of single-crystalline ZnO hexagonal nanoplates and accounts of their optical and photocatalytic properties [J]. *Appl Phys A*, 2007, 86(2): 181-185.
- [36] DU G H, XU F, YUAN Z Y, et al. Flowerlike ZnO nanocones and nanowires: Preparation, structure, and luminescence [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 243101.
- [37] Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(5): 464-466.
- [38] SUN Y, RILEY D J, ASHFOLD M N R. Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO film-coated Si substrates [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(31): 15186-15192.
- [39] GREENE L, E LAW M, TAN D H, et al. General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds [J]. *Nano Lett*, 2005, 5(7): 1231-1236.
- [40] TIAN Z R, VOIGT J A, LIU J, et al. Complex and oriented ZnO nanostructures [J]. *Nat Mater*, 2003, 2: 821-826.
- [41] CHEN Z T, GAO L. A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method [J]. *J Cryst Growth*, 2006, 293(2): 522-527.
- [42] BOYLE D S, GOVENDER K, BIREN P. Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: Substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth [J]. *Chem Comm*, 2002, 80-81.
- [43] WANG Z, QIAN X F, YIN J, et al. Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route [J]. *Langmuir*, 2004, 20(8): 3441-3448.
- [44] ZHANG H, YANG D R, LI D S, et al. Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process [J]. *Cryst Growth Des*, 2005, 5(2): 547-550.

- [45] ZHANG H, YANG D R, LI S Z, et al. Controllable growth of ZnO nanostructures by citric acid assisted hydrothermal process [J]. *Mater Lett*, 2005, 59(13): 1696-1700.
- [46] GOVENDER K, BOYLE D S, KENWAY P B. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution [J]. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2575-2591.
- [47] XU F, YUAN Z Y, DU G H, et al. A low-temperature aqueous solution route to large-scale growth of ZnO nanowire arrays [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 2569-2574.
- [48] LU C H, QI L M, YANG J H, et al. Hydrothermal growth of large-scale micropatterned arrays of ultralong ZnO nanowires and nanobelts on zinc substrate [J]. *Chem Commun*, 2006, 3551-3553.
- [49] LIU B, ZENG H C. Hollow ZnO microspheres with complex nanobuilding units [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 5824-5826.
- [50] ZHOU X F, ZHANG D Y, ZHU Y, et al. Mechanistic investigations of PEG-directed assembly of one-dimensional ZnO nanostructures [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25734-25739.
- [51] CHIK H, LIANG J, COLUTIER S G, et al. Periodic array of uniform ZnO nanorods by second-order self-assembly [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3376.
- [52] LIU C H, YIU W C, AU F C K, et al. Electrical properties of zinc oxide nanowires and intramolecular p-n junctions [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 3168.
- [53] LI Q H, WAN Q, LIANG Y X, et al. Electronic transport through individual ZnO nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4556.
- [54] HEO Y W, TIEN L C, NORTON D P, et al. Electrical transport properties of single ZnO nanorods [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2002.
- [55] ARNOLD M S, AVOURIS P, WEI P, et al. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 107(3): 659-663.
- [56] HAZANI M, SHVARTS D, PELED D, et al. Self-assembled carbon-nanotube-based field-effect transistors [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5052.
- [57] FAN Z Y, LU J G. Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors characterized with scanning probes [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 032111.
- [58] WAN Q, LI Q H, CHEN J, et al. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3654.
- [59] RODRIGUEZ J A, JIRSAK T, DVORAK J, et al. Reaction of NO₂ with Zn and ZnO : Photoemission, XANES, and density functional studies on the formation of NO₃ [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 104(2): 319-328.
- [60] FAN H J, SCHOLZ R, KOLB F M, et al. On the growth mechanism and optical properties of ZnO multilayer nanosheets [J]. *Appl Phys A*, 2004, 79(8): 1895-1900.
- [61] KIM T Y, KIM J Y, KUMAR M S, et al. Influence of ambient gases on the morphology and photoluminescence of ZnO nanostructures synthesized with nickel oxide catalyst [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 270(3-4): 491-497.
- [62] ZHAO D X, ANDREAZZA C, ANDREAZZA P, et al. Temperature-dependent growth mode and photoluminescence properties of ZnO nanostructures [J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 399(4-6): 522-526.
- [63] LEE W, JEONG M C, MYOUNG J M. Evolution of the morphology and optical properties of ZnO nanowires during catalyst-free growth by thermal evaporation [J]. *Nanotechnology*, 2004, 15: 1441-1445.
- [64] WANG X D, DING Y, SUMMERS C J, et al. Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(26): 8773-8777.
- [65] LAW M, SIRBULY D J, JOHNSON J C, et al. Nanoribbon waveguides for subwavelength photonic integration [J]. *Science*, 2004, 305(5688): 1269-1273.
- [66] HUANG M H, MAO S, FEICH H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [67] LIU C H, ZAPIEN J A, YAO Y, et al. High-density, oriented ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(10): 838-841.
- [68] WANG L, CHANG L X, ZHAO B, et al. Systematic investigation on morphologies, forming mechanism, photocatalytic and photoluminescent properties of ZnO nanostructures constructed in ionic liquids [J]. *Inorg Chem*, 2008, 47(5): 1443-1452.
- [69] WANG Z L, SONG J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays [J]. *Science*, 2006, 312(5771): 242-246.
- [70] SONG J H, ZHOU J, WANG Z L. Piezoelectric and semiconducting coupled power generating process of a single ZnO belt/wire: A technology for harvesting electricity from the environment [J]. *Nano Lett*, 2006, 6(8): 1656-1662.
- [71] QIN Y, WANG X D, WANG Z L. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging [J]. *Nature*, 2008, 451: 809-813.
- [72] WANG Z L. Energy harvesting for self-powered nanosystems [J]. *Nano Res*, 2008, 1: 1-8.