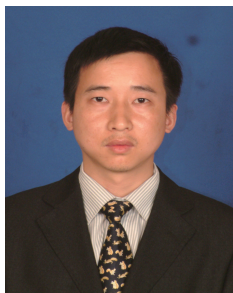


# 一维 ZnO 纳米结构掺杂的研究进展

何 苗, 陈建林, 李鹏辉, 陈 荐, 任延杰, 周 艺, 彭卓寅

(长沙理工大学能源与动力工程学院 能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室, 湖南 长沙 410114)



陈建林

**摘 要:** 一维 ZnO 纳米结构, 具有宽带隙半导体性、压电性、室温下大激子束缚能、各向异性、低维结构等特性, 故被广泛深入地研究应用于诸多领域。采用各种途径生长的形貌丰富的一维 ZnO 纳米结构, 被广泛应用于纳米发电机、太阳能电池、光电化学分解水、发光二极管、激光器、气体敏感器件、自旋电子器件等领域。然而, 本征一维 ZnO 纳米结构还存在很多缺点, 限制其应用范围。通过掺杂可以增强或赋予其某些特殊功能, 近年来一维 ZnO 纳米结构掺杂引起研究者的极大关注。从掺杂类型的角度出发, 综述了近年来国内外一维 ZnO 纳米结构掺杂方面的研究进展, 包括 n 型、p 型、稀磁半导体以及其它掺杂, 讨论了一维 ZnO 纳米结构掺杂存在的主要问题, 并对进一步研究与开发提出展望。

**关键词:** 氧化锌; 一维材料; 纳米结构; 掺杂; 功能材料

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)05-0387-08

## Research Progress on Doping of One-Dimensional ZnO Nanostructures

HE Miao, CHEN Jianlin, LI Penghui, CHEN Jian, REN Yanjie, ZHOU Yi, PENG Zhuoyin

(Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization, Education Department of Hunan Province, School of Energy Science & Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** One-dimensional ZnO nanostructures have been extensively studied and applied in diverse fields, due to their wide bandgap semiconductor property, piezoelectricity, large exciton binding energy, anisotropism and low dimensional nanostructure characteristics. Many routes can be adopted to grow diverse morphological one-dimensional ZnO nanostructures which have been used in different fields such as nanogenerators, solar cells, photoelectrochemical water splitting, light emitting diodes, lasers, gas sensitive devices, spin electronics, etc. However, there are many shortcomings in one-dimensional intrinsic ZnO nanostructures, which limit their applications. In recent years, the one-dimensional doped ZnO nanostructures have drawn great attention since doping can enhance or give them some novel and peculiar characteristics. This article gives a comprehensive overview of the progress of one-dimensional doped ZnO nanostructures that has been made within the context of doping types, including n-doping, p-doping, diluted magnetic semiconductor doping, etc. Furthermore, the problems for the doping of one-dimensional ZnO nanostructures have been discussed, and the prospect of further research and development have been proposed.

**Key words:** zinc oxide; one-dimensional materials; nanostructures; doping; functional materials

### 1 前 言

氧化锌(ZnO)属于 II-VI 族化合物半导体, 它的离子性处于共价键与离子键之间, 是一类具有广泛应用前景

的功能材料<sup>[1]</sup>。本征 ZnO 具有宽带隙(3.37 eV)、室温下大激子束缚能(60 meV)、可见光透明、半导体性、压电性等特性。六方纤锌矿结构是 ZnO 在大气环境中的热力学稳定相, 其晶体结构可以看作是由  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{O}^{2-}$  按  $\text{sp}^3$  杂化的四面体配位方式, 沿  $c$  轴交替堆积而成的晶面组成, 如图 1 所示。一个典型的特性是具有极性和非极性晶面, 由于  $\text{Zn}^{2+}$  带正电,  $\text{O}^{2-}$  带负电, 这样在(0002)晶面上将交替产生很大的极性; (0002)晶面顶层为  $\text{Zn}^{2+}$  时, 带正电, 又具有高的表面能, 将阴离子吸引在它的极性面上; 接下来的(0002)晶面顶层为  $\text{O}^{2-}$ , 带负电, 将正

收稿日期: 2016-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(51172031); 湖南省研究生科研创新项目(CX2017B481)

第一作者: 何 苗, 女, 1991 年出生, 硕士研究生

通讯作者: 陈建林, 男, 1975 年出生, 副教授, Email:

cjlinhunu@csust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.05.09

离子吸引在它的极性面上；其它晶面例如侧向的(2110)、(0110)晶面相对为非极性晶面，所以沿[0002]晶向晶体生长速度最快，最后生长成为一维六方 ZnO 晶体。

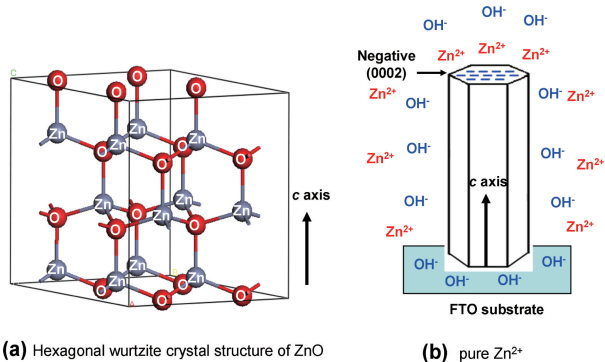


图 1 六方纤锌矿 ZnO 的晶胞结构与生长模型示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the cell structure and growth model of the six-party zinitite ZnO

一维 ZnO 纳米结构可以通过多种途径生长，并可以通过调控工艺条件控制其形貌，包括纳米棒、纳米线、纳米管、纳米环、纳米带等以及由它们构筑的异质结构、双晶结构、层级结构、树枝状结构、花瓣状结构、海胆型结构等复杂纳米结构<sup>[2-4]</sup>。

目前，一维 ZnO 纳米结构的生长方法大致可以分为气相法和湿化学法 2 种途径。气相法包括物理气相沉积(PVD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)、气液固方法(VLS)、脉冲激光沉积(PLD)等，这些方法都需在真空条件下进行，存在形貌难以控制、产率低、成本高、面积受限、衬底受限等缺点。相对来说，湿化学法合成一维 ZnO 纳米结构的生长温度低、工艺简单、成本较低，包括水热法、电沉积法、静电纺丝法、模板法等<sup>[5]</sup>。王中林教授对湿化学法合成一维 ZnO 纳米结构进行了全面的阐述，主要包括合成方法及机理、不同形貌的纳米结构、生长位置的控制、掺杂及合金化等以及它们在催化、疏水性表面、传感器、电子、光学、光电子、能量捕获等方面的应用<sup>[6]</sup>。在这些方法中，电沉积法由于能够实现低成本、大面积、形貌可控、高度有序的一维 ZnO 纳米结构的生长而倍受关注<sup>[7]</sup>。Skompska 等<sup>[8]</sup>对电沉积 ZnO 纳米棒阵列的生长机理和如何通过调整工艺参数以获得理想的形貌、尺寸、密度等进行了全面的论述。

由于一维 ZnO 纳米结构具有比表面积大、电子传输速率快、量子限域效应、压电效应、光衍射等特点，近年来各种基于一维 ZnO 纳米结构阵列的器件被开发出来，在纳米压电发电机<sup>[9, 10]</sup>、染料敏化太阳能电池<sup>[11-14]</sup>、量子点敏化太阳能电池<sup>[15, 16]</sup>、光电化学分解水<sup>[17-20]</sup>、发光二极管<sup>[6]</sup>、激光器、气体敏感器件<sup>[6]</sup>、自旋电子器

件<sup>[6]</sup>、绒面陷光透明电极<sup>[21-23]</sup>等领域展现出广阔的应用前景<sup>[24-27]</sup>。

然而，本征一维 ZnO 纳米结构由于本征施主能级缺陷(O 空位和 Zn 间隙)或氢杂质使其表现为 n 型半导体。本征 ZnO 导电性较差，限制了其在电子传输领域的应用。由于本征施主能级缺陷、受主掺杂固溶度和自补偿机制使得 p 型 ZnO 掺杂非常困难，制约其制作成 pn 结型器件。掺杂是将其它原子引入用来替代基体晶格的原子，从而增强或赋予材料某些特殊功能。n 型掺杂可以使 ZnO 载流子浓度达到  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ，使其从绝缘体转化为 n 型半导体，再到金属导电性的转变，而且能够保持其透光性。Fe, Co, Ni 等 n 型掺杂可以使 ZnO 具有高居里温度的铁磁性，而第 I、V 族元素原子掺杂或共掺杂还可以使 ZnO 变成 p 型半导体<sup>[1]</sup>。因此，近年来一维 ZnO 纳米结构掺杂引起研究者极大的关注。通过将其它原子掺入到一维 ZnO 纳米结构中，可实现增强导电性、调整带隙宽度、p 型半导体、稀磁半导体等<sup>[28-32]</sup>目的，使其应用更为广泛。本文主要从 n 型、p 型、稀磁半导体和其它掺杂的角度出发，综述了近年来国内外一维 ZnO 纳米结构掺杂方面的一些研究进展，探讨了掺杂对一维 ZnO 纳米结构的导电性、导电类型、带隙、铁磁性等的影响，掺杂原子包括 Co<sup>[28]</sup>, Mg<sup>[29, 30]</sup>, Na<sup>[33]</sup>, Li<sup>[34]</sup>, Sn<sup>[35]</sup>, Sb<sup>[36]</sup>, Ag<sup>[37]</sup>, Cr<sup>[31, 38]</sup>, Mn<sup>[39]</sup>, Ni<sup>[40]</sup>, Al<sup>[41-43]</sup>, In<sup>[44, 45]</sup>, Ga<sup>[46]</sup>等。

## 2 一维 ZnO 纳米结构掺杂主要类型与研究进展

### 2.1 n 型掺杂

一维 ZnO 纳米结构 n 型掺杂，可选用第 III、IV、VII 族等施主掺杂元素，最为常用的为 Al, Ga, In 等第 III 族元素。Bi 等<sup>[43]</sup>采用简单的低温水热法在 AZO 籽晶层制备生长 ZnO 纳米线和 Al 掺杂的 ZnO 纳米线(图 2)，然后把 WO<sub>3</sub>沉积在纳米线表面，比较其电致变色性能。结果表明，WO<sub>3</sub>修饰的 Al 掺杂 ZnO 纳米结构与 WO<sub>3</sub>/ZnO 相比，具有更高的表面体积比，且更为紧凑，表现出更快的开关时间、更高的色彩对比度和着色效率，而且用 WO<sub>3</sub>电致变色薄膜制成的 AZO 纳米电极在应用时有更低的驱动电压。

Zhao 等<sup>[46]</sup>水热合成了 Ga 掺杂 ZnO 纳米线，将其用于气体传感器中的纳米发动机(图 3)，实现了高灵敏度和快速响应的压电式湿度传感。Ga 掺杂 ZnO 纳米线产生的压电输出，可以作为驱动装置的电源和检测湿度的传感信号。Ga<sup>3+</sup>提供许多施主缺陷产生强静电场，在室温相对湿度为 80%时，压电输出降低，灵敏度高达 358，

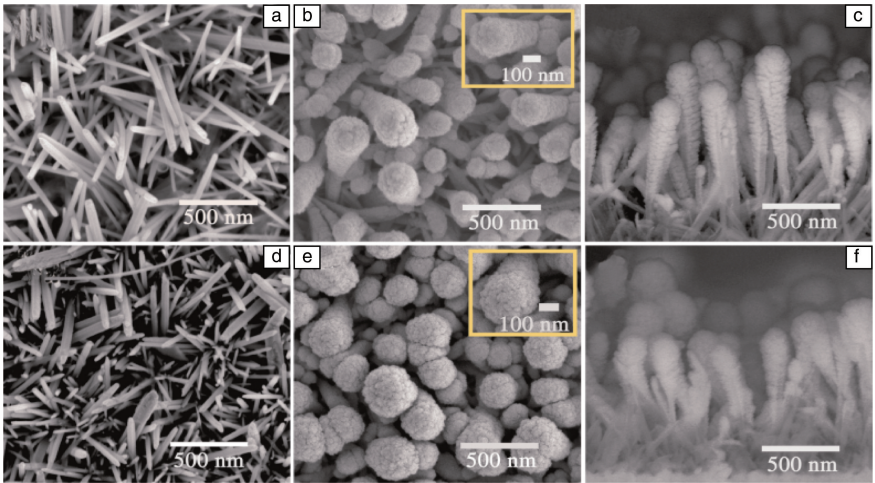


图2 俯视SEM照片：(a) ZnO 纳米线，(b) WO<sub>3</sub>/ZnO，(d) AZO 纳米线，(e) WO<sub>3</sub>/AZO（插图分别是对应的放大图）；截面SEM照片：(c) WO<sub>3</sub>/ZnO，(f) WO<sub>3</sub>/AZO<sup>[43]</sup>

Fig. 2 Top view SEM images: (a) ZnO NWs, (b) WO<sub>3</sub>/ZnO, (d) AZO NWs, (e) WO<sub>3</sub>/AZO (insets are corresponding enlarged top images); cross-sectional SEM images: (c) WO<sub>3</sub>/ZnO, (f) WO<sub>3</sub>/AZO<sup>[43]</sup>

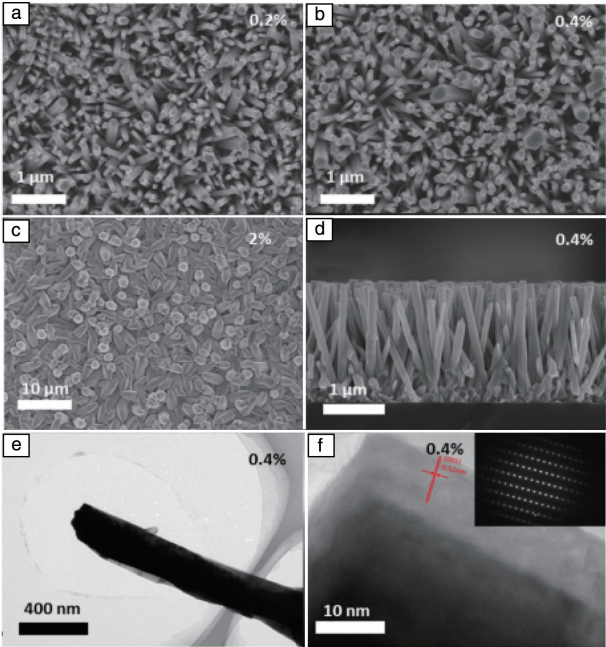


图3 不同 Ga 掺杂浓度的 Ga 掺杂 ZnO 纳米线的 SEM 照片：(a) 0.2%，(b) 0.4%，(c) 2%；掺杂浓度为 0.4% 的 Ga 掺杂 ZnO 纳米线微观形貌：(d) 侧视 SEM 照片，(e) TEM 照片，(f) HRTEM 和选择区域电子衍射照片<sup>[46]</sup>

Fig. 3 SEM images of Ga-doped ZnO NWs with different Ga doping concentrations: (a) 0.2%, (b) 0.4%, (c) 2%; micro-structure of Ga-doped ZnO NWs with a concentration of 0.4%: (d) side view SEM image, (e) TEM image, (f) HRTEM image and select area electron diffraction pattern<sup>[46]</sup>

供电/主动式气体传感器中可以提高压电式湿度传感性能。

Yun 等<sup>[47]</sup>通过低温水热法在 Si 基底上合成了不同浓度的 Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列，并研究了掺杂后纳米棒的结构、元素组成和光学性能等。结果表明 ZnO 纳米棒阵列的形态、密度和表面成分对锌和铝前驱体浓度的变化较为敏感。其紫外/可见光发射峰比值(IUV/IVIS)随掺杂水平的增加而增加，这可能是由于掺 Al 后 ZnO 纳米棒中氧空位的降低造成的。

一维 ZnO 纳米结构中通过掺杂施主元素，其电导率可以提高几个数量级<sup>[48, 49]</sup>。本课题组采用电沉积法实现了形貌结构可控的大面积 Al 掺杂 ZnO 纳米线阵列的生长，该材料具有优良的导电性和绒面陷光效应，这种自组装生长的绒面陷光结构相比于一般的刻蚀法制绒具有显著的优势，可以应用于各类薄膜太阳能电池的透明电极<sup>[23]</sup>。

2.2 p 型掺杂

p 型掺杂 ZnO 纳米结构为第 I、V 族元素原子代替 ZnO 里 Zn 或 O 原子。作为 p 型掺杂元素的第 IA 族(Li, Na, K)<sup>[50, 51]</sup>和第 VA 族(N, P, As, Sb)<sup>[52-55]</sup>元素研究较多。通过理论分析，第 IA 族元素因浅受主能级被认为是理想的掺杂元素<sup>[56]</sup>，而 As, Sb 掺杂 ZnO 纳米结构因具有低形成能、低受体电离能、更高的 p 型导电率而被认为是更具潜力的元素。目前已有不少 p 型掺杂 ZnO 纳米结构的报道，但由于存在大量的本征缺陷(V<sub>o</sub>、Zn<sub>i</sub>)，p 型掺杂 ZnO 纳米结构仍很难获得。良好的结晶度和高取向性的 ZnO 纳米结构制备仍较为困难，其结构特性的

远高于未掺杂的 ZnO 纳米线；响应时间为 5 s，也比未掺杂的 ZnO 纳米线短得多。研究表明，引入掺杂元素到自



控制如形态、密度和直径分布等仍然具有挑战性。

Ma 等<sup>[57]</sup>通过在 90 °C 下水热合成 Li 掺杂 ZnO 纳米棒,在 TiO<sub>2</sub> 上垂直生长,作为染料敏化太阳能电池(DSSC)的光阳极,并对 Li 掺杂 ZnO 纳米棒的形态、晶体结构和光致发光特性进行了研究。结果表明,摩尔质量分数为 10% 的 Li 掺杂 ZnO 纳米棒可以显著提高其在 DSSC 中的光电性能,这是由于 Li 掺杂后降低了 ZnO 纳米棒的电阻率,抑制了电子复合损耗,提高了开路电压和短路电流密度。

Ye 等<sup>[33]</sup>通过无催化剂化学气相沉积法在硅衬底上生长 Na 掺杂 ZnO 纳米棒。通过元素分析发现,掺杂浓度(原子质量分数)在 0.5%~3.7% 范围内的 Na 掺杂 ZnO 纳米棒性能较好,这表明 ZnO 纳米棒的形态和电学性质高度依赖于 Na 浓度。霍尔效应表明,Na 掺杂 p-ZnO 纳米棒的空穴浓度大约为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。随温度变化的光致发光测量降到 10 K 证实是浅受体水平,为 132 meV。理想的整流行为可以从 Na 掺杂的 p-ZnO 纳米棒/ZnO/n-Si 结构的 I-V 特性观察到,其开启电压约为 2.5 V。

Liang 等<sup>[36]</sup>用适量  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  和  $\text{SbCl}_3$  的混合液,通过电沉积法制备了 Sb 掺杂 ZnO 纳米棒阵列(图 4)。研究了不同生长参数对 Sb 掺杂 ZnO 纳米棒结构和光学性能的影响,发现电位对 Sb 掺杂 ZnO 纳米棒的形状、晶体质量和 Sb 掺杂水平有很大影响。增加  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  浓度、加入  $\text{SbCl}_3$  均能促进掺 Sb 的 ZnO 的成核,还可以延缓后续纳米棒的生长,从而影响纳米棒直径,实现高 Sb 掺杂的 ZnO 纳米棒阵列(图 5),并证实其为 p 型导电体。

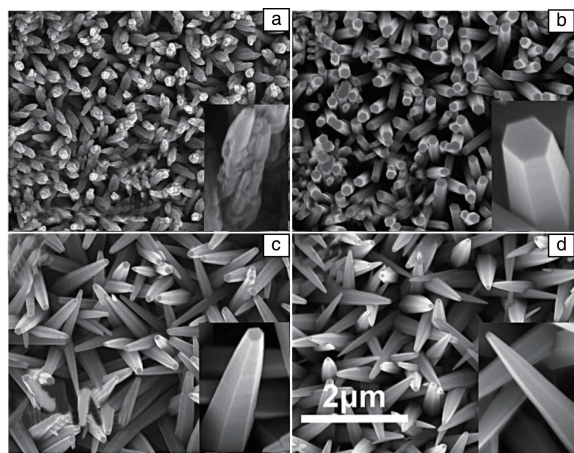


图 4 不同外加电压下电沉积 Sb 掺杂 ZnO 纳米棒的 FESEM 照片:

(a) -0.75 V, (b) -0.80 V, (c) -0.85 V, (d) -0.90 V<sup>[36]</sup>

Fig. 4 FESEM images of Sb-doped ZnO nanorods electrodeposited at different applied potential: (a) -0.75 V, (b) -0.80 V, (c) -0.85 V, (d) -0.90 V<sup>[36]</sup>

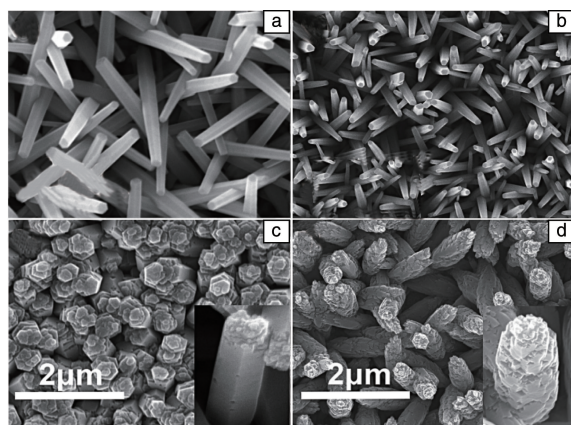


图 5 不同  $\text{SbCl}_3$  浓度下电沉积 Sb 掺杂的 ZnO 纳米棒阵列 FESEM 照片: (a) 0, (b) 0.125 mM, (c) 0.185 mM, (d) 0.25 mM<sup>[36]</sup>

Fig. 5 FESEM images of the Sb-doped ZnO nanorod arrays electrodeposited at different  $\text{SbCl}_3$  concentrations: (a) 0, (b) 0.125 mM, (c) 0.185 mM, (d) 0.25 mM<sup>[36]</sup>

方芳等<sup>[37]</sup>采用二步水浴法合成了自支撑 Ag 掺杂 ZnO 花状纳米线阵列(图 6),在低温下(85 K)的 PL 谱中发现在 3.315 eV 和 3.360 eV 处存在与受主能级相关的  $\text{A}^0\text{X}$  和 FA 发射峰。

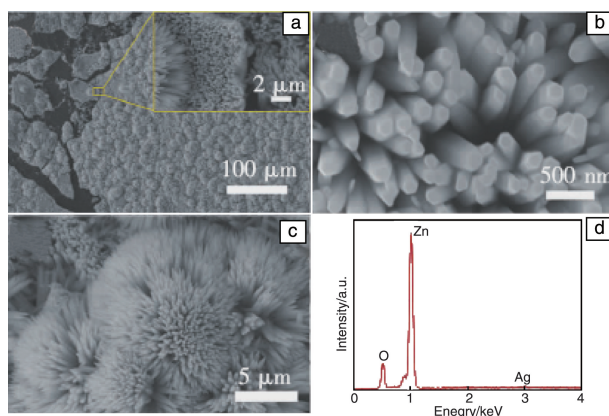


图 6 自支撑纳米花状 Ag 掺杂 ZnO 纳米线阵列的微观形貌: (a) 低倍 SEM 照片, (b, c) 高倍 SEM 照片和 (d) EDS 图谱<sup>[37]</sup>

Fig. 6 The microstructure of flower-like self-supporting Ag-doped ZnO nanoarrays: (a) low magnification SEM image, (b, c) enlarged SEM images and (d) EDS spectrum<sup>[37]</sup>

## 2.3 稀磁半导体掺杂

稀磁半导体(diluted magnetic semiconductor, DMS)是利用过渡金属元素(如 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等)离子替代 ZnO 纳米结构中非磁性阳离子  $\text{Zn}^{2+}$  而形成的一种新型半导体材料<sup>[58-63]</sup>。最近研究表明,磁性强烈依赖于制备条件、掺杂剂的浓度和材料的结构<sup>[39]</sup>。对于制



备条件而言,水热法因易于控制和形成统一的产品而成为最佳的选择。DMS 掺杂研究较多的有 Mn, Co, Cr, Fe, Ni, Cu 等及其共掺杂的 ZnO 纳米结构,其中 Mn 和 Co 掺杂因其高室温磁矩、稳定性相对较好等特点研究最多。

体相 ZnO 没有磁性,但纳米 ZnO 表现出室温铁磁性。理论计算表明,室温铁磁性来源于锌空位产生的空能级,能够被邻近的氧离子 2p 轨道的电子占据,这些电子倾向于自旋极化的配置,从而产生磁矩。然而,锌空位不稳定,如果能够与其它杂质形成复合物,就会变得更稳定。掺入一些非磁性元素( $X$ ),如 Li, Mg, Al 等,从而产生 $(V_{Zn}+X_i)$ 和 $(V_{Zn}+X_i+X_{Zn})$ 复合物,则可以稳定低维 ZnO 的磁性。Yingsamphancharoen 等<sup>[46]</sup>通过水热法合成不同 Al 掺杂的 ZnO 纳米棒,研究了 Al 掺杂对 ZnO 纳米棒的缺陷和铁磁性的影响,发现 Al 替代增加纤锌矿结构中的 Zn 空位,增强了 450~550 nm 之间的可见光区光致发光辐射;Al 掺杂使 ZnO 纳米棒铁磁性发生改变,当 Al 掺杂摩尔比例为 7% 时饱和磁化强度增加到  $10.66 \times 10^{-4}$  emu/g。

Li 等<sup>[64]</sup>通过单步水热法在锌衬底上生长大面积具有六方结构的高度取向的 Co 掺杂 ZnO 纳米棒。发现所制备的纳米棒具有纤锌矿结构,没有其它第二相,Co<sup>2+</sup>替代 Zn<sup>2+</sup>晶格位置。磁性测量表明,Co 掺杂 ZnO 纳米棒阵列由于具有一个大矫顽力 52.8 kA/m,因而表现出明显的室温铁磁性行为。磁性可能归因于自由电子之间的交换相互作用和局域磁偶极矩的磁性离子的作用,这使其可以应用于自旋电子学的构筑物。Zhang 等<sup>[6]</sup>利用第一性原理研究了  $Zn_{46}Co_2O_{48}$  纳米线的结构、光学和磁性性质,证实其为一种新型磁电和磁光材料。

Zhong 等<sup>[39]</sup>通过脉冲磁场辅助水热法合成 Cr-Mn 共掺杂 ZnO 稀磁半导体,同样也发现样品均具有六方纤锌矿结构,没有其它第二相。Mn 离子以二价态被嵌入到 ZnO 纤锌矿型基体晶格中,但 Cr 离子的价态在 4T 样品中成为三价态,Cr<sup>3+</sup>的存在是由于空穴掺杂在 ZnO 与锌空位引起的磁场。通过 M-H 和 ZFC/FC 曲线可以观察 ZnO-Cr-Mn-4T 样品的室温铁磁性,磁场处理样品的铁磁性的外观比氧空位、锌空位更有效地使磁性稳定,脉冲强磁场增强空穴掺杂是稳定 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体铁磁性的关键,而 4T 样品中存在的 Cr<sup>3+</sup>可能是引起锌空位的一个独特的空穴掺杂。

Xia 等<sup>[65]</sup>在 180 °C 的条件下采用水热法在锌片生长不同浓度的 Ni 掺杂 ZnO 纳米棒阵列。当 Ni 原子百分数小于 5% 时,Ni<sup>2+</sup>被纳入 ZnO 晶格,超过 5% 时会产生 NiO。当 Ni 掺杂浓度为 2.38%,4.35% 和 5.54% 时,其室

温铁磁剩磁分别为 0.454,0.605 和 0.526 emu/cm<sup>3</sup>。此外,还证明了室温铁磁性是局部自旋极化电子和导电电子间交换作用的结果。

此外,还有一些关于其他过渡元素掺杂 ZnO 的研究,如 Piao 等<sup>[66]</sup>通过水热法合成 Sm 掺杂 ZnO 纳米结构,表明镧系元素掺杂能增强其铁磁性。

虽然已有很多关于制备掺杂 ZnO 纳米结构稀磁半导体的报道,但是对于磁性的来源和机理等问题仍然存在较大的争议。对于如何实现稳定、可重复的室温稀磁性,并探讨室温下的自旋注入、运输以及控制等问题是目前最重要的研究工作。

## 2.4 其他掺杂类型

除了 n 型、p 型、稀磁半导体掺杂外,一维 ZnO 纳米结构的其它掺杂方式还很多,比如实现气敏材料<sup>[35,67]</sup>、发光材料<sup>[45,68]</sup>、能带调控<sup>[29,69]</sup>、光催化<sup>[70,71]</sup>等目标的掺杂,现已有不少关于这些方面掺杂研究的报道。

Woo 等<sup>[40]</sup>采用三步气相法生长了 Ni 掺杂 ZnO 支状纳米线,检测其对二甲苯的灵敏度和选择性(图 7)。首先在金电极上直接生长 ZnO 纳米线,NiCl<sub>2</sub>通过热蒸发使 ZnO 纳米线转变为 NiO 纳米线,锌金属粉末也用热蒸发使 VLS 生长的 Ni 掺杂 ZnO 纳米分支到 NiO 主干纳米线。研究发现 Ni 掺杂分支 ZnO 纳米棒能够明显增强甲基苯气体反应,这可归因于分支间肖特基势垒接触的加强和镍掺杂剂的催化作用,为气敏材料提供二甲苯的高反应和选择性。

Sudip 等<sup>[35]</sup>在 Ar/O<sub>2</sub>气氛中利用化学蒸汽运输和冷凝生成 Sn 掺杂分层一维单晶 ZnO 纳米棒(图 8 和图 9)。他们提出 Sn 掺杂单晶 ZnO 纳米结构可能的形成机制,确定了 Sn 掺入 ZnO 分枝纳米棒中可显著提高其对丙酮和乙醇蒸气的敏感性,归因于单晶增加了空位等缺陷密度和较大的比表面积,从而加速有效扩散过程。

Pal 等<sup>[72]</sup>用化学沉积法合成 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 ZnO 纳米棒,Eu<sup>3+</sup>离子主要进入反转反对称性中心。在 Eu<sup>3+</sup>掺杂 ZnO 离子的 PL 发射和激发光谱中观察到了从 ZnO 基体到 Eu<sup>3+</sup>的高效能量传递过程,这种纳米发光材料在生化应用中有很大的潜力。

很多三价离子(如 Al<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等)比 Zn<sup>2+</sup>具有更小的半径和更多的正电荷,掺杂后 ZnO 纳米结构能够产生更多的缺陷能级,提供更高的导电性和更活性的面网吸附水分子,从而使压电输出更大,灵敏度更高<sup>[73]</sup>。Zhu 等<sup>[74]</sup>利用掺 Fe 的 ZnO 纳米线阵列制备了高性能的自供电/有源湿度传感器。过渡元素掺杂使 ZnO 纳米结构带隙变窄,掺杂剂的能级低于导带,从而改善其光催化活性,例如 Chang 等<sup>[38]</sup>水热合成 Cr 掺杂 ZnO 纳米结构,发现

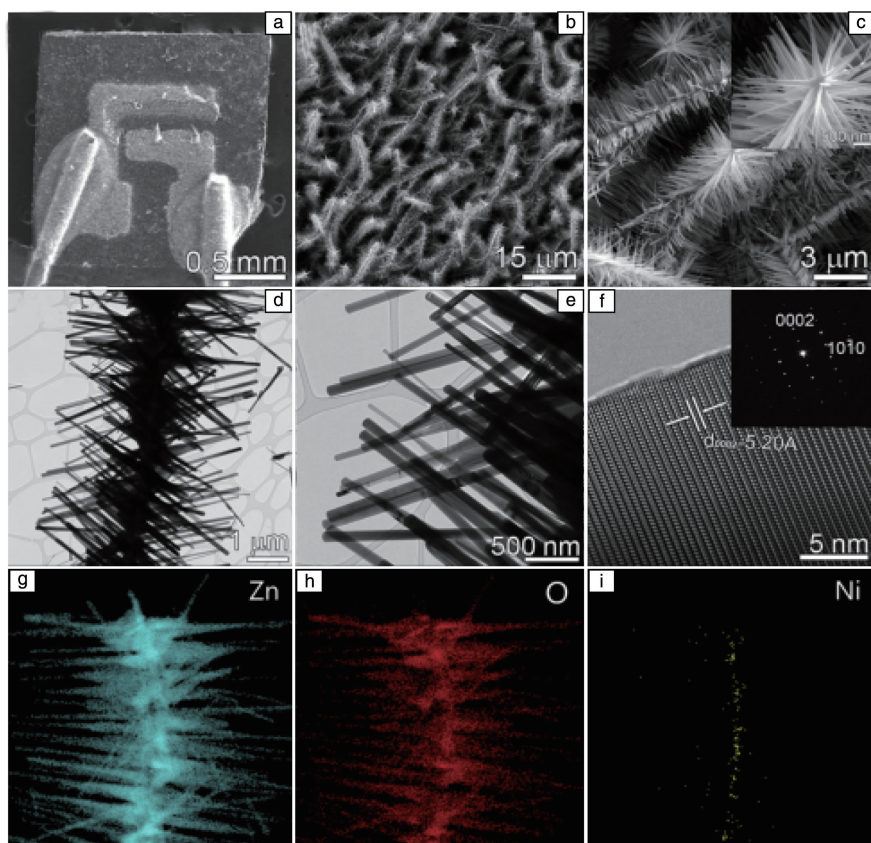


图 7 Ni 掺杂 ZnO 纳米线支链 SEM 照片(a~c)和 TEM 照片(d, e); 虚线区域的晶格转变图(f) (插图为相应的 SAED 图); Zn (g), O (h) 和 Ni (i) 的 EDS 元素映射图<sup>[40]</sup>

Fig. 7 SEM images (a~c) and TEM images (d, e) of Ni-doped branched ZnO NWs; lattice-resolved image of the dotted area (f) (inset shows corresponding SAED pattern) and EDS elemental mapping of Zn (g), O (h) and Ni (i)<sup>[40]</sup>

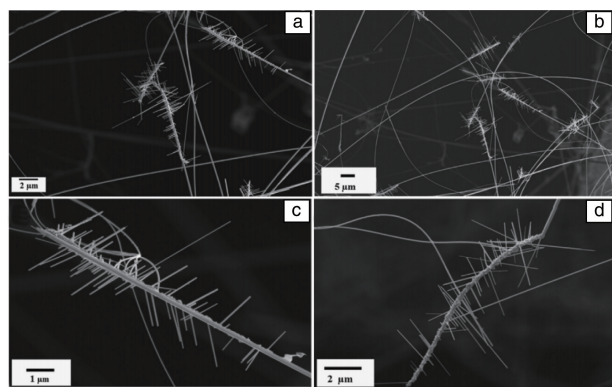


图 8 Sn 掺杂 ZnO 分层纳米棒的 SEM 照片: (a, b) 低倍率和 (c, d) 高倍率<sup>[35]</sup>

Fig. 8 SEM images of the Sn-doped ZnO hierarchical nanorods; (a, b) low magnification and (c, d) high magnification<sup>[35]</sup>

适量的 Cr 掺杂可以有效提高 ZnO 光催化剂中电荷分离。

由于一维 ZnO 纳米结构为单晶体, 从能量角度来说, 在生长过程中存在“自纯化”问题, 掺杂原子能否有效地替代基体晶格原子是一个难点, 它取决于很多因素,

例如掺杂原子类型、掺杂比例、生长工艺、后期热处理等。Cui 等<sup>[75]</sup> 讨论电沉积法生长 Co, Ni 掺杂 ZnO 纳米线阵列时, 认为掺杂原子能否进入 ZnO 晶格主要取决于施加的电位和退火处理。其中施加的电位非常关键, 它可以调整界面能量, 减少掺杂原子进入 ZnO 晶格的能垒; 退火则可以使掺杂原子位置重新调整, 但退火温度过高, 会引起掺杂原子析出, 这对于指导其它原子掺杂具有借鉴意义。

### 3 结 语

一维 ZnO 纳米结构为单晶结构, 具有 ZnO 的宽带隙半导体性、室温下大激子束缚能、可见光透明、压电性等诸多性能, 而且表现出各向异性和低维结构特性。通过不同的途径可以合形成貌丰富的一维 ZnO 纳米结构, 而掺杂可以进一步增强或赋予 ZnO 纳米结构某些特殊性能, 使其应用更加广泛。近年来, 一维 ZnO 纳米结构掺杂引起越来越多的关注, 经过研究者的不懈努力, 已取得较大进展, 但仍然存在很多挑战。目前, 对于一维 ZnO 纳米结构掺杂的研究主要集中在: ① 在晶格匹配基



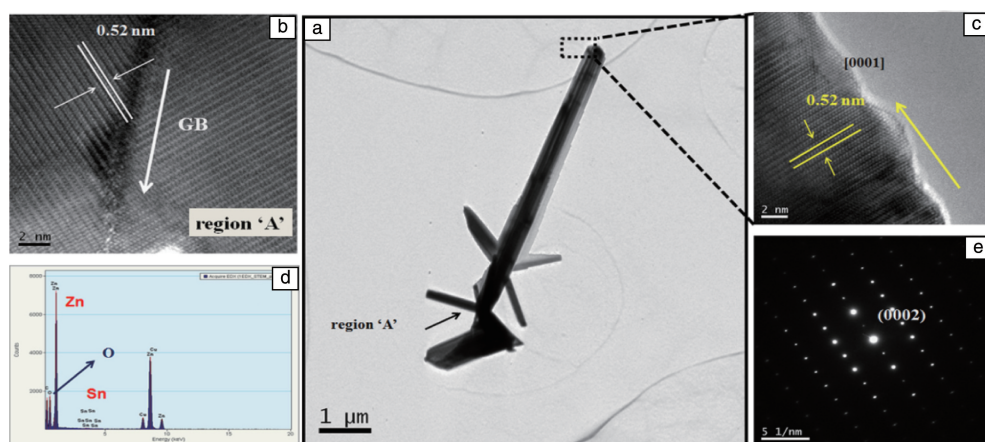


图9 单个 Sn 掺杂 ZnO 分层纳米棒的 TEM 照片 (a), 图 9a 中区域 A 的 HRTEM 照片 (b), 顶部区域 HRTEM 照片 (c), 分级纳米结构的 EDS 图谱 (d) 和顶部区域相应的 SAED 照片 (e) [35]

Fig. 9 TEM image of a single Sn-doped ZnO hierarchical nanorod assembly (a), HRTEM image of region A in Fig. 9a (b), HRTEM image from the top region in Fig. 9a (c), EDS spectrum of the hierarchical nanostructures (d) and corresponding SAED pattern of the top region (e) [35]

基础上,通过各种工艺途径实现一维 ZnO 纳米结构的 n 型、p 型、能带调控、稀磁半导体、传感器、光催化等方面的掺杂,并实现其形貌与性能的有效调控。② 过渡金属掺杂的一维 ZnO 纳米结构,由于同时利用电子的电荷特性和自旋特性,使其具有新颖的与电子自旋相关的磁学、光学、电学等特性,成为当前磁学、自旋电子学研究的一个热点,其合成工艺、机理与应用开发有待进一步深入研究。③ 如何获得性能优异且可重复生长的 n 型和 p 型掺杂一维 ZnO 纳米结构,从而针对不同应用目标制备出 pn 结器件,进一步研究器件性能,也是今后的一个研究热点。

## 参考文献 References

- [1] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 98(4): 041301.
- [2] Tian Z R, Voigt J A, Liu J, et al. *Nature Materials*[J], 2003, 2(12): 821–826.
- [3] Li L, Zhai T Y, Bando Y, et al. *Nano Energy*[J], 2012, 1(1): 91–106.
- [4] Zhou Y, Li M Y, Wang Y T, et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2014, 27(33): 1050–1056.
- [5] Barth S, Hernandez-Ramirez F, Holmes J D, et al. *Progress in Materials Science*[J], 2010, 55(6): 563–627.
- [6] Xu S, Wang Z L. *Nano Research*[J], 2011, 4(11): 1013–1098.
- [7] Chen Jianlin (陈建林), Chen Jian (陈 荐), He Jianjun (何建军). *Zinc Oxide Transparent Conductive Thin Films and Applications (氧化锌透明导电薄膜及其应用)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 142–169.
- [8] Skompska M, Zarebska K. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 127(5): 467–488.
- [9] Wang Z L, Song J H. *Science*[J], 2006, 312(5771): 242–246.
- [10] Hu Y F, Chang Y L, Fei P, et al. *ACS Nano*[J], 2010, 4(2): 1234.
- [11] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. *Nature Materials*[J], 2005, 4(6): 455–459.
- [12] Wu J J, Liao W P, Yoshimura M. *Nano Energy*[J], 2013, 2(6): 1354–1372.
- [13] Lu H, Zhai X Y, Liu W W, et al. *Thin Solid Films*[J], 2015, 586(5): 46–53.
- [14] Zhou Y, Li D, Zhang X C, et al. *Applied Surface Science*[J], 2012, 261(1): 759–763.
- [15] Bu Y Y, Chen Z Y. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 272(3): 647–653.
- [16] Song X H, Wang M Q, Deng J P, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 269(269): 661–670.
- [17] Mao Y C, Yang H, Chen J X, et al. *Nano Energy*[J], 2014, 6(7): 10–18.
- [18] Lv R, Wang T, Su F L, et al. *Nano Energy*[J], 2014, 7(8): 143–150.
- [19] Hsu Y K, Fu S Y, Chen M H, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 120(120): 1–5.
- [20] Bai Z M, Yan X Q, Kang Z, et al. *Nano Energy*[J], 2015, 14(5): 392–400.
- [21] Nowak R E, Vehse M, Sergeev O, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2014, 125(5): 305–309.
- [22] Jia Z N, Zhang X D, Liu Y, et al. *Nano Energy*[J], 2012, 1(1): 783–788.
- [23] Chen J L, Chen J, Chen D, et al. *Materials Letters*[J], 2014, 117(1): 162–164.
- [24] Wang H, Baek S, Song J, et al. *Nanotechnology*[J], 2008, 19(7): 267–274.
- [25] Han J, Fan F, Xu C, et al. *Nanotechnology*[J], 2010, 21(40):

- 405203–405209.
- [26] Mahmood K, Park S B. *Journal of Crystal Growth*[J], 2012, 347(1): 104–112.
- [27] Udom I, Ram M K, Stefanakos E K, *et al. Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2013, 16(6): 2070–2083.
- [28] Zhang F, Cui H, Zhang W. *Vacuum*[J], 2015, 119(20): 131–135.
- [29] Arshad M, Ansari M M, Ahmed A S, *et al. Journal of Luminescence* [J], 2015, 161(12): 275–280.
- [30] Kwak C H, Woo H S, Abdel-Hady F, *et al. Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2015, 223(7): 527–534.
- [31] Xu Q Y, Xiong W. *Superlattices & Microstructures*[J], 2016, 89(6): 265–274.
- [32] Shingange K, Tshabalala Z P, Ntwaeaborwa O M, *et al. Journal of Colloid & Interface Science*[J], 2016, 479(1): 127–138.
- [33] Ye Z, Wang T, Wu S, *et al. Journal of Alloys & Compounds* [J], 2017, 690(4): 189–194.
- [34] Sa'Aedi A, Yousefi R, Jamali-Sheini F, *et al. Ceramics International* [J], 2014, 40(3): 4327–4332.
- [35] Sinha S K. *Ceramics International*[J], 2015, 41(10): 13676–13684.
- [36] Liang J K, Su H L, Kuo C L, *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 125(12): 124–132.
- [37] Wang Xujie(王许杰), Fang Fang(方 芳), Chu Xueying(楚学影), *et al. Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2014, 35(3): 306–311.
- [38] Chang C J, Yang T L, Weng Y C. *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2014, 214(2): 101–107.
- [39] Zhong M, Li Y, Hu Y, *et al. Journal of Alloys & Compounds* [J], 2015, 647(6): 823–829.
- [40] Woo H S, Kwak C H, Chung J H, *et al. Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2015, 216(3): 358–366.
- [41] Pruna A, Pullini D, Busquets D. *Ceramics International*[J], 2015, 41(10): 14492–14500.
- [42] Shrisha B V, Bhat S, Kushavah D, *et al. Materials Today Proceedings* [J], 2016, 3(6): 1693–1701.
- [43] Bi Z, Zhang S, Xu X, *et al. Materials Letters*[J], 2015, 160(4): 186–189.
- [44] Yan X Y, Zhang K X, Yao C B, *et al. Materials Letters*[J], 2016, 176(3): 49–51.
- [45] Yan X Y, Yao C B, Li J, *et al. Optical Materials*[J], 2016, 55(5): 73–77.
- [46] Yingsamphanchaoen T, Nakarungsee P, Herng T S, *et al. Journal of Magnetism & Magnetic Materials*[J], 2016, 419(4): 274–281.
- [47] Yang P Y, Wang J L, Tsai W C, *et al. Journal of Nanoscience & Nanotechnology*[J], 2011, 11(7): 6013–6019.
- [48] Zhao T, Fu Y, Zhao Y, *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 648(13): 571–576.
- [49] Yun S, Lee J, Yang J, *et al. Physica B Condensed Matter*[J], 2010, 405(1): 413–419.
- [50] Bormand V. *Thin Solid Films*[J], 2015, 574(4): 152–155.
- [51] Lei M, He H, Yu Q, *et al. Materials Letters* [J], 2015, 160(8): 547–549.
- [52] Wang G, Chu S, Zhan N, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2011, 98(4): 6849.
- [53] Yankovich A B, Puchala B, Wang F, *et al. Nano Letters*[J], 2012, 12(12): 1311–1316.
- [54] Zhu Y, Li Q, Wang P, *et al. Materials Letters*[J], 2015, 154(1): 77–80.
- [55] Fan J C, Sreekanth K M, Xie Z, *et al. Progress in Materials Science* [J], 2013, 58(6): 874–985.
- [56] Park C H, Zhang S B, Wei S H. *Physical Review B*[J], 2002, 66(7): 429–436.
- [57] Ma Q L, Huang Y M. *Materials Letters*[J], 2015, 148(3): 171–173.
- [58] Strelichuk V V, Nikolenko A S, Kolomys O F, *et al. Thin Solid Films* [J], 2016, 601(16): 22–27.
- [59] Kaur J, Kotnala R K, Gupta V, *et al. Current Applied Physics*[J], 2014, 14(5): 749–756.
- [60] Pal B, Dhara S, Giri P K, *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 615(8): 378–385.
- [61] Pal B, Dhara S, Giri P K, *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 647(4): 558–565.
- [62] Guan X, Cai N, Yang C, *et al. Thin Solid Films*[J], 2016, 605(6): 273–276.
- [63] Wang R C, Su W S. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 654(1): 1–7.
- [64] Li Y, Dong X, Zhang H. *Rare Metal Materials & Engineering*[J], 2016, 45(1): 46–50.
- [65] Xia C, Hu C, Tian Y, *et al. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*[J], 2010, 42(8): 2086–2090.
- [66] Piao J, Tseng L T, Yi J. *Chemical Physics Letters*[J], 2016, 649(4): 19–22.
- [67] Öztürk S, Kösemen A, Kösemen Z A, *et al. Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2016, 222(5): 280–289.
- [68] Murugadoss G, Jayavel R, Kumar M R. *Superlattices & Microstructures* [J], 2015, 82(12): 538–550.
- [69] Semelius B E, Berggren K F, Jin Z C, *et al. Physical Review B Condensed Matter*[J], 1988, 37(17): 10244–10248.
- [70] Wu C, Shen L, Yu H, *et al. Materials Letters* [J], 2012, 74(8): 236–238.
- [71] Šutka A, Käämbre T, Pärna R, *et al. Solid State Sciences*[J], 2016, 56(4): 54–62.
- [72] Pal P P, Manam J. *Journal of Rare Earths*[J], 2013, 31(1): 37–43.
- [73] Zang W, Wang W, Zhu D, *et al. Rsc Advances* [J], 2014, 4(99): 56211–56215.
- [74] Zhu D, Hu T, Zhao Y, *et al. Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2015, 213(6): 382–389.
- [75] Cui J B, Gibson U J. *Applied Physics Letters* [J], 2005, 87(13): 133108.