

文章编号: 1007-2780(2010)01-0011-06

多种 ZnO 纳米结构和 ZnO/ZnS 核壳结构的制备

艾 飞¹, 谭 劲^{1,2*}, 李 飞^{1,2}, 包鲁明¹, 钟爱华¹, 陈圣昌¹

(1. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074, E-mail: af4374@sina.com;

2. 中国地质大学 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为原料, 采用均匀沉淀法, 制备出了棒状、花状、球状纳米氧化锌 (ZnO)。将 ZnO 微球体分散在 Na_2S 溶液中, 通过离子替代法, 成功制备了 ZnO/ZnS 核壳结构。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 等测试手段对 ZnO 纳米结构和 ZnO/ZnS 核壳结构的晶体结构和表面形貌进行了表征, 初步探讨了纳米 ZnO 和 ZnO/ZnS 核壳结构的生长机理。根据测试结果得知, ZnO 纳米棒呈现六方纤锌矿结构, 随着 Zn^{2+} 浓度逐渐增加, ZnO 纳米结构形貌由单分散的棒状聚集成花状, 最后演变成球形。ZnO/ZnS 复合结构为内核 ZnO, 外面包覆一层 ZnS 的核壳结构。所有的纳米 ZnO 均具有相似的发光特点, ZnO/ZnS 核壳结构的发光性能有了很大的改善。

关 键 词: ZnO; ZnO/ZnS 核壳结构; 均匀沉淀法; 纳米结构; 生长机理

中图分类号: TB383

文献标识码: A

Preparation and Morphology Evolution of ZnO Nanostructure and ZnO/ZnS Core-Shell Structure

AI Fei¹, TAN Jin^{1,2*}, LI Fei^{1,2}, BAO Lu-ming¹, ZHONG Ai-hua¹, CHEN Sheng-chang¹

(1. Faculty of Material and Chemical Engineering,

China University of Geosciences, Wuhan 430074, China, E-mail: af4374@sina.com;

2. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education,

China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Rod-like, flower-like and sphere-like ZnO were prepared by homogeneous precipitation method with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea as reactive materials. The ZnO/ZnS core/shell structure was formed through sulfuration conversion from ZnO microspheres in the Na_2S solution. The crystal structure and morphology of the as-synthesized samples were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show that the as-synthesized ZnO crystals are hexagonal wurtzite structure. SEM images indicated that ZnO hexagonal nanorods grew along c axis and the growth mechanism of ZnO nanorods was discussed. At low Zn^{2+} concentration, the morphology of the ZnO nanostructure is flower-like collection assembled from rod-like dispersed single crystals. With the increasing of Zn^{2+} concentration, the morphology of ZnO nanostructure changed into spherical collection. The core/shell structure is composed of both ZnO and ZnS. All the products of ZnO nanocrystals exhibited similar photoluminescence characteristics, while the core/shell structure showed an improved

收稿日期: 2009-07-08; 修订日期: 2009-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 40643018)

作者简介: 艾飞 (1983—), 男, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要从事新型功能材料和半导体纳米材料发光特性方面的研究。

* 通讯联系人, E-mail: jintan_cug@163.com

emission feature.

Key words: ZnO; ZnO/ZnS core-shell structure; homogeneous precipitation method; nano-structure; growth mechanism

1 引 言

氧化锌(ZnO)为Ⅱ-VI族氧化物,是一种宽禁带半导体材料,室温下禁带宽度为 3.37 eV^[1],激子约束能为 60 meV^[2],远大于其他宽禁带半导体(如 GaN 晶体为 25 meV),光增益系数为 300 cm⁻¹^[3]。在不同的生长条件下,ZnO 会发育成多种不同形态的晶相^[4-7]。ZnS 作为一种直接带隙电子过剩本征半导体,其禁带宽度为 3.6 eV,电子和空穴迁移率分别为 120 cm²/V·s 和 5 cm²/V·s,是电致发光和光致发光的常用基质材料。作为一种多色性发光材料,ZnS 的发光覆盖了全部可见光至紫外光波段,掺入不同的激活剂(如 Cu、Mn 和 Mo 等)可得到从蓝色至橙色的发光^[8]。

以宽禁带半导体(ZnS)微粒为壳层,包覆带隙相对较窄的半导体(ZnO)纳米微粒,可以使表面缺陷减少,从而提高内核的光致发光量子产率,增强光稳定性。Zhuo Wang 等^[9]用水热法制备出 ZnO/ZnS 纳米复合物,形成 ZnS 包裹 ZnO 的内核/外壳式的包覆结构,研究结果表明,ZnO/ZnS 纳米复合物的发光效率较 ZnO 有较大提高;Hui Zhang 等^[10]用水热法制备出 ZnO/ZnS 纳米复合物,结果表明,ZnO/ZnS 纳米复合物的紫外发射光强度大大增强而黄光发射光强度有所减弱。

本文选用尿素作为沉淀剂,用均匀沉淀法成功制备了 ZnO 纳米棒和花状、球形 ZnO 纳米结构;将球形 ZnO 纳米结构分散在 Na₂S 溶液中,使得 ZnO 微球体表面包覆了一层 ZnS,制备出 ZnO/ZnS 核壳结构。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)等测试手段对 ZnO 纳米结构和 ZnO/ZnS 核壳结构的晶体结构和表面形貌进行了表征,初步探讨了纳米 ZnO 和 ZnO/ZnS 核壳结构的生长机理。

2 实 验

本实验所用化学药品(上海化学试剂有限公司)均为分析纯,实验用水为去离子水。

2.1 纳米 ZnO 的制备

分别配制浓度为 0.01 mol/L 和 0.02 mol/L 的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶液,pH 值调整在 5~8 之间,与 CO(NH₂)₂ 在 95 ℃下搅拌反应 2 h。将得到的沉淀过滤,分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在 80 ℃下真空干燥 2 h,得到前驱体粉末,然后在 350 ℃下焙烧 2 h,得到的白色粉末即为纳米 ZnO。

2.2 ZnO/ZnS 核壳结构的制备

配制浓度为 0.04 mol/L 的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶液,与 CO(NH₂)₂ 在 100 ℃下反应 2 h。将得到的沉淀过滤,分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在 80 ℃下真空干燥 2 h,得到前驱体粉末。再将前驱体粉末在 350 ℃焙烧 3 h,得到纳米结构的 ZnO。称取 0.101 7 g 已制备的 ZnO,加入到 100 mL 去离子水中,超声分散 30 min,然后加入 5.88 g Na₂S,常温常压下搅拌 12 h。将沉淀过滤,分别用去离子水和无水乙醇淋洗 3 次,60 ℃真空干燥 4 h。

2.3 样品表征

利用 X'Pert PRO DY2198 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,通过 Quanta200 型扫描电镜(SEM)观察纳米 ZnO 的表面形貌,通过能谱仪(EDS)分析 ZnO/ZnS 核壳结构的成分。样品的发光光谱是在 LS-55 型荧光光谱仪的 Xe 灯激发下进行测试的,激发光波长为 310 nm。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

ZnO 前驱体和纳米 ZnO 的 XRD 分析结果如图 1 所示。图 1 中(a)和(b)分别对应 Zn²⁺浓度为 0.01 mol/L 和 0.02 mol/L 时所制得的 ZnO 前驱体的 XRD 图谱,从图中可以看到,所制得的前驱体中存在两种物相,星号表示的是六方纤锌矿氧化锌(ZnO)的特征峰(JCPDS 卡片号:36-1451, $a=0.3251$ nm, $c=0.5207$ nm);三角符号对应碱式碳酸锌(Zn₅(CO₃)₂(OH)₆)的特征峰(JCPDS 卡片号:19-1458, $a=1.358$ nm, $b=$

0.628 nm, $c=0.541$ nm)。图 1 中(c)为 Zn^{2+} 浓度为 0.04 mol/L 时所制得的 ZnO 前驱体的 XRD 图谱,从图中发现,当 Zn^{2+} 浓度为 0.04 mol/L 时,前驱体中只存在 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 一种物相。图 1 中(d)、(e)和(f)分别对应前驱体(a)、(b)和(c)在 350 ℃焙烧 2 h 得到的 ZnO 的 XRD 图谱,从图中可以看到,前驱体热处理后为纯的六方纤锌矿结构 ZnO,在图谱中均未发现杂质(如 $Zn(NO_3)_2$ 等)衍射峰,说明所制得的 ZnO 结晶程度很好,基本没有杂质。

ZnO/ZnS 复合结构如 X 射线衍射图谱如图 2(b)所示,而图 2(a)和 2(c)分别为制备出的纯 ZnO

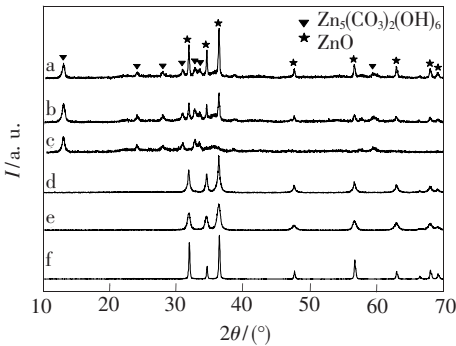


图 1 不同 Zn^{2+} 浓度下制得的 ZnO 前驱体和纳米 ZnO 的 X 射线衍射图。(a)0.01 mol/L(前驱体);(b)0.02 mol/L(前驱体);(c)0.04 mol/L(前驱体);(d)0.01 mol/L(ZnO);(e)0.02 mol/L(ZnO);(f)0.04 mol/L(ZnO)。

Fig. 1 XRD pattern of ZnO precursor and ZnO nanostructure in different solution concentration. (a) 0.01 mol/L(precursor); (b)0.02 mol/L(precursor); (c) 0.04 mol/L (precursor); (d) 0.01 mol/L (ZnO); (e) 0.02 mol/L (ZnO); (f) 0.04 mol/L (ZnO).

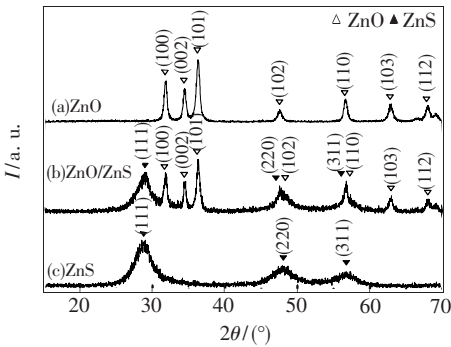


图 2 ZnO 纳米结构、ZnO/ZnS 复合结构和 ZnS 的 X 射线衍射图。

Fig. 2 XRD pattern of ZnO nanorods, ZnO/ZnS nanocomposites and ZnS nanoparticles.

和 ZnS 的 X 射线衍射图谱。从图 2(b)中可以清楚地观察到六方纤锌矿 ZnO 和闪锌矿 ZnS(JCPDS 卡片号:05-0566, $a=0.541$ nm)的特征峰,因此,推断认为所制备的核壳结构包含六方纤锌矿 ZnO 和闪锌矿 ZnS 两种物相。从图中可以明显看出,ZnO 峰形尖锐,半高宽较小,而 ZnS 峰形较宽,说明 ZnO 结晶情况相比 ZnS 要好。

3.2 SEM 形貌和 EDS 能谱分析

图 3 为不同 Zn^{2+} 浓度下制得的 ZnO 纳米结构的 SEM 图。从图 3 中可以发现,随着 Zn^{2+} 浓度的增加,ZnO 纳米结构的形貌由单分散的棒状变成花状。图 3(a)和(b)为 Zn^{2+} 浓度为 0.01 mol/L 时制得的 ZnO 纳米结构的 SEM 图,从图中可以发现,所制得的纳米 ZnO 为棒状,直径约为 100~200 nm,长度约为 5 μ m,长径比为 25~50。图 2(c)和(d)为 Zn^{2+} 浓度为 0.02 mol/L 时制得的 ZnO 纳米结构的 SEM 图。从图中可以发现,当 Zn^{2+} 浓度升高时,ZnO 纳米棒开始聚集在一起,形成花状。图 3(d)为棒顶端放大后的照片,从中可以清楚地观察到所制得的 ZnO 纳米棒呈六方柱状,并且可以看见螺旋阶梯状生长纹。

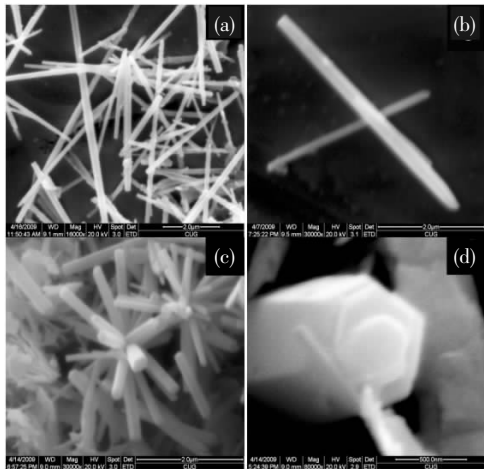
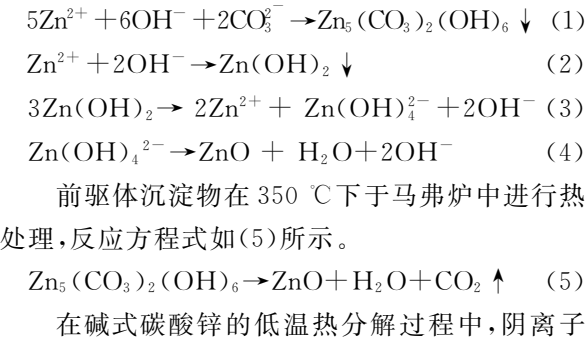


图 3 不同 Zn^{2+} 浓度下制得 ZnO 纳米棒的 SEM 图。(a)、(b) 0.01 mol/L;(c)、(d)0.02 mol/L。

Fig. 3 SEM micrographs of ZnO nanorods in different solution concentration. (a),(b)0.01 mol/L;(c),(d)0.02 mol/L.

从 SEM 图中可以看出,当 Zn^{2+} 浓度较低时,生成物的形貌为单分散性的棒状,这是因为成核后溶液中出现溶质的质量亏损,加之固液界面双电层在一定程度上阻碍了粒子的聚集使生长和聚

集速度变慢,粒子的生长以分子添加的方式为主。结果是粒子的形状规则、粒度小且分布均匀,呈单分散性。随着 Zn^{2+} 浓度的增加,生成物的形貌开始由棒状聚集呈花状,这是因为当锌盐溶液浓度较高时,粒子运动剧烈,相互碰撞的几率增加,粒子的生长以聚集为主。结合 XRD 图 1(a)和(b)以及 SEM 图 3(d)推测,在溶液中除了反应(1)以外还发生了反应(2)、(3)和(4),直接生成了 ZnO。



起“框架”作用,热解产物基本保持了前驱体的形貌^[11]。

图 4 是 Zn^{2+} 浓度为 0.04 mol/L 时所制得的 ZnO 纳米结构的 SEM 图。从图中可以观察到所制得的 ZnO 为球状,直径为 15~20 μm 。图 4(b)和(c)为球形 ZnO 纳米结构和放大后的照片,从图中可以看到,这种球形 ZnO 由尺寸大体相同的一维 ZnO 纳米棒构成,直径约为 50 nm。根据 XRD 数据可知,当 Zn^{2+} 浓度为 0.04 mol/L 时,前驱体沉淀的主要成分为 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$,因而形貌为细棒状聚集体,这与 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的形态是一致的^[12],而后期热处理形成的 ZnO 继承保留了前者的形态。

图 5 为室温(25 ℃)下微球状 ZnO 与 Na_2S 在溶液中通过离子替代反应制得的 ZnO/ZnS 核壳结构 SEM 图和 EDS 图。图 5(b)是一个破损

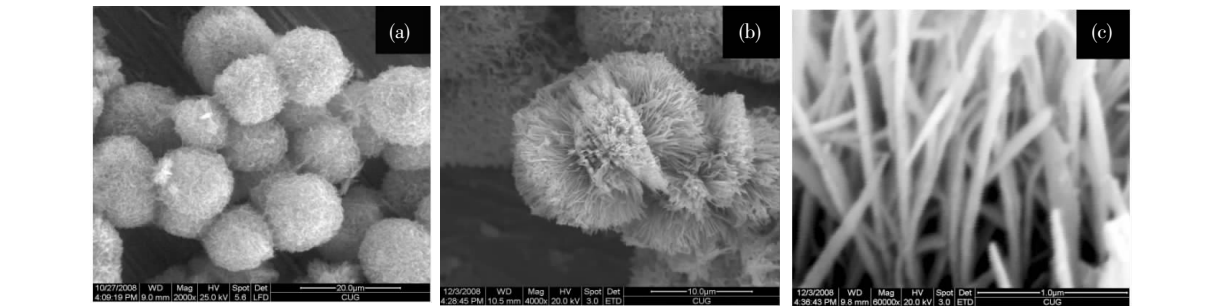


图 4 球形 ZnO 纳米结构的 SEM 图。(a)ZnO 纳米结构的全貌;(b)、(c)高放大倍数下球状 ZnO 纳米结构 SEM 图。
Fig. 4 SEM micrographs of ZnO microspheres. (a) Overall product morphology; (b), (c) High magnification SEM images of the ZnO microspheres.

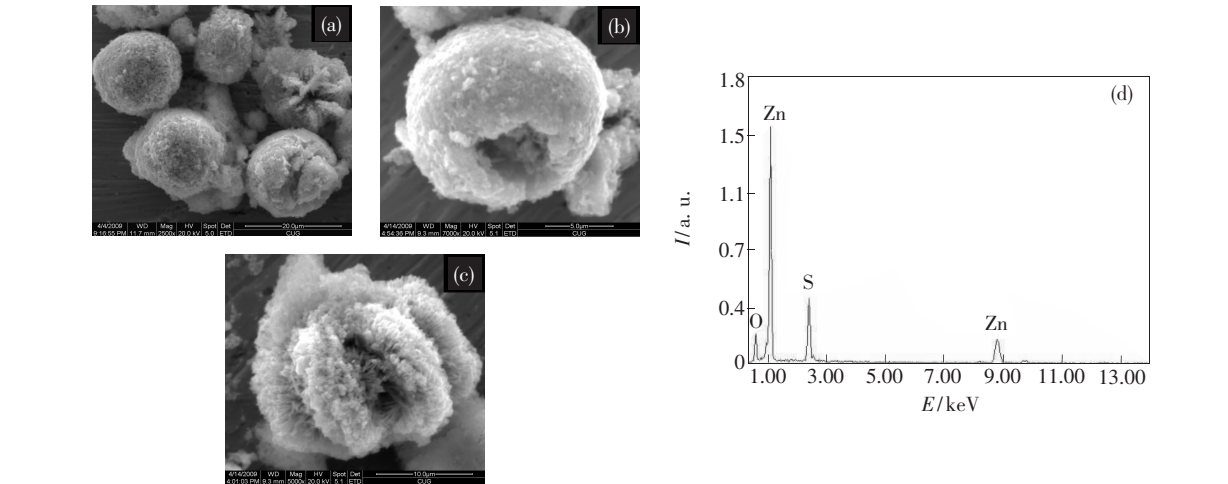
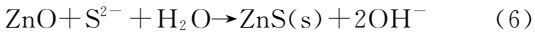


图 5 ZnO/ZnS 核壳结构的 SEM 图和 EDS 图。(a)ZnO/ZnS 核壳结构整体形貌;(b)、(c)破损了的 ZnO/ZnS 核壳结构形貌;(d) ZnO/ZnS 核壳结构的 EDS 图。

Fig. 5 SEM micrographs and EDX spectrum of core/shell structured ZnO/ZnS composites. (a) Overall product morphology; (b) Typical broken core/shell structures; (c) A core/shell structure with the broken core and shell; (d) EDX spectrum from the surface of core/shell structures.

了的微球体高放大倍数的 SEM 图,清楚地显示出核壳结构已经形成。从图 5(c)中可以更清楚地看到,ZnO/ZnS 核壳结构由内核和外层壳体构成的状态;ZnO 内核由紧密排列的纳米棒组成,仍然保持原形形貌;外层是在原始球体的基础上由 ZnS 纳米粒子聚集发育而成,ZnS 壳层的厚度为 2~3 μm 。ZnO/ZnS 核壳结构与球状 ZnO 相比,平均粒径有所增大,为 15~20 μm 。图 5(d)为 ZnO/ZnS 核壳结构表面的 EDS 图谱,图谱中出现了 Zn、O 和 S 的峰,结合 XRD 图谱结果可以得知,所制备的核壳结构由 ZnO 和 ZnS 构成。

ZnO 向 ZnO/ZnS 核壳结构转化的动力来自于同一温度下 ZnO 的溶解度(6.8×10^{-17})与 ZnS 的溶解度(1.2×10^{-24})存在较大数量级上的差异^[13]。当溶液中同时存在 ZnO 和 ZnS 时,ZnS 能够更稳定地存在,因此,ZnO 会缓慢地向 ZnO/ZnS 核壳结构转换。当加入适量的 Na_2S 时,ZnO 微球体表面会缓慢分离,在溶液中释放出 Zn^{2+} 和 O^{2+} , Zn^{2+} 与溶液中的 S^{2-} 结合,在 ZnO 微球体表面成核并不断生长,从而在 ZnO 微球体表面形成一层 ZnS 壳层,使 ZnO 微球体不断向 ZnO/ZnS 核壳结构转换。通过控制反应的进程,就可以获得所需核壳厚度比例的核壳结构。此过程可以用式(6)表示。



3.3 光致发光光谱分析

图 6 为 ZnO 纳米结构的光致发光光谱。从图 6 可以观察到,不同浓度制得的纳米 ZnO 具有相似的发光光谱,存在 4 个明显的发光峰,分别是峰位在 420 nm 处的紫峰,444 nm 处的蓝峰,484 nm 和 530 nm 处的两个绿峰。420 nm(2.92 eV)处的紫峰应属于近带边发光,但与体 ZnO 晶体的 390 nm 峰相比,发生了较大的红移。这是因为 ZnO 纳米结构表面内有大量的悬键和不饱和键,形成表面缺陷态,在能隙中形成缺陷能级,通过表面缺陷态间接复合发光形成的^[14]。

Zn 间隙形成的缺陷能级和价带顶的能量差为 2.8 eV,对应的波长为 444 nm^[15]。因而可以认为纳米 ZnO 结构在波长为 444 nm 处的可见光发光带主要是源于电子从 Zn 间隙形成的缺陷能级到价带顶的跃迁。484 nm(2.58 eV)处的发光峰主要是由俘获在施主能级 Zn_i 中的电子与俘获在受主能级 V_{Zn} 中的空穴复合而产生发光^[16]。波长为

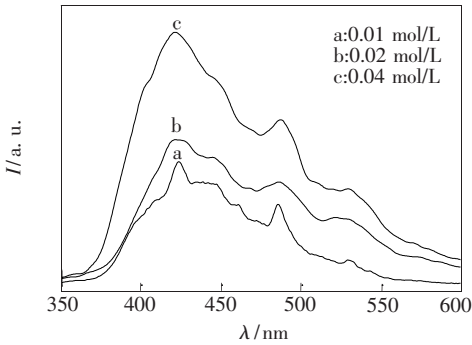


图 6 不同 Zn^{2+} 浓度下制得纳米 ZnO 的 PL 图谱
Fig. 6 PL spectra of ZnO nanostructure in different solution concentration

530 nm 处的绿光发光带的形成有人认为是来自氧空位,氧空位俘获光生电子后与价带空穴复合^[17]。

图 7 为 ZnO/ZnS 核壳结构与纳米 ZnO 和纳米 ZnS 发光光谱的对比图。图 7(c) ZnO/ZnS 核壳结构的光致发光光谱与图 7(a) ZnO 纳米结构的发光光谱对比,可以明显看出,在波长为 356 nm 和 376 nm 出现新的紫外光发光带,紫光 and 蓝光发光带明显增强,绿光发光带减弱。同时,其在 400,416,466 nm 处的发光峰位与图 7(b) ZnS 纳米粒子的发光光谱对应得很好。

图 7(c)中 356 nm 和 376 nm 处出现的紫外光发光带,以及 400 nm 处出现的较强的紫带发光带,分别对应直接带隙跃迁发光和近带边发光。原因是在 ZnO 纳米结构加入了 S^{2-} 离子后生成了 ZnS 纳米包覆层,使得 ZnO 晶体完整性变好,导致直接跃迁发光和近带边发光加强^[18]。图 7(c)中 416 nm 的紫光发光带和 466 nm 的蓝光发光带在图 7(a)中并没有出现,对应图 7(b)中

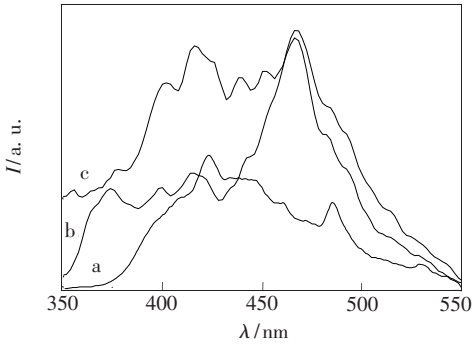


图 7 (a)纳米 ZnO、(b)纳米 ZnS 和 (c)核壳结构 ZnO/ZnS 纳米复合物的光致发光图谱
Fig. 7 PL spectra of (a) ZnO nanostructure, (b) ZnS nanoparticles and(c) ZnO/ZnS core-shell structure

ZnS 纳米粒子中 416 nm 和 466 nm 两个发光峰,可解释为由 ZnS 纳米粒子表面存在的缺陷引起。紫光 and 蓝光发光带的整体增强,可解释为壳层 ZnS 纳米粒子的禁带宽度较大,而 ZnO 内核的禁带宽度较小,使得核内部与临近表面原子之间的载流子传输受到限制,复合作用加强。关于 484 nm 处发光带明显减弱的问题,目前的报道还没有定论。对于位于 530 nm 处的绿光发光带,很多文献认为是由于氧空位引起,而在 ZnO/ZnS 核壳结构的制备过程中,由于 S 原子的引入,填补了 ZnO 内核表面氧空位的位置,使其浓度大大降低,绿光发光带也随之减弱^[19]。

4 结 论

通过均匀沉淀法成功制备出了棒状、花状、球形 ZnO 纳米结构,所制得的纳米 ZnO 为棒状,直径为 100~200 nm,长度约为 5 μm ,长径比为 25~50。通过实验得知,随着 Zn^{2+} 逐渐增加,前驱体沉淀的成分由 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 和 ZnO 的混合物,变成单一的 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$,形貌由单分散的棒状聚集成花状,最后演变成球形。用二步法成功在 Na_2S 溶液中制备出了 ZnO/ZnS 核壳结构,结果显示这种 ZnO/ZnS 核壳结构内核为 ZnO,外壳层为 ZnS 纳米粒子聚集而成。

参 考 文 献:

- [1] Part Joodong, Choi Han-Ho, Siebein Kerry. Two-step evaporation process for formation of aligned zinc oxide nanowires [J]. *J. Crystal growth*, 2003,258:342-348.
- [2] 李树玮,小池一步. ZnO 材料的生长及表征 [J]. 液晶与显示,2004,19(3):178-181.
- [3] Xu Cailing, Qin Donghuan, Li Huan. Low-temperature growth and optical properties of radial ZnO nanowires [J]. *Material Lett.*, 2004,58:3976-3979.
- [4] 马淑芳,梁建,王连宏,等. ZnO 六方纳米管晶体的制备与光致发光性能 [J]. 发光学报,2008,29(1):182-184.
- [5] 方国家,王明军,刘逆霜,等. ZnO 纳米线阵列的定向生长、光致发光及场发射性能 [J]. 发光学报,2008,29(3):421-424.
- [6] 左艳彬,周卫宁,张昌龙,等. 氧化锌晶体的水热法生长及性能表征 [J]. 发光学报,2008,29(3):470-474.
- [7] 刘少波,顾书林,刘伟,等. 纳米 ZnO 生长及性质分析 [J]. 发光学报,2008,29(3):527-531.
- [8] 肖志国,罗昔贤. 蓄光型发光材料及其制品 [M]. 北京:化学工业出版社,2005:24-28.
- [9] Wang Zhuo, Qian Xuefeng. Large-scale synthesis of tube-like ZnS and cable-like ZnS-ZnO arrays: Preparation through the sulfuration conversion from ZnO arrays via a simple chemical solution route [J]. *J. Solid State Chemistry*, 2005,178:1589-1594.
- [10] Zhang Hui, Xie Rong guo. Cathodoluminescence and its mapping of flower-like ZnO, ZnO/ZnS core-shell and tube-like ZnS nanostructures [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007,42:1286-1292.
- [11] 时文中,张昕,朱国才. 制备纳米氧化锌前驱体碱式碳酸锌的热解动力学 [J]. 无机盐工业,2004,36(6):19-22.
- [12] 王濮,潘兆槽,翁玲宝. 系统矿物学 [M]. 北京:地质出版社,1982:294-395.
- [13] Yan Chenglin, Xue Dongfeng. Room temperature fabrication of hollow ZnS and ZnO architectures by a sacrificial template route [J]. *Phys. Chem. B*, 2006,110:7102-7106.
- [14] 侯旭峰,荆海,张会平. ZnO 纳米棒/薄膜结构的电沉积制备及性能 [J]. 液晶与显示,2007,22(6):694-700.
- [15] Xue Z Y, Zhang D H, Wang Q P, et al. The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering [J]. *Appl. Surface Science*, 2002,195:126-129.
- [16] 靳福江,李珍,李飞. ZnO 纳米棒水热法制备及其发光性能 [J]. 功能材料与器件学报,2007,13(5):453-458.
- [17] 高相东,李效民,于伟东. 超声辅助 SILAR 法生长纳米晶 ZnO 多孔薄膜及其光学性能研究 [J]. 无机材料学报,2005,20(4):965-970.
- [18] 罗红波,谭劲,杨福华,等. In 含量变化对 N-In 共掺杂 ZnO 薄膜的结构和性能的影响 [J]. 功能材料,2007,38(增刊):59-62.
- [19] Li Fei, Jiang Yin, Hu Liang, et al. Structural and luminescent properties of ZnO nanorods and ZnO/ZnS nanocomposites [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008,149(6):1-5.