

# 低温合成纳米氧化锌及其光学性能研究

王魏<sup>1</sup>, 张富春<sup>1</sup>, 闫军锋<sup>2</sup>, 李晓<sup>1</sup>, 张雄<sup>1</sup>, 李小敏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>延安大学物理与电子信息学院, 陕西 延安 716000;

<sup>2</sup>西北大学信息科学与技术学院, 陕西 西安 710127

**摘要** 为了研究 ZnO 的光学特性随溶液浓度变化的规律, 采用水热法在低温条件下合成了具有六方纤锌矿结构的纳米 ZnO 材料。分别对样品的形貌、结构、光学特性进行了表征和分析。研究表明, 纳米 ZnO 沿着(002)晶面择优生长, 生长机理分析表明络合离子  $Zn(OH)_4^{2-}$  是纳米 ZnO 的生长基元, 样品形貌的形成受到溶液的浓度、温度、反应时间等因素的影响。随着  $OH^-$  与  $Zn^{2+}$  浓度比的增大, 样品由棒状结构变为片状形态, 并出现了团聚现象。光致发光谱表明, 样品具有优异的红绿光发射能力, 在 560 nm 波长附近具有明显的可见光发射带, 在 374 nm 附近具有一个明显的紫外发射峰。最后讨论了样品的发光机理。

**关键词** 材料; 纳米 ZnO; 水热法; 光学特性; 生长机理; 光致发光

中图分类号 O472+.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.071603

## Synthesis and Optical Properties of Nano-ZnO at Low Temperature

Wang Wei<sup>1</sup>, Zhang Fuchun<sup>1</sup>, Yan Junfeng<sup>2</sup>, Li Xiao<sup>1</sup>, Zhang Xiong<sup>1</sup>, Li Xiaomin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China;

<sup>2</sup>School of Information and Technology, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710127, China

**Abstract** In order to explore the rule of optical properties of ZnO changing with the concentration of solution, nano-ZnO with hexagonal wurtzite structure is synthesized by hydrothermal method at low temperature. Then, the morphology, structure and optical properties of the samples are characterized, respectively. The results indicate that nano-ZnO grows preferentially along the (002) plane. And complex of  $Zn(OH)_4^{2-}$  is the growth element of nano-ZnO. The morphology of the samples is influenced by the concentration, temperature and reaction time of the solution. As the concentration ratio of  $OH^-$  and  $Zn^{2+}$  increases, the sample changes from the rod-like structure to the flaky form, and the phenomenon of reunion appears. Photoluminescence (PL) spectra shows that the sample has fine emission ability in red to green band, and it has not only an obvious visible emission band near the wavelength of 560 nm, but also a ultraviolet emission peak near 374 nm. Finally, the luminescence mechanism of the sample is discussed.

**Key words** material; nano-ZnO; hydrothermal method; optical properties; growth mechanism; photoluminescence

**OCIS codes** 160.4236; 250.5230; 260.1180

## 1 引言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族宽禁带直接禁带半导体材料, 禁带宽度约为 3.37 eV, 室温下激子束缚能为 60 MeV, 在室温下具有光电耦合率大、介电常

量大、化学稳定性高以及优良的压电、气敏、光电等特性<sup>[1]</sup>。ZnO 有六方纤锌矿结构<sup>[2]</sup>、立方闪锌矿结构<sup>[3]</sup>和氯化钠八面体结构<sup>[4]</sup>三种晶体结构。在自然条件下, 六方纤锌矿结构的纳米 ZnO 制备方法主要包括水热法<sup>[5]</sup>、物理气相沉积法<sup>[6]</sup>、化学气相沉积

收稿日期: 2018-02-09; 收到修改稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(61664008)、2017 年国家级创新创业训练计划项目(201710719026)、陕西省高水平大学建设项目(2015SXTS02)、延安市科技创新团队建设项目(2017CXTD-01)

作者简介: 王魏(1995—), 男, 学士, 主要从事电子信息工程方面的研究。E-mail: 17809210941@163.com

导师简介: 张富春(1972—), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事宽禁带半导体材料与器件方面的研究。

E-mail: zhangfuchun72@163.com(通信联系人)

法<sup>[7-9]</sup>、模板法<sup>[10]</sup>、电化学沉积法<sup>[11]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>等。其中,水热法具有反应条件温和、产品纯度高、制备设备简单等特点。纳米 ZnO 具有较高的激子束缚能,因此在光电子器件、紫外发光器件和透明半导体薄膜材料等方面具有广泛的应用前景<sup>[13]</sup>。

近年来 ZnO 由于优异的物理化学特性引起了广大研究者的关注。Xiao 等<sup>[14]</sup>用水热法在 90 °C 条件下通过混合硝酸锌六水合物、乌洛托品、硝酸铵的反应合成了 ZnO 纳米棒,系统地研究了六方 ZnO 纳米棒的局域电极化反转和压电性能;Lyu 等<sup>[15]</sup>用物理气相沉积方法,在 450 °C 的低生长温度下,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上合成了 ZnO 纳米线阵列,研究显示采用低的生长温度来合成高质量的 ZnO 纳米线是可行的;Bekermann 等<sup>[16]</sup>利用等离子体增强化学气相沉积法获得了高度取向的 ZnO 纳米棒阵列,系统地研究了在 200~300 °C 下 ZnO 纳米棒的生长机理和光电特性,并揭示了其在光学、电子学和气体传感器方面的潜在应用。近年来对于水热法通过严格控制反应物配比合成 ZnO 纳米棒的研究鲜有报道,用水热法合成 ZnO 有着合成粒子纯度高、分散性较好、晶型好且可控、生产成本较低等优点。但是此法对设备要求高,技术难度大,安全性能差。

本文通过水热法合成 ZnO,并研究了温度和严格控制反应物浓度比两因素对 ZnO 材料的结构以及性能的影响。分别以 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 NaOH 为锌源和分析纯,采用水热法合成了具有纤锌矿结构的纳米 ZnO,分别采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、紫外可见分光光度计对其微观形貌、晶体结构、光学特性进行了表征,最后探究了样品的生长机理和光电特性<sup>[17-20]</sup>。

## 2 实验

### 2.1 实验制备

1) 称取一定量的 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 与 NaOH 分别溶于去离子水中并进行磁力搅拌直至溶液变澄清;2) 将 NaOH 溶液按不同比例缓慢滴入到 Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶液中形成前驱体溶液,并依次标记为样品 a、b、c、d、e;3) 将混合后的溶液转移到高压反应釜中放置于恒温干燥箱 10 h。样品的工艺参数如表 1 所示。反应结束后待样品自然冷却至室温,将所得到的产物用去离子水反复洗涤、过滤。最后,用无水乙醇分散所得到的产物,并放入烘箱 80 °C 下干燥,然后收集以备表征使用。

表 1 样品的工艺参数表

Table 1 Process parameters of samples

Sample	Concentration ratio of OH <sup>-</sup>	Concentration of Zn <sup>2+</sup>	Temperature	Time <i>t</i> /h
	and Zn <sup>2+</sup> <i>R</i>	<i>c</i> (Zn <sup>2+</sup> ) / (mol·L <sup>-1</sup> )	<i>T</i> /°C	
a	2:1	0.25	100	10
b	2:1	0.25	130	10
c	4:1	0.25	100	10
d	5:1	0.25	100	10
e	6:1	0.25	100	10

### 2.2 表征手段

分别采用 Bruker Advance D8 型 X 射线衍射分析仪、JSM-6390A 型扫描电子显微镜、JSM-6390A 型能谱仪对样品的晶体结构、微观形貌、元素种类进行了表征,用美国 Horiba 公司生产的 FluoroMax-4 型荧光分光光度计对样品的光学性能进行了表征与分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相分析

图 1 为纳米 ZnO 的 XRD 图谱。从图中可以清楚地看到样品 a、b、c、d、e 的晶面(002)(101)(103)(100)(102)(110)的衍射峰强度最强,与体相 ZnO 标准卡片(JCPDS CARD 36-1451)的特征峰完全对

应,表明制备的 ZnO 产物是六方纤锌矿结构。此外,从衍射强度来看,图 1 中(002)晶面衍射峰的程度远大于其他晶面衍射峰,进一步说明 ZnO 纳米棒均沿着(002)晶面择优生长<sup>[21]</sup>。通过对比 a、b、c、d、e 五组样品的结构,确实发现随着浓度的增大,样品的结晶度呈现增强的趋势。

### 3.2 形貌分析

图 2 为纳米 ZnO 的 SEM 图。从图中可以清晰地观察到,样品 a 和样品 b 均呈现棒状结构,且顶部为六边形,说明制备的样品是六方纤锌矿结构,且样品整齐,分布均匀,没有出现团聚现象。样品 c 部分呈现片状形态并出现了微量的团聚现象,而样品 d 明显地呈现为片状结构,样品 e 呈现片状结构且出现严重的团聚现象,这是因为晶体在低温

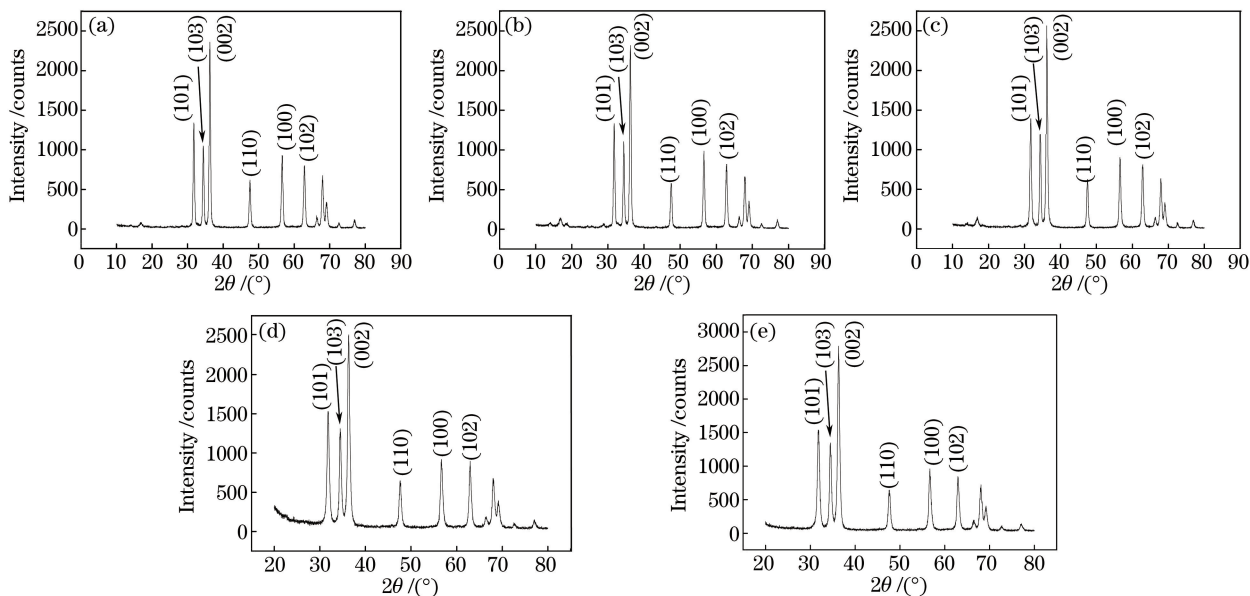


图1 ZnO 纳米棒的 XRD 图。(a)  $R=2:1, T=+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $R=2:1, T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
(c)  $R=4:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $R=5:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $R=6:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 1 XRD of nano-ZnO. (a)  $R=2:1, T=+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $R=2:1, T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $R=4:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
(d)  $R=5:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $R=6:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

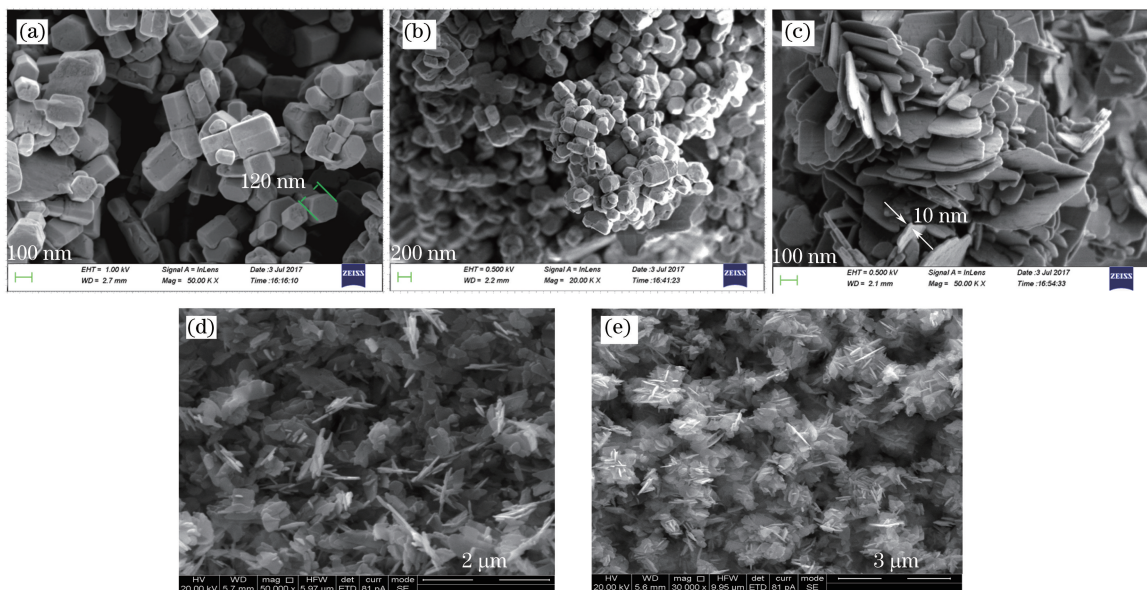
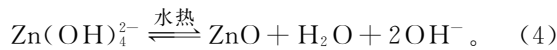
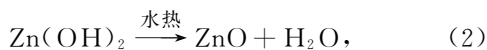
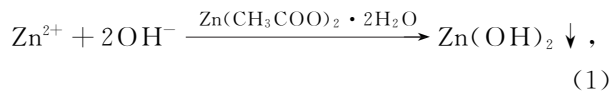


图2 ZnO 纳米棒的 SEM 图。(a)  $R=2:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $R=2:1, T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
(c)  $R=4:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $R=5:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $R=6:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 2 SEM of nano-ZnO. (a)  $R=2:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $R=2:1, T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $R=4:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
(d)  $R=5:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $R=6:1, T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

$100\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下生长成核阶段  $\text{OH}^-$  量不足, 没有充分反应以及外界环境驱动力弱所导致<sup>[22]</sup>。

### 3.3 生长机理分析



在水热工艺过程中, 将  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  滴定到  $\text{NaOH}$  溶液时, 溶液中立即生成白色  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  絮状沉淀, 如(1)式所示, 在水热条件下  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  可生成  $\text{ZnO}$  纳米材料, 如(2)式所示, 在

氢氧根离子浓度过量的条件下,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  转化为能溶于水的络合物  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , 如(3)式所示, 表明  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  就是  $\text{ZnO}$  的生长基元, 在水热条件下生成了  $\text{ZnO}$  纳米材料, 如(4)式所示。

为了进一步探究纳米  $\text{ZnO}$  的生长规律, 对其生长机理进行了分析。图3为  $\text{ZnO}$  纳米棒的水热生长机理示意图。晶体材料的形成主要包括成核和生长两个过程<sup>[23]</sup>, 在水热条件下, 一般认为  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  是  $\text{ZnO}$  材料的生长基元。在水热过程的初始阶段,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  首先形成有多个核子且能调整核子几何配置状态的多孪生中心核, 多孪生中心核进一步生长形成了

$\text{ZnO}$  材料。  $\text{NaOH}$  溶液与  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液在一定的水热条件下反应生成的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  转化为能溶于水的络合离子  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , 即为  $\text{ZnO}$  的生长基元, 在  $\text{OH}^-$  浓度不足的情况下样品成分散的品核, 环境驱动力弱的时候生成的样品形貌为片状; 在  $\text{OH}^-$  充足的条件下成多孪生中心核, 如果环境驱动力弱, 则中心核变为无序孪生核, 从而生成的样品形貌为无序的纳米线结构; 在分散的品核条件下, 中心核成花状孪生核, 进而得到花状纳米线, 随  $\text{OH}^-$  浓度的过量, 会生成棒状的  $\text{ZnO}$  纳米材料<sup>[24]</sup>。

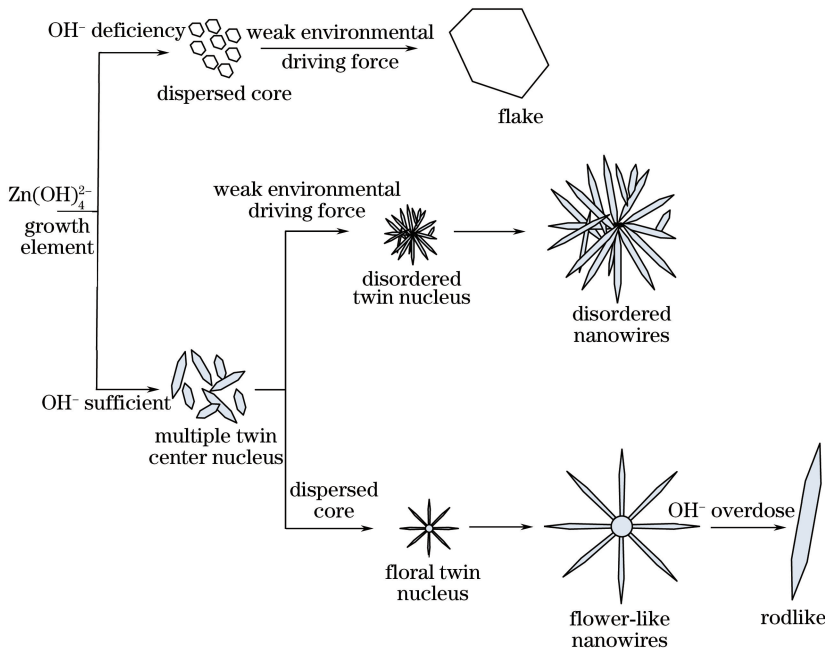


图3  $\text{ZnO}$  纳米棒的水热生长机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of nano- $\text{ZnO}$  growth mechanism by hydrothermal

### 3.4 光学性能分析

图4为室温下采用激发波长为 325 nm 测得样品的光致发光(PL)谱图。从图中可以看到, 样品均有两个显著的发射峰, 一个是位于 374 nm 附近的紫外发射峰, 另一个是位于波长约 560 nm 的可见光区的发射带。通常认为紫外光区的发射峰是由自由激子的带间复合产生的<sup>[25]</sup>, 可见光区的发射峰源于  $\text{ZnO}$  晶体内部的缺陷, 一般  $\text{ZnO}$  晶体缺陷包括氧空位、锌空位、氧填隙、锌填隙等<sup>[26]</sup>。不难发现, 随着温度的升高, 样品在可见光区发射峰的强度也随之增强。图5为纳米  $\text{ZnO}$  的能级缺陷图, 5组样品在波长为 560 nm 附近的可见光区出现了最大发射峰。纳米  $\text{ZnO}$  的能量可表示为

$$E = h \times f, \quad (5)$$

式中:  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  为普朗克常量;  $f$  为频率。由(5)式可得:

$$E = (h/k) \times (c/\lambda), \quad (6)$$

式中:  $k = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}$ ;  $c = 3 \times 10^{17} \text{ nm/s}$  为光速;  $\lambda$  为波长。最后利用  $E \approx 1243/\lambda$  计算得到能量为 2.22 eV, 对比此能级与  $\text{ZnO}$  能级缺陷图发现可见光区的发光峰是由氧空位引起的<sup>[27-28]</sup>。纳米  $\text{ZnO}$  在可见光区的发射峰强度明显高于紫外发射峰, 说明样品的光致发光峰主要由晶体内部的缺陷所致, 制备的样品具有较好的红绿光发射能力<sup>[29]</sup>。通过对比样品 a、c、d、e 的光致发光谱图可看出, 一定范围内随着  $\text{OH}^-$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度比减小, 样品的发光强度呈减小态势, 随着浓度比的增大, 整体呈现发光强度增强态势。从图5中可见, 无论温度升高或浓

度增大,都在 374,375,376,378 nm 显示出明显的紫外带边发射,但 375 nm 和 376 nm 相比于374 nm 发生微小的红移,根据玻色-爱因斯坦关系<sup>[30]</sup>,温度的上升会导致发射能量的下降,从而导致观察到的峰位发生微小的红移。

按照生长机理分析可知,由于  $\text{OH}^-$  离子量、环境驱动力等因素直接决定 ZnO 材料的形貌,接下来阐述形貌的改变对发光强度的影响机制。对于样品 a,  $\text{OH}^-$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度之比为 2:1,温度为 100 °C 条件下样品形貌呈现棒状;对于样品 b,  $\text{OH}^-$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度之比为 2:1,温度为 130 °C 条件下样品形貌仍呈现棒状;对于样品 c,  $\text{OH}^-$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度之比为 4:1,温度为 100 °C 条件下样品形貌呈现片状;对于样品 d,  $\text{OH}^-$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度之比为 5:1,温度为 100 °C 条件下样品形貌呈现片状,略微团聚;对于样品 e,  $\text{OH}^-$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度之比为 6:1,温度为 100 °C 条件下样品形貌呈现片状,出现严重的团聚现象。上文中提到的样品的光致发光峰主要由晶体内部的缺陷所致,所以样品 d 和 e 为片状且出现团聚,导致样品越厚聚集的缺陷越多,从而发光强度越强。

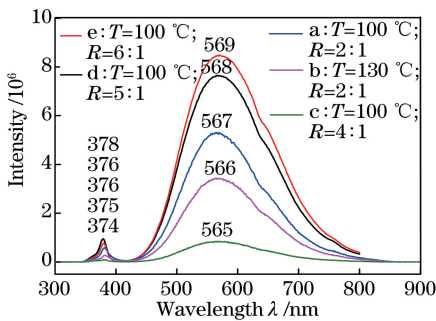


图 4 纳米 ZnO 的光致发光谱

Fig. 4 PL spectra of nano-ZnO

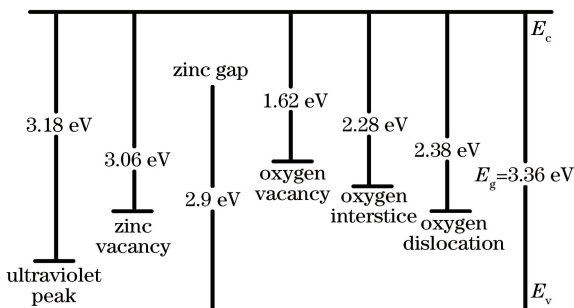


图 5 ZnO 纳米棒的能级缺陷图

Fig. 5 Energy level defect of nano-ZnO

## 4 结 论

采用水热法在低温下合成了具有六方纤锌矿结构并沿晶面(002)方向择优生长的纳米 ZnO 材料。

SEM 测试结果显示,随着浓度比的增大,样品由棒状结构变为片状形态,并出现了团聚现象。光学特性测试表明样品具有较好的红绿光发射能力,在波长 560 nm 附近具有明显的可见光发射峰,在 374 nm 附近具有微弱的紫外发射峰。经过计算发现可见光区的发射峰源于内部缺陷氧空位。实验通过设置  $\text{OH}^-$  和  $\text{Zn}^{2+}$  浓度梯度,在浓度较小时,可见光发射峰的强度随浓度增大而减弱,但再随着浓度增大时,可见光发射峰的强度在增强。同时,研究结果显示前驱体溶液的浓度对于 ZnO 的结晶质量和光学性能具有重要的影响。

## 参 考 文 献

- [1] Zhang X B, He X H, Cheng J J. Preparation and modified development of nano ZnO [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(10): 2054-2057.  
张雄斌, 贺辛亥, 程稼穡. 纳米氧化锌的制备及改性研究进展[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(10): 2054-2057.
- [2] Li Y, Feng Y, Zhou Q C, *et al.* Effects of microwave irradiation on the structure of zinc oxide sorbents for high temperature coal gas desulfurization [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(8): 8512-8520.
- [3] Bhat S, Wiehl L, Molinaluna L, *et al.* High-pressure synthesis of novel boron oxynitride  $\text{B}_6\text{N}_4\text{O}_3$  with sphalerite type structure [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(17): 5907-5914.
- [4] Corpuz A, Richards R. Chemistry of rock salt-structured (111) metal oxides [M] // Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications: Chapter 4, ACS Symposium Series, 2010, 1045: 51-76.
- [5] Wang F, Seo J H, Li Z D, *et al.* Cl-doped ZnO nanowires with metallic conductivity and their application for high-performance photoelectrochemical electrodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(2): 1288-1293.
- [6] Malik G, Jaiswal J, Mourya S, *et al.* Optical and other physical properties of hydrophobic ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering at room temperature[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122(14): 143105.
- [7] Xu L P, Li X, Zhan Z Y, *et al.* Catalyst-free, selective growth of ZnO nanowires on  $\text{SiO}_2$  by chemical vapor deposition for transfer-free fabrication of UV photodetectors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(36): 20264-20271.

- [8] Zhou X, Zhai T Y. Fresh blood of two-dimensional materials: group IV-VI semiconductors[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703006.  
周兴, 翟天佑. 二维材料新起之秀: IV-VI族半导体[J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703006.
- [9] Xiao H P, Sun R J, Ma X Z, *et al.* Characteristics of compactness of SiO<sub>2</sub> thin films prepared by PECVD method [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(12): 123101.  
肖和平, 孙如剑, 马祥柱, 等. PECVD法制备SiO<sub>2</sub>薄膜致密性的特性[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(12): 123101.
- [10] Ou C L, Sanchez-Jimenez P E, Datta A, *et al.* Template-assisted hydrothermal growth of aligned zinc oxide nanowires for piezoelectric energy harvesting applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(22): 13678-13683.
- [11] Cosentino S, Fiaschi G, Strano V, *et al.* Role of Au<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> clusters in the enhancement of the electrochemical activity of ZnO nanorod electrodes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(29): 15644-15652.
- [12] Nam G, Park Y, Ji I, *et al.* Facile synthesis and enhanced ultraviolet emission of ZnO nanorods prepared by vapor-confined face-to-face annealing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(1): 873-879.
- [13] Bao Y, Zhang Y H, Ma J Z, *et al.* Progress in preparation and application of one-dimensional nano zinc oxide [J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(2): 103-112  
鲍艳, 张永辉, 马建中, 等. 一维纳米氧化锌的制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2015 43(2): 103-112.
- [14] Xiao J X, Ong W L, Guo Z M, *et al.* Resistive switching and polarization reversal of hydrothermal-method-grown undoped zinc oxide nanorods by using scanning probe microscopy techniques [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(21): 11412-11422.
- [15] Lyu S C, Zhang Y, Lee C J, *et al.* Low-temperature growth of ZnO nanowire array by a simple physical vapor-deposition method[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(17): 3294-3299.
- [16] Bekermann D, Gasparotto A, Barreca D, *et al.* Highly oriented ZnO nanorod arrays by a novel plasma chemical vapor deposition process[J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(4): 2011-2018.
- [17] Yang L, Zhang Y M. Electroless plating of inorganic powder for Fe-Ni alloy[J]. New Technology & New Process, 1997(1): 37-39.  
杨丽, 张玉梅. 无机粉末的化学镀Fe-Ni合金[J]. 新技术新工艺, 1997(1): 37-39.
- [18] Masset A C, Michel C, Maignan A, *et al.* Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [J]. Physical Review B, 2000, 62(1): 166-175.
- [19] Li S W, Funahashi R, Matsubara I, *et al.* Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials Ca<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> + δ (0 < x < 0.75) [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(8): 2424-2427.
- [20] Du Q B, Cai H, Cao W G. Synthesis of flower-like ZnO nanostructure and its optical properties [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(2): 963-966.  
杜庆波, 蔡红, 曹稳根. 花状的氧化锌纳米结构的制备及其光学性能[J]. 光谱实验室, 2013, 30(2): 963-966.
- [21] Liu J H, Wang B S, Yuan J J. Fabrication and morphological size control of one-dimensional nano ZnO by inoculating seed method[J]. China Powder Science and Technology, 2017, 23(1): 7-10.  
刘建华, 王炳山, 袁建军. 氧化锌纳米棒粉体的晶种法制备及尺寸调控[J]. 中国粉体技术, 2017, 23(1): 7-10.
- [22] Shen J H, Li J J, Li L C, *et al.* Fabrication and morphological control of hierarchical-structure ZnO [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(6): 1135-1141.  
沈俊海, 李佳佳, 李良超, 等. 分级结构氧化锌的制备及形貌调控[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(6): 1135-1141.
- [23] Ichikawa T, Shiratori S. Fabrication and evaluation of ZnO nanorods by liquid-phase deposition [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(3): 999-1004.
- [24] You T G. Preparation of ZnO nanowires and their magneto-optical properties [D]. Xi'an: Northwest University, 2012: 23-26.  
游天桂. ZnO纳米线的制备及其磁光性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2012: 23-26.
- [25] Zhao X, Jiang D, Liang C. Solvothermal synthesis and photoluminescence of one-dimensional nano ZnO [J]. Materials Review, 2015, 29(S1): 17-19.  
赵旭, 姜姐, 梁晨. 一维纳米氧化锌的溶剂热法制备及其光致发光性能[J]. 材料导报, 2015, 29(S1): 17-19.

- [26] Zeng Y J, Schouteden K, Amini M N, *et al.* Electronic band structures and native point defects of ultrafine ZnO nanocrystals [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(19): 10617-10622.
- [27] Bröker S, Kück D, Timmer A, *et al.* Correlating the local defect-level density with the macroscopic composition and energetics of chalcopyrite thin-film surfaces[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(23): 13062-13072.
- [28] Cui H W, Zhang F C, Shao T T. First-principles study on electronic structure and optical properties of Sn-doped ZnO[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(7): 0716002.
- 崔红卫, 张富春, 邵婷婷. Sn 掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理研究 [J]. 光学学报, 2016, 36(7): 0716002.
- [29] Chernikov A, Horst S, Waitz T, *et al.* Photoluminescence properties of ordered mesoporous ZnO[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(5): 1375-1379.
- [30] Ren Q H, Balint-Kurti G G. Design of infrared laser pulses for the vibrational de-excitation of translationally cold Li<sub>2</sub> molecules[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113 (52): 14255-14260.