快速电沉积氧化锌纳米柱及其非辐射复合

汤洋1,2*

¹国家能源集团绿色能源与建筑研究中心,北京 102211; ²北京低碳清洁能源研究院,北京 102211

摘要 为在新型太阳能电池等先进光电器件中成功应用 ZnO 纳米柱阵列,需要以高沉积速率生长 ZnO 纳米柱,并 能够对纳米柱的形貌与光电物理性质进行操控。使用电沉积方法制备 ZnO 纳米柱阵列,在主电解液中加入了六次 甲基四胺,对所制备的 ZnO 纳米柱阵列的形貌与光电物理性质进行了测试分析。六次甲基四胺能够大幅提升 ZnO 纳米柱的生长速率,相比未使用六次甲基四胺的电解液配方,ZnO 纳米柱的生长速率提高了 356%。同时,纳 米柱的直径与阵列密度得到有效降低,纳米柱间距增大至 58 nm。六次甲基四胺的引入使 ZnO 纳米柱的光学带隙 约红移了 0.12 eV。在六次甲基四胺的作用下,ZnO 纳米柱的斯托克斯位移减小 0.15 eV,非辐射复合受到抑制。 通过使用六次甲基四胺,实现了 ZnO 纳米柱的快速电沉积生长,同时实现了对纳米柱的光学带隙、近带边发射、斯 托克斯位移、非辐射复合等光电物理性质的操控。

Fast Electrochemical Deposition and Non-Radiative Recombination of ZnO Nanorods

Tang Yang^{1,2*}

¹ Center for Green Energy and Architecture, China Energy, Beijing 102211, China; ² National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China

Abstract In order to attain the successful implantation of ZnO nanorod arrays in advanced optoelectronic devices, it is necessary to achieve the fast growth of nanorods and the morphology and photoelectric property control of nanorods. Electrodeposition is used to fabricate the ZnO nanorod arrays. Hexamethylenetetramine is added into the basic electrolytes and the nanorods are characterized to analyze their morphological, optical and electrical properties. Hexamethylenetetramine results in a boost in the growth rate of ZnO nanorods. Compared with those of samples without using hexamethylenetetramine, the growth rate of nanorods using hexamethylenetetramine is increased by 356%. Hexamethylenetetramine leads to the decrease in the diameter and density of nanorods. As a result, the distance between nanorods is enlarged to 58 nm. Hexamethylenetetramine results in the redshift of the optical band gap energy of ZnO nanorods by ~ 0.12 eV. Hexamethylenetetramine leads to the decrease in the Stokes shift by 0.15 eV, which suppresses the non-radiative recombination in ZnO nanorods. The use of hexamethylenetetramine achieves the fast growth of ZnO nanorods as well as their tailored physical properties, such as optical band energy, near band edge emission, Stokes shift, and non-radiative recombination.

Key words materials; nanomaterials; ZnO; hexamethylenetetramine; electrodeposition; fast growth; non-radiative recombination

OCIS codes 160.4236; 160.4760; 160.6000; 350.6050

1 引 言

太阳能光伏产业在过去十年获得了迅速的发展。太阳能光伏产业链为纵向产业链结构,由上至

下分别为上游的材料与电池、中游的组件、下游的终端应用。关于下一代太阳能电池技术,其中一种方法是将具有优异物理性能的先进纳米材料植入到现有的太阳能电池之中。ZnO纳米柱阵列结晶度高,

基金项目:国家自然科学基金(61404007)、北京市优秀人才培养(2015000021223ZK38)

* E-mail: yang. tang. a@chnenergy. com. cn

收稿日期: 2020-03-09; 修回日期: 2020-04-25; 录用日期: 2020-05-15

具有高光学质量与高迁移率等优异的光学与电学性 质^[1-4]。可采用多种方法对本征 ZnO 纳米柱阵列进 行掺杂,进而对纳米柱的光电性质进行操控。对于 成功应用于传统太阳能电池中的 ZnO 纳米柱阵列, 一方面需要提升 ZnO 纳米柱的生长速率,实现纳米 柱材料的快速制备,这对于后续的产业化应用至关 重要;另一方面,需要能够对 ZnO 纳米柱的带隙与 非辐射复合等物理性质进行操控,尤其是需要进一 步降低 ZnO 纳米柱的非辐射复合强度,以减小光生 载流子的复合。生长制备 ZnO 纳米柱阵列的方法 主要分为真空路线与非真空路线,真空路线采用气 相输运、热蒸发、气相外延等方法。非真空路线主要 是溶液路线,相对于真空路线,溶液路线的生长温度 均较低,电化学沉积方法是溶液路线之一,其他几种 溶液路线还包括水热法、溶胶凝胶法等[5-7]。电沉积 方法不需要高压生长环境,可在开放式溶液环境中 制备 ZnO 纳米柱。采用电沉积方法制备 ZnO 纳米 柱阵列,纳米柱阵列能以较高的速率生长,但仍需进 一步提升其生长速率,以满足后续对材料的应用 需求^[8-9]。

本文在 Zn(NO₃)₂ 主电解液中引入了六次甲基 四胺(HMT),一方面大幅提升了 ZnO 纳米柱的生 长速率,相比传统方法,生长速率提升了 356%;同 时降低了 ZnO 纳米柱的直径与阵列密度,从而加大 了纳米柱的间距,这有利于其他电池材料的填 充^[10]。另一方面,通过使用 HMT,实现了 ZnO 纳 米柱的光电物理性质的控制。在 HMT 的作用下, ZnO 纳米柱的光学带隙产生红移,同时纳米柱的斯 托克斯位移减小,从而纳米柱的非辐射复合强度 降低。

2 实 验

2.1 材料

硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 的质量分数为 99.998%。六次甲基四胺 $(C_6H_{12}N_4)$ 的质量分数大 于 99%。配制溶液的用水为超纯水,电阻率为 18.2 M Ω ·cm。其他实验过程中的用水为去离子水, 电阻率为 1 M Ω ·cm。对电极与参比电极铂材料的质 量分数为 99.997%。对于溅射掺铝氧化锌薄膜层, 靶材为 Al 质量分数为 3%的 ZnO 靶材,掺铝氧化 锌靶材中 ZnO: Al 的质量分数为 99.95%,密度为 5.3 g/cm³。

2.2 生长 ZnO 纳米柱阵列的电沉积装置

基于电沉积方法,利用电化学工作站生长 ZnO

纳米柱阵列。电沉积方法选用三电极方式,其中衬 底为工作电极,对电极及参比电极均为铂。使用钠 钙浮法玻璃作为衬底,在其上通过磁控溅射法制备 一层掺铝氧化锌薄膜。

2.3 分析测试仪器

扫描电子显微镜(SEM),型号为 Nova Nano 450,美国 FEI 公司生产;分光光度计,型号为 UV3600,日本岛津公司生产;光致发光测试装置, 型号为 LabRAM HR 800,法国 HORIBA 公司生产。

2.4 ZnO 纳米柱阵列的制备

1) 主电解液选用 Zn(NO₃)₂ 水溶液,制备 5 个 样品。

 2) 配置浓度为 5 mmol/L 的 Zn(NO₃)₂ 电解 液生长样品 1。

3) 样品 2~5 的配置过程如下:首先配置浓度 为 5 mmol/L 的 Zn(NO₃)₂ 主电解液,之后分别添 加不同浓度的六次甲基四胺,浓度分别为 5,20,50, 100 mmol/L。

4) 将尺寸为 3.5 cm×1.5 cm 的衬底依次在丙酮、乙醇、去离子水中清洗,清洗方式为超声清洗,时间为 2 min,之后用氮气吹干。

5)将衬底与样品架一起转移至电解池中,电解池 温度为75℃。沉积采用恒电位方式,电位为-1.17V。

6) 待生长时间达到 1200 s 后,停止电沉积,清 洗衬底,并用氮气吹干。

3 分析与讨论

3.1 ZnO 纳米柱的形貌

样品 1~5 的扫描电子显微镜图片如图 1 所示, 其中图 1(a)、(c)、(e)、(g)、(i)为样品的正面电镜图 片,图 1(b)、(d)、(f)、(h)、(j)为样品的截面电镜图片。 纳米柱的直径、密度、间距、长度分别如表 1 所示。

样品1的电解液为浓度为5 mmol/L的 Zn(NO₃)₂ 水溶液,ZnO 纳米柱的直径为(83±34) nm。样品 2 的电解液配置方法是首先制备浓度为5 mmol/L 的 Zn(NO₃)₂ 水溶液,之后加入浓度为5 mmol/L 的六次甲基四胺,纳米柱的平均直径减小到71 nm, 直径标准差为24 nm,纳米柱的直径均匀性有所改 善。进一步增加电解液中的六次甲基四胺浓度,样 品 3~5 的平均直径依次为61,61,55 nm,直径标准 差依次为21,20,24 nm。由此可见,通过使用六次 甲基四胺,样品2~5 中 ZnO 纳米柱的平均直径得 到有效的减小,相比样品1,纳米柱的直径均匀性得 到提升。



图 1 样品 1~5 的 SEM 图片。(a)(c)(e)(g)(i)正面; (b)(d)(f)(h)(j)截面

Fig. 1 SEM images of samples 1-5. (a)(c)(e)(g)(i) Front; (b)(d)(f)(h)(j) cross section

	表	1 ZnO 纳米柱的参数
Table	1	Parameters of ZnO nanorods

Sample	Diameter /	Density /	Distance $/$	Height /
No.	nm	(10^9 cm^{-2})	nm	nm
1	$83\!\pm\!34$	10.0	-	82 ± 16
2	$71\!\pm\!24$	8.0	41	294 ± 31
3	$61\!\pm\!21$	7.9	52	374 ± 31
4	$61\!\pm\!20$	7.9	52	369 ± 32
5	55 ± 24	7.9	58	$356\pm\!25$

在样品 1 中,ZnO 纳米柱的阵列密度为 1.0× 10^{10} /cm²,由图 1(a)可以看出,具有高阵列密度的 纳米柱紧密排列在一起,形成类似膜状形貌,纳米柱 间距近似为 0。在电解液中引入六次甲基四胺后,样品 2~5 中的 ZnO 纳米柱阵列密度分别为 8.0× 10^9 , 7.9× 10^9 ,

样品 1 的纳米柱高度为(82±16) nm,平均生 长速率为 4.1 nm/min。样品 2~5 中 ZnO 纳米柱 的平均高度分别为 294,374,369,356 nm,高度标准 差分别为 31,31,32,25 nm,平均生长速率分别为 4.1,14.7,18.7,18.4,17.8 nm/min。由此可见,在 电解液中引入六次甲基四胺,能够极大地提升 ZnO 纳米柱的生长速率,当电解液中的六次甲基四胺浓 度增加至 20 mmol/L 时,生长速率达到最大,样品 3 相比样品 1 生长速率提升了 356%。进一步增大 六次甲基四胺的浓度,纳米柱的生长速率没有得到 更高的提升。六次甲基四胺在提升纳米柱的生长速 率的同时,使得纳米柱的高度标准差有所增大,略微 加大了纳米柱的高度不均匀性。在 Zn(NO₃)₂ 主电 解液中,ZnO 纳米柱的生长过程^[11]为

 $Zn(NO_3)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^-, \qquad (1)$

 $NO_{3}^{-} + 2e + H_{2}O \rightarrow 2OH^{-} + NO_{2}^{-}$, (2)

 $Zn^{2+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Zn(OH)_{2}, \qquad (3)$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O, \qquad (4)$$

式中:e表示电子。ZnO 在衬底上的生长依赖于衬 底附近的 OH⁻浓度,在电沉积过程中,OH⁻的浓度 主要由电沉积过程控制。在溶液中引入六次甲基四 胺后,电解液中将额外发生如下化学反应:

 $(CH_2)_6 N_4 + 6H_2 O \rightarrow 4NH_3 + 6HCHO$, (5)

$$\mathrm{NH}_{3} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{NH}_{4}^{+} + \mathrm{OH}^{-}_{\circ} \tag{6}$$

六次甲基四胺的引入提高了溶液中的 OH⁻浓度, OH⁻向衬底附近区域扩散,从而 ZnO 纳米柱的生 长速率得到提升。当溶液中的六次甲基四胺浓度达 到一定值时, ZnO 纳米柱生长速率的提升会达到饱 和,进一步提升六次甲基四胺的浓度并不会继续大 幅提升 ZnO 纳米柱的生长速率,相反会降低生长速 率。这是因为在加入六次甲基四胺后,溶液中同时 存在以下反应:

$$ZnO + 2NH_4^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + 2NH_3 + H_2O_{\circ}$$
 (7)

过量的六次甲基四胺增加了溶液中的 NH⁺ 浓度, NH⁺ 会对生长的 ZnO 纳米柱产生刻蚀作用,从而 抑制纳米柱的生长。相比样品 1,六次甲基四胺的 刻蚀作用同时也导致样品 2~5 中 ZnO 纳米柱高度 的不均匀性有所增大。

3.2 ZnO纳米柱的透射、反射及其光学带隙

图 2 为样品 1~5 的透射与反射光谱。对于样品 1 的透射与反射光谱,在可见光与近红外波段,均可观察到明显的干涉条纹图形。由之前的 SEM 图可知,样品 1 的 ZnO 纳米柱阵列具有高阵列密度,形成了类似膜状结构。因此,在透射与反射光谱中出现类似于薄膜的干涉条纹图形。对于样品 2~5,一方面 ZnO 纳米柱阵列密度降低,另一方面纳米柱的直径减小,结果导致纳米柱与纳米柱之间的距离增大,干涉条纹因此变得不显著。对于样品 1~5,样品的太阳光谱加权透射率分别为 80.9%、78.9%、76.0%、74.2%、80.1%,太阳光谱加权反射率分别为 10.4%、10.4%、9.2%、9.2%、8.1%,波长范围为 350~1300 nm。







在样品 2~5 中, ZnO 纳米柱中降低的阵列密 度和加大的间距使得纳米柱层的有效折射率降低, 因此样品 2~5 的反射率降低。但反射率的降低并 未引起样品 2~5 的透射率的提升,反而样品 2~5 的透射率降低。这是由于样品 2~5 的纳米柱高度 远大于样品 1, ZnO 纳米柱在各光谱段同样会发生 吸收。因此,在应用 ZnO 纳米柱阵列时,尽管 ZnO 材料为宽带隙半导体,但仍不能忽视其内部的光吸 收特性。

根据透射光谱线性拟合并计算光学带隙。以 $(ah\nu)^2$ 拟合 $h\nu$,其中 α 为吸收率,h 为普朗克常量 $(6.626 \times 10^{-34}$ J·s), ν 为频率。对于直接带隙半导 体, $a \propto -\ln T$,其中 T 为透射率。拟合曲线结果 如图 3 所示。样品 1 的光学带隙为 3.52 eV。样品 2~5 的光学带隙分别为 3.40,3.41, 3.39,3.40 eV。 相比样品 1 的带隙,样品 2~5 的带隙约红移了 0.12 eV,这可能是由导带与价带中的自由载流子 之间的多体效应引起的^[12]。



图 3 样品 1~5 的光学带隙拟合图谱。(a)样品 1; (b)样品 2;(c)样品 3;(d)样品 4;(e)样品 5

Fig. 3 Fitting plots of optical bandgap for samples 1-5. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4; (e) sample 5

3.3 ZnO 纳米柱的近带边发射与斯托克斯位移

样品的室温光致发光图谱如图 4 所示。可以看出,所有样品的近带边发射(NBE)强度均远大于其可见光缺陷态的发射强度,呈现出较高的光学质量。 由图 4(a)可以看出,样品 1 的近带边发射峰呈现明显的非对称锋形,这是由一个以上的发射峰叠加而成的。对样品 1~5 的近带边发射进行拟合分析,在 3 个不同的波长处可拟合出 3 个发射峰,分别记为 NBE 1、NBE 2、NBE 3,其中样品 1 的近带边发射可 拟合成 NBE 1 与 NBE 3 两个发射峰,样品 2~5 的 近带边发射可拟合成 NBE 1 与 NBE 2 两个发射 峰。发射峰的拟合图谱如图 5 所示,拟合峰信息如 表2所示,其中样品 2~5 的近带边发射峰为拟合



- 图 4 样品 1~5 的室温光致发光图谱。(a)样品 1; (b)样品 2;(c)样品 3;(d)样品 4;(e)样品 5
- Fig. 4 Room temperature photoluminescence spectra of samples 1-5. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4; (e) sample 5

峰。利用样品的近带边发射和光学带隙,通过计算 ZnO纳米柱的斯托克斯位移,对纳米柱内部的 非辐射复合进行分析,样品的斯托克斯位移也列 于表 2 中。

由拟合结果图 5 可见,样品 1 的近带边发射可 拟合为 NBE 1 与 NBE 3 两个发射峰,其分别位于 377.1 nm(峰能量为 3.288 eV) 与 404.6 nm(峰能 量为 3.064 eV)处,半峰全宽分别为 24.4 nm 与 21.6 nm。NBE 1 为 ZnO 纳米柱的近带边发射, NBE 3 可能来自于 ZnO 内部的 O 间隙^[13]。样品 2~5 的近带边发射可拟合为 NBE 1 与 NBE 2 两个 发射峰。样品 2~5 的 NBE 1 分别位于 373.7 nm (峰能量为 3.318 eV)、374.3 nm (峰能量为 3.313 eV)、374.9 nm(峰能量为 3.307 eV)、374.0 nm (峰能量为 3.315 eV)处,半峰全宽分别为 21.2,22.1, 23.5,23.3 nm。相对于样品 1,样品 2~5 的 NBE 峰位置分别红移 0.03,0.025,0.019,0.027 eV。样 品 2~5 的半峰全宽比样品 1 小,但差异较小。样品 2~5 的 NBE 2 分别位于 389.1 nm (峰能量为



图 5 样品 1~5 的室温光致发光图谱的高斯拟合结果。(a)样品 1;(b)样品 2;(c)样品 3;(d)样品 4;(e)样品 5 Fig. 5 Gaussian fitting results of room temperature photoluminescence spectra of samples 1-5. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4; (e) sample 5

Table 2 Near band edge emission and Stokes shift of ZnO nanorods in samples 1–5

Sample	Energy of	Energy of	Energy of	Stokes
No.	NBE 1 $/eV$	NBE 2 $/eV$	NBE 3 $/eV$	shift $/\mathrm{eV}$
1	3.288	-	3.064	0.232
2	3.318	3.187	-	0.082
3	3.313	3.176	-	0.097
4	3.307	3.174	-	0.083
5	3.315	3.175	-	0.085

3.187 eV)、390.4 nm(峰能量为 3.176 eV)、390.7 nm (峰能量为 3.174 eV)、390.5 nm(峰能量为 3.175 eV) 处,半峰全宽分别为 34.8,35.3,36.3,36.9 nm。相 比于样品 2,样品 3~5 的 NBE 2 分别蓝移 0.011, 0.013,0.012 eV。样品 2~5 的 NBE 2 的半峰全宽 逐渐增大,但增加幅度很小。样品 2~5 的 NBE 2 与 NBE 1 的强度之比分别为 0.64、0.56、0.55、 0.58。样品 3~5 的 NBE 2 与 NBE 1 的强度之比降 低,但降低幅度较小。与样品 1 相比,样品 2~5 中 不存在 NBE 3,这表明六次甲基四胺可减小 ZnO 晶 格中的 O 间隙,提升纳米柱的质量。

如表 2 所示,样品 1 的斯托克斯位移为 0.232 eV。样品 2~5 的斯托克斯位移分别为 0.082,0.097,0.083,0.085 eV。样品 2~5 的斯托 克斯位移明显小于样品 1。相比样品 1,样品 2~5 的斯托克斯位移分别减小了 0.15,0.135,0.149, 0.147 eV。

六次甲基四胺的引入大幅降低了 ZnO 纳米柱 的斯托克斯位移,从而降低了纳米柱内部的非辐射 复合强度。非辐射复合强度的降低一方面是来自于 ZnO 晶格内部 O 间隙的减小,这与前述的光致发光 测试的结果一致。另一方面可能来自于 ZnO 晶格 内部其他复合中心强度的减小,这是由于在生长过 程引入的六次甲基四胺导致 ZnO 纳米柱内部的晶格 畸变、界面态缺陷、点缺陷、电子与声子耦合等复合机 制发生改变^[13-14]。由于六次甲基四胺的引入,如前所 述,在溶液中会出现额外的 NH₃,NH₃ 和 Zn²⁺ 耦合 形成 Zn(NH₃)²⁺。带有正电荷的 Zn(NH₃)²⁺ 有利 于 ZnO 纳米柱的生长单元在晶格内高质量生长,从 而降低缺陷态密度,提升晶格质量,减小晶格内的非 辐射复合强度^[15]。

4 结 论

采用电化学沉积方法生长了 ZnO 纳米柱阵列。 通过在主电解液中加入六次甲基四胺溶液,实现了 ZnO 纳米柱阵列的快速生长,同时实现了对纳米柱 的光学带隙、透射率、反射率、近带边发射、斯托克斯 位移等光学、电学性质的操控。六次甲基四胺大幅 提升了 ZnO 纳米柱的生长速率,相比未使用六次甲 基四胺的传统方法,生长速率可达18.7 nm/s,同比 提高了 356%。六次甲基四胺的引入提高了溶液中 的 OH⁻浓度,OH⁻向衬底附近区域扩散,从而提升 了 ZnO 纳米柱的生长速率。当溶液中的六次甲基 四胺的浓度达到一定值时,ZnO 纳米柱生长速率的 提升会达到饱和。同时六次甲基四胺可减小 ZnO 纳米柱的平均直径和阵列密度,纳米柱的平均直径 由 83 nm 降低至 55 nm,阵列密度减小至 7.9× 10° cm²,进而纳米柱的间距增大至 58 nm。利用六 次甲基四胺,可对 ZnO 纳米柱的光学带隙进行调 控,使纳米柱的光学带隙红移 0.120 eV。六次甲基 四胺的引入减小了 ZnO 晶格中的 O 间隙,在光致 发光图谱中未发现 O 间隙引起的发射峰。另外,六 次甲基四胺的使用将 ZnO 纳米柱的斯托克斯位移 减小了 0.15 eV。这是由于溶液中出现的额外 NH₃ 和 Zn^{2+} 耦 合 形 成 $Zn(NH_3)^{2+}$, 带 有 正 电 荷 的 Zn(NH₃)²⁺ 有利于 ZnO 纳米柱的生长单元在晶格 内高质量生长,从而降低缺陷态密度,提升晶格质 量,降低晶格内的非辐射复合强度。具有可调控几 何形貌与光学电学性质的 ZnO 纳米柱阵列有望在 包括太阳能电池在内的先进光电器件中获得应用。

参考文献

- [1] Li X, Zhao Y H, Peng H, et al. Solar cells with surface modified Cs-doped ZnO nanorod array as electron transporting layer [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(7): 0731001.
 李雪,赵宇涵,彭辉,等.以表面修饰铯掺杂 ZnO 纳 米柱阵列为电子传输层的太阳能电池 [J].光学学 报, 2018, 38(7): 0731001.
- [2] Hu Y, Li H L, Wang D K, et al. Surface modification and optical properties of ZnO nanowires
 [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45 (10): 1003002.
 胡颖,李浩林,王登魁,等. ZnO 纳米线表面改性及 其光学性质[J]. 中国激光, 2018, 45(10): 1003002.
- [3] Guo D S, Chen Z N, Wang D K, et al. Effects of annealing temperature on crystal quality and photoelectric

properties of Al-doped ZnO thin film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(4): 0403002. 郭德双, 陈子男, 王登魁, 等. 退火温度对铝掺杂氧 化锌薄膜晶体质量及光电性能的影响 [J]. 中国激光, 2019, 46(4): 0403002.

- [4] Wang W, Zhang F C, Yan J F, et al. Synthesis and optical properties of nano-ZnO at low temperature[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(7): 071603.
 王魏,张富春,闫军锋,等.低温合成纳米氧化锌及其光学性能研究[J].激光与光电子学进展, 2018, 55(7): 071603.
- [5] Kumar A, Huang N, Staedler T, et al. Mechanical characterization of aluminum doped zinc oxide (Al:ZnO) nanorods prepared by sol-gel method[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 758-763.
- [6] Chen Z W, Zhan G H, Wu Y P, et al. Sol-gelhydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO nanopowders with controllable morphology[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 587: 692-697.
- [7] Tang Y, Chen J. Optical band gap blue shift and Stokes shift in Al-doped ZnO nanorods by electrodeposition[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2014, 35(10): 1165-1171.
 汤洋,陈颉.电沉积掺铝氧化锌纳米柱的光学带隙蓝移与斯托克斯位移[J].发光学报, 2014, 35(10): 1165-1171.
- [8] Chen J, Ye H, Aé L, et al. Tapered aluminumdoped vertical zinc oxide nanorod arrays as light coupling layer for solar energy applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95 (6): 1437-1440.
- [9] Tang Y, Chen J, Greiner D, et al. Fast growth of

high work function and high-quality ZnO nanorods from an aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13): 5239-5243.

- [10] Guo L D, Tang Y, Chiang F K, et al. Densitycontrolled growth and passivation of ZnO nanorod arrays by electrodeposition[J]. Thin Solid Films, 2017, 638: 426-432.
- [11] Tang Y, Guo L D, Zhang Z G, et al. Aluminium doping and optical property control of electrodeposited zinc oxide nanorods induced by ammonium nitrate [J]. Optics and Precision Engineering, 2015, 23 (5): 1288-1296.
 汤洋,郭逦达,张增光,等.硝酸铵诱导电沉积氧化

(初年, 郭遍达, 新增元, 寻, 朝敌敌防守电仇积氧化 锌纳米柱的铝掺杂及光学性质操控[J]. 光学 精密工 程, 2015, 23(5): 1288-1296.

- [12] Kim C E, Moon P, Kim S, et al. Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(22): 6304-6307.
- [13] Tang Y, Zhao Y, Zhang Z G, et al. Hydrothermal synthesis and properties of ZnO nanorod arrays [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(7): 529-534.
 汤洋,赵颖,张增光,等.氧化锌纳米柱阵列的水热 合成及其性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(7): 529-534.
- [14] Sagar P, Shishodia P K, Mehra R M, et al. Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films[J]. Journal of Luminescence, 2007, 126(2): 800-806.
- [15] Zhao Y, Tang Y, Han Z H. Low-temperature rapid syntheses of high-quality ZnO nanostructure arrays induced by ammonium salt[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 668: 47-55.