

# Research Progress on ZnO Nanostructures by CVD

Huanhuan Song, Xuan Wang, Li Song, Lu Chen, Yongping Zhang\*

Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing  
Email: [zhangyyping@yahoo.com](mailto:zhangyyping@yahoo.com)

Received: May 8<sup>th</sup>, 2015; accepted: May 26<sup>th</sup>, 2015; published: May 28<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Nanostructured ZnO, as a new type of semiconductor material, has found extensively application in optoelectronic and piezoelectric devices. This paper reviews the different preparation techniques of ZnO nanostructures using the chemical vapor deposition methods, its corresponding morphologies, and its unique properties. We endeavor to summary the recent research progress on the ZnO nanostructures. Finally, we also prospect the future development trends about the investigation of ZnO nanostructures.

## Keywords

ZnO, Chemical Vapor Deposition, Nanostructures, Piezoelectric Device

---

# 化学气相沉积法制备氧化锌纳米结构的研究进展

宋欢欢, 王 轩, 宋 礼, 陈 露, 张永平\*

西南大学材料与能源学部, 重庆  
Email: [zhangyyping@yahoo.com](mailto:zhangyyping@yahoo.com)

收稿日期: 2015年5月8日; 录用日期: 2015年5月26日; 发布日期: 2015年5月28日

---

\*通讯作者。

## 摘要

纳米结构氧化锌作为一种新型的半导体材料，在光电和压电器件方面具有广阔的应用前景。本文针对化学气相沉积的工艺方法，评述了不同的氧化锌纳米结构的相关制备方法，结构形貌及其独特性能，力求详细地概述氧化锌纳米结构研究的最新进展。针对氧化锌纳米结构的研究现状以及存在问题，展望了未来ZnO纳米材料的研究趋势。

## 关键词

ZnO, CVD, 纳米结构, 压电器件

## 1. 引言

氧化锌(ZnO)是一种典型的直接带隙宽禁带半导体材料，常温下的禁带宽度是 3.37 eV，与 GaN 的禁带宽度相似。同时它的激子结合能高达 60 meV，远大于 ZnSe (22 meV)和 GaN (25 meV)，因此在光电和压电器件方面具备很好的应用潜力，利用其良好的光电性能使其成为一种场发射平面显示器材料和紫外光二极管激光器等光电器件的应用，同时也可以实现以压电效应为基础的压力传感器和纳米发电机等压电器件的应用。

ZnO 纳米结构具有多种多样的形貌特征，不同的形貌特征又具有许多不同于块体材料的特殊性质，研究纳米 ZnO 的不同形貌与性质对探索纳米 ZnO 的实际应用具有重要的意义。纳米 ZnO 获得了广泛的关注，从而涌现出多种制备方法，例如固相法，液相法，气相法。其中，化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)是一种颇受青睐的制备方法。化学气相法可控性强、使用范围广、产物单一，更重要的是产物的晶体质量高，而对生长气氛的调节又使得掺杂、异质结和超晶格纳米线的制备成为可能。本文主要关注化学气相沉积法制备 ZnO 纳米结构，综述不同的 CVD 工艺所制备 ZnO 形貌，以及结构和性能的关系。

## 2. CVD 法制备纳米氧化锌

材料科学的研究主要涉及材料的制备工艺、微观结构、宏观物性和应用四个方面，其中结构和性能的关系是核心，而制备工艺是前提和关键。纳米材料的研究也是如此，纳米材料的制备在当前材料科学研究中占据极为重要的位置，对纳米材料的微观结构和性能具有重要的影响[1]。

纳米 ZnO 的众多制备方法中，CVD 法可实现分子和原子水平上的均匀混合，通过工艺参数的改变，可获得不同形貌与性能的纳米材料，而且产物颗粒均匀、分散性好。运用 CVD 法制备纳米 ZnO 时，通常使用水平管式炉，通过精确控制反应温度、反应气氛的类型、分压以及流量、沉积温度、催化剂种类及状态、衬底类型及放置位置和方式等工艺参数，制备不同结构和尺寸的 ZnO 纳米材料，如纳米线、纳米带、纳米棒等。

### 2.1. 热蒸发反应沉积

所谓热蒸发制备纳米 ZnO 就是通过加热原料，在热蒸发过程中发生一系列化学反应，生成气态 ZnO，之后再沉积成固态 ZnO 纳米材料。其中，原料可以是 Zn 粉或者其他含 Zn 的反应物。通过纯金属 Zn 粉为原料进行蒸发和氧化，或者对含 Zn 化合物进行氧化或分解，气态 ZnO 直接固化沉积成纳米线等纳米材料，不存在液态相变过程。调节各个工艺参数，可以制备出不同形貌的纳米 ZnO。

采用金属 Zn 粉蒸发且不用催化剂的情况下制备 ZnO 纳米棒阵列[2] [3], 当制备温度 700°C, Ar 气和 O<sub>2</sub> 的总流量约为 250 cm<sup>3</sup>/min, O<sub>2</sub> 比例约为 3%时, 可以得到六棱柱 ZnO 纳米棒阵列, 所获样品形状规则, 顶端及六个柱面平整光滑; 而当制备温度大于 700°C时, 随温度的升高, 阵列尺寸增大。这时所得样品为锥形阵列, 底部直径约为 500 nm, 尖端几十纳米, 高度几十微米; 当 Ar 气和 O<sub>2</sub> 的总流量约为 280 cm<sup>3</sup>/min, O<sub>2</sub> 比例约为 3%, 制备温度 650°C时, 可以得到针状阵列。随反应沉积时间的升高, 阵列高度增大。底部为直径较大的圆柱, 生长到一定高度后, 直径锐减, 从几百纳米到几十纳米, 针状部分开始生长。

除此之外, 在 910°C分解 ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 经气固转变生成 ZnO 纳米棒[4]。工业黄铜片(含 Zn 30%~40%)为蒸发源制备 ZnO 纳米带[5]。以 ZnCu<sub>2</sub> 合金为 Zn 源, 以 0.1 mm 直径的 ZnCu<sub>2</sub> 合金丝为衬底, 通过 Zn 蒸气和水蒸气反应制备不同形貌的 ZnO 纳米带[6]。

## 2.2. 碳热还原反应沉积

利用碳热还原反应(carbothermal reduction)制备 ZnO 纳米材料时, 是以 ZnO 粉和碳粉的混合粉末为原料, 在一定温度和气氛下, ZnO 和 C 发生还原反应生成气态 Zn 蒸气, 再经催化、氧化成液态, 最后成为固态, 或者直接沉积为固态。催化剂通常是 Au、Sn、Cu、CuO 等物质的颗粒或薄膜, 可以事先沉积在基片上, 也可以混合在原料中使用。

Yang 于 2001 年利用此法成功制备出 ZnO 纳米线, 在制备过程中, 在 Si 片上事先沉积 Au 纳米颗粒作为催化剂[1] [7] [8]。Tseng 等在 900°C下蒸发原料, 在表面沉积有 Cu 催化剂的 Si 片上制备出 ZnO 纳米棒[9], 催化剂一般通过蒸镀或溅射到基片上。

另外, 也可以运用此法不使用催化剂制备 ZnO 纳米材料。Wang 等以质量比 2:1 的 ZnO 粉和 C 粉的混合物为原料, 在 1000°C下蒸发, 在预先处理过的 Si 片上获得三角钉状的 ZnO 纳米结构[10]; 在 1050°C下蒸发原料, 在预先处理过的 Si 片上获得铅笔状的 ZnO 纳米结构[11]。两个实验过程中, Si 片均事先经过 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液处理, 结果证明, 此溶液并未起到催化剂的作用, 但对 ZnO 纳米结构的形貌起到重要作用。

除此之外, 利用碳热还原反应也可以制备掺杂的 ZnO 纳米材料。Zhou 等[12]以 20:20:1 的质量比混合 ZnO、石墨和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 采用内置单通小管的方式在 1100°C下蒸发原料, 最后在 ITO 衬底上获得 Ga 掺杂的 ZnO 纳米线阵列。Mohanta 等[13]在 900°C下蒸发 ZnO 粉、石墨和铝粉的混合粉末, 预先在蓝宝石衬底上沉积一层 ZnO 种子层, 由此制备出 Al 掺杂的 ZnO 纳米线阵列。

## 2.3. 金属有机化合物化学气相沉积

金属有机化合物化学气相沉积(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)是以金属有机化合物为原料, 经化学反应制备纳米材料的重要方法之一。这种方法的特点是原料的蒸发分解温度较低, 可大大降低制备温度。原料一般为有机锌化合物, 主要包括四乙酰丙酮络锌(zinc acetylacetonate hydrate, Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、二乙基锌(diethylzinc, DEZn, Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)等。

Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 是 MOCVD 法中常用的一种原料。Wu 等[14]在 135°C蒸发带有结晶水的 Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 获得 ZnO 纳米棒。Lee [15]等以 Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 和 Al(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 为原料于 275°C下在钠钙玻璃衬底上制备出 Al 掺杂的 ZnO 薄膜材料。

Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 是 MOCVD 法中另一种常用的原料, 其常温下为气态, 可与反应气体和载气按比例导入反应室。Kim 等[16]以 Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 为原料, 采用 MOCVD 法在 400°C~500°C制备出多种形状可控的 ZnO 纳米材料, 在其过程中, 在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上事先沉积一层 Au 纳米颗粒作催化剂。通过调节 Au 纳米颗粒的密

度和生长温度实现形貌的可控。Biswas 等[17]以  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  为原料, 采用 MOCVD 法于  $400^\circ\text{C}$  下在蓝宝石衬底上沉积出 ZnO 纳米尖阵列结构, 在制备过程中, 蓝宝石衬底先用 3:1 的硫酸和磷酸混合溶液清洗干净, 然后于  $350^\circ\text{C}$  下在其上制备一层 ZnO 种子层。Yi 等[18][19]也是以  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  为原料, 在沉积有 ZnO 过渡层的氧化铝衬底上制备出 ZnO 纳米棒。其中, ZnO 过渡层并未起到催化的作用, 而是辅助形核生长。

MOCVD 与其他化学气相沉积法相类似, 通过改变反应温度、催化剂、气体流量等参数来改变产物的形貌和晶体质量[20][21]。

## 2.4. 等离子体化学气相沉积

等离子体化学气相沉积(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)又称等离子体增强化学气相沉积, 它是将辉光放电的物理过程与化学气相沉积相结合, 利用输入射频功率源产生的等离子体裂解反应前驱体。其沉积温度低, 可精确控制化学计量比, 实现原位掺杂, 综合了 CVD 和 PVD 两方面的优点。

近年来, 由于微波等离子体化学气相沉积技术的开发与应用, PECVD 除了可以制备各种纳米粉体外, 还可以制备各种金属膜、碳氮氧化物膜和金刚石薄膜。Sanchez 等[22]利用 PECVD 技术, 以二乙基锌为锌前驱体, 通过控制等离子气体中  $\text{H}_2/\text{O}_2$  的比例优化沉积条件, 制备出透明有孔隙的 ZnO 薄膜。Bekermann 等[23]利用 PECVD 的方法系统地研究了不同沉积温度下制备 ZnO 纳米棒的机制, 实验中不采用任何催化剂, 所得样品在场发射方面具有很大潜在应用。

## 3. 纳米氧化锌形貌概述

ZnO 纳米材料具有多种多样的形貌, 特别是气相法制备的 ZnO 纳米材料, 除了典型的纳米线、纳米棒、纳米带、纳米针等形貌外, 还有一些常见的纳米管、纳米盘等等, 此外还存在一些不常见且结构较为复杂的形貌。本部分概述了 ZnO 纳米材料的各种形貌及性能, 详见表 1。

### 3.1. 纳米线、纳米带

Chang 等[24]运用经蒸气阱改良的 CVD 技术, 于  $700^\circ\text{C}$  下蒸发纯锌粉, 在其中一个硅片上得到单晶 ZnO 纳米线, 如图 1 所示。所得纳米线直径 20~200 nm, 平均长度 30  $\mu\text{m}$ , 只沿[0001]方向生长。该样品电学性能优良, 可应用在以 ZnO 纳米线为基础的高效电子器件上。实验中分别运用 B 片(放在蒸气阱口)和 C 片(放在蒸气阱外)上得到的样品制成场发射晶体管, 比较它们的电学性能差异。I<sub>ds</sub>-V<sub>ds</sub> 曲线表明 B 片上的纳米线具有更多的施主, 更高的电子传导率。Zhang 等[25]采用 CVD 技术蒸发纯锌粉, 制备出双晶 ZnO 纳米线。高倍 TEM 和 SAED 表明该纳米线中的双晶界面为孪晶晶界, 同时证明了该纳米线为纤锌矿结构。

纳米带与纳米线并没有严格的界定, 只是在形貌上具有一定的宽厚比, 截面呈矩形。2001 年, 王中林率先采用 PVD 的方法制备出了 ZnO 纳米带[26], 开启了 ZnO 纳米带的研究热潮。与纳米线类似, ZnO 纳米带也存在单双晶之分, 常见的 ZnO 纳米带多为单晶结构, 生长方向也多沿着[0001]晶向, 另外还有[01 $\bar{1}$ 0]、[01 $\bar{1}$ 3]和[2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0]。文献[26]中所述 ZnO 纳米带的生长方向即为[01 $\bar{1}$ 0]。Wei 等[27]于  $1475^\circ\text{C}$  下蒸发 ZnO 粉, 在沉积有 GaN 的蓝宝石衬底上制备出垂直良好排列的 ZnO 纳米带。经检测该样品的主要生长方向为[01 $\bar{1}$ 3], 少量为[01 $\bar{1}$ 0]。

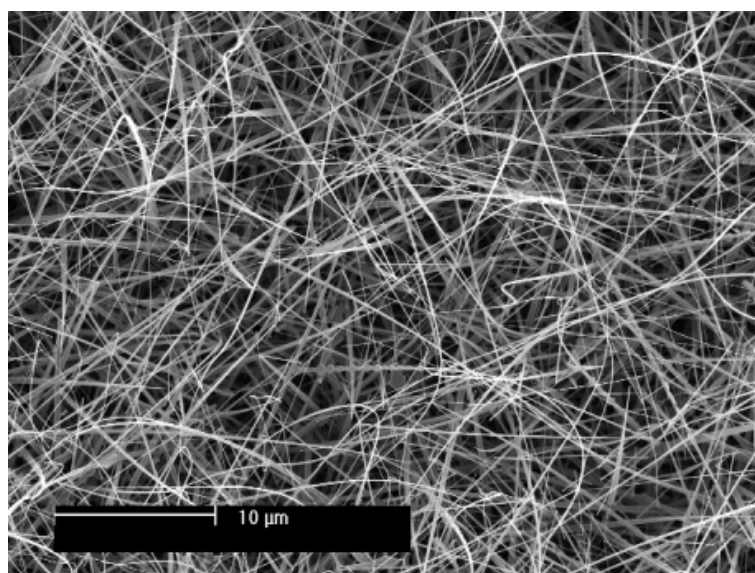
另外, 掺杂时也可以得到单晶的 ZnO 纳米带。Deng 等[28]运用管式炉于  $1400^\circ\text{C}$  下蒸发质量比 10:1 的 ZnO 粉和 Sn 粉, 在硅片上获得 Sn 掺杂的 ZnO 纳米带, 如图 2 所示。该纳米带的生长方向也是[01 $\bar{1}$ 0]晶向。在高倍 TEM 下可清晰地观察到纳米带中央的面缺陷。面缺陷平行于生长方向, 且对纳米带的形成具有重要作用。



**Table 1. Different morphologies of ZnO nanostructures**

**表 1. 不同形貌的 ZnO 纳米材料的比较**

形貌	制备工艺	晶体结构	性能
纳米线、带	气相法[24]-[28]、模板法[90]、水热法[91]-[93]	长径比较大，具有一定的柔软性、可呈现弯曲状态的条状结构	力学性能[75]、电学性能[88] [89]、场发射性能[24] [92]、光学性能[90] [91]、压电性能[74]-[78]、光电性能[93]
纳米棒	气相法[29]-[33]、液相法[94]、固态反应法[95] [96]	截面为圆形、正六边形，正方形和菱形的柱状结构	光电性能[29] [32] [84] [85] [88]、场发射性能[33]、压电性能[80] [81]、光催化性能[97]
纳米管	气相法[34] [35]、溶胶凝胶法[36]、水热法[37] [119]、微波法[38]、电沉积[98]	管状结构	光学性能[98] [119]、电学性能[98]、光电性能[99]、光催化性能[100]
纳米片	气相法[39]-[43]、水热法[101]、化学水解法[46]	片状结构	光学性能[40] [41] [102] [103]、光催化性能[46]、光电性能[42]、场发射性能[104]
纳米环	气相法[44] [45]、溶液法[105]、化学水解法[46]	环状结构	压电性能[44]，电学性能[106]，机械性能[106]、光学性能[107]
介孔纳米结构	气相法[47] [48]、沉淀法[108]、化学浴沉积[109]、溶胶凝胶法[110]、水热法[111]	样品表面或内部分布有小孔的结构	催化吸附性能[47] [48]、光电性能[109] [110]、光学性能[47] [108]、光催化性能[111]、电学性能[112]
芯壳纳米结构	气相法[49]-[53]、脉冲激光沉积[113]、原子层沉积法[114]、水热法[115] [116]	芯部为半导体或导体的纳米线，外表面包覆一层与芯共轴的纳米尺度的异质壳层	压电性能[115] [116]、光学性能[49] [113] [114]、光电性能[85] [89]
齿状纳米结构	气相法[54]-[56] [63]-[67]	纳米带的一边或两边垂直分布一定数量齿牙的准一维结构	光学性能[54] [62] [66] [117]、机械性能[117]、微波吸收[117]、光电性能[63]、压电性能[65]
纳米笼	气相法[68]-[73]、原子层沉积[118]	笼形或壳形结构	光学性能[69]、光催化性能[118]



**Figure 1. SEM image of high density ZnO nanowires grown randomly [24]**

**图 1. 随机生长的高密度 ZnO 纳米线的 SEM 图[24]**

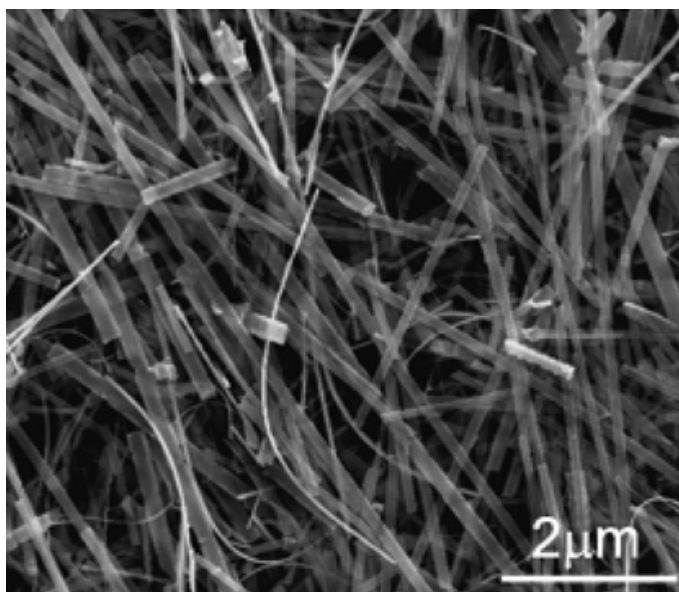


Figure 2. SEM image of high density ZnO nanobelts over the entire surface of the substrate [28]

图 2. 分布在整个衬底表面的高密度 ZnO 纳米带的 SEM 图[28]

### 3.2. 纳米棒

纳米棒是 ZnO 纳米材料中最为常见易得的形貌之一,气相法制备的 ZnO 纳米棒多为圆柱状和六棱柱状结构,但也存在正方形和菱形的结构。生长方向大多为[0001]晶向。Lin 等[29]运用热蒸发沉积,以 Au 纳米颗粒作催化剂在石英衬底上制备出直径为 40 nm 的圆柱状 ZnO 纳米棒。Xing 等[30]于 1300°C 下蒸发锌粉和 ZnO 粉的混合粉末制备出六棱柱状的 ZnO 纳米棒。Aziz 等[31]通过溶胶辅助的 CVD 技术,在 650°C 下沉积 60 min 可获得 Fe 掺杂的六棱柱状 ZnO 纳米棒。该纳米棒表面分布有小球,经检测为氧化铁纳米颗粒。

另外,还存在截面为正方形和菱形的 ZnO 纳米棒。Yu 等[32] [33]以 Cu 膜作催化剂,利用碳热还原反应在 900°C 下蒸发原料获得截面为正方形和菱形的 ZnO 纳米棒,如图 3 所示。所得纳米棒为单晶结构,生长方向沿[0001]方向。经室温下光致发光检测,该样品光学性能好,可用于纳米规模的光电器件。

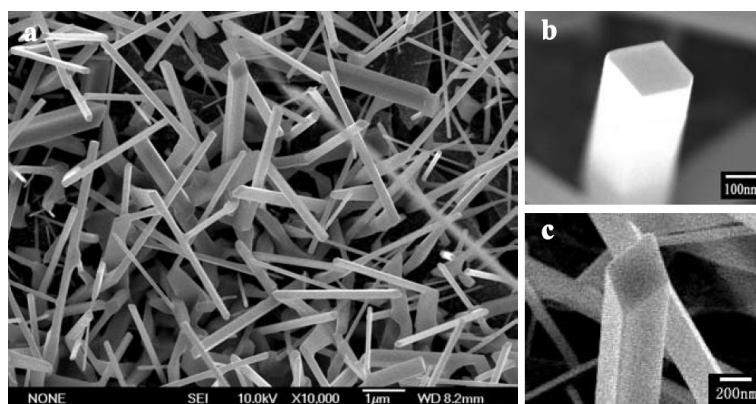
### 3.3. 纳米管

ZnO 纳米管状结构是纳米 ZnO 众多结构中常见的一种。目前已制备出的 ZnO 纳米管,其截面大多呈正六边形,纳米管的内外壁各面有的相互平行,有的呈一定夹角。ZnO 纳米管的制备方法有许多,例如化学气相沉积法[34] [35]、溶胶凝胶法[36]、水热反应法[37]和微波生长法[38]。

Xing 等[34]等采用 CVD 法制备出了 ZnO 纳米管,该管截面呈正六边形,内外壁各面相互平行,直径平均 60 nm,壁厚 4 nm,沿[0001]方向生长。而 Jeong 等[35]采用 MOCVD 法,以 NiO 作催化剂,在氧化铝衬底上制备出 ZnO 纳米管。该管的截面也呈正六边形,但与上述结构有所不同,该纳米管的内外壁各面不平行,在径向上呈 30°夹角,如图 4 所示。

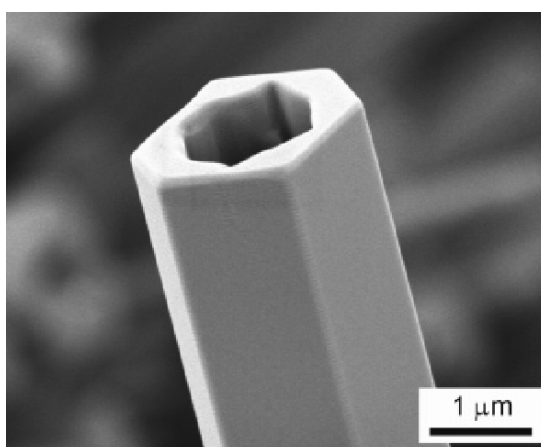
### 3.4. 纳米片

ZnO 纳米片是一种厚度为纳米尺度的二维纳米材料,其形貌有的具有规则的几何外形,有的则不是。Zhang 等[39]利用碳热还原反应,以锌粉、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 C 粉为原料,在 870°C~930°C 下制备出六边形和十



**Figure 3.** SEM images of the quadrangular ZnO nanorods: (a) low-magnification top view; (b) (c) high-magnification views [32] [33]

**图 3.** 方形 ZnO 纳米棒的 SEM 图：(a) 是低分辨率俯视图；(b) (c) 是高分辨率图[32] [33]



**Figure 4.** High-magnification SEM images of the ZnO microtubes [35]

**图 4.** ZnO 微米管的高分辨率 SEM 图[35]

二边形的 In 掺杂的 ZnO 纳米片，其结构如图 5 所示，直径在 1~3  $\mu\text{m}$ ，厚度 40~100 nm。另外，Lin 等[40] 也利用碳热还原反应制备出六边形和十二边形的 In 掺杂的 ZnO 纳米片。Yu 等[41]也是利用 CVD 法，在 850 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸发锌粉，在 SOI (基于绝缘体的硅晶片)衬底上得到极薄的六边形 ZnO 纳米片，其厚度只有 10~20 nm。

以上所述 ZnO 纳米片的形貌都很规则，但也存在形貌不规则的结构，这种纳米片的单片存在一定弧度，且边缘分布不一。例如 Xu 等[42]利用 CVD 技术，在 320 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸发质量比 1:5 的碘锌混合粉末，在导电玻璃衬底上得到大面积垂直排布的 ZnO 纳米片。Park 等[43]利用碳热还原反应在涂有 1.5 nm 厚 Au 的硅片上制备出纸片状的 ZnO 纳米片。

### 3.5. 纳米环

在 ZnO 的众多形貌中，环状结构是比较特殊的一种，它是由 ZnO 纳米带环绕形成，壁厚和宽度均是纳米尺度，直径属于微米级。在 ZnO 纳米环的制备方面，最著名的要属王中林小组。首次关于 ZnO 纳米环的报道是 2004 年王中林小组用化学气相法制备的单晶 ZnO 纳米环，该结构由极性 ZnO 纳米带沿圆周环绕 33 圈而成[44]，其结构如图 6 所示。

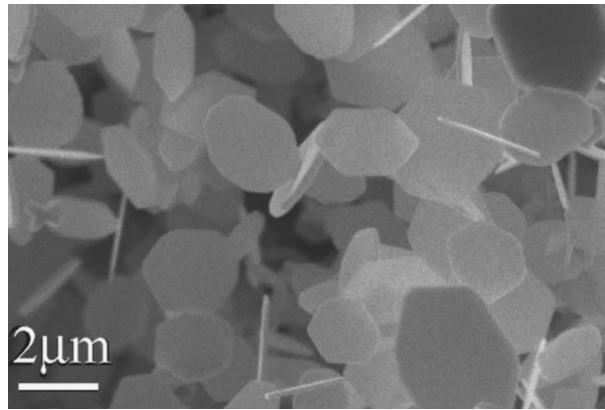


Figure 5. SEM image of In-doped ZnO nanodisks dominated with hexagonal shape [39]

图 5. 六边形占主要的 In 掺杂 ZnO 纳米片的 SEM 图[39]

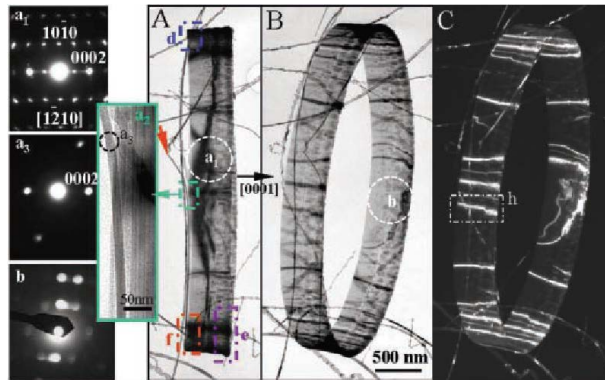


Figure 6. Single-crystal ZnO nanorings [44]

图 6. 单晶 ZnO 纳米环[44]

上述纳米环是由多圈 ZnO 纳米带环绕而成,除此之外,王中林等还制备出了单圈 ZnO 纳米带环绕而成的纳米环[45]。除了圆圈状的纳米环外,Zhai 等[46]运用化学水解法,当加入 60%的二甲基亚砜(DMSO)时可以制备出六边形的 ZnO 纳米环,该结构每两个边夹角  $120^\circ$ ,经检测是单晶的纤锌矿结构。

### 3.6. 介孔纳米结构

介孔材料(mesoporous materials)是指具有显著表面效应、孔径介于 2~50 nm、孔隙率大于 40%、比表面积一般在  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以上的多孔固体,是自然界普遍存在的一种结构化与功能化材料。

尺寸效应、表面效应和高的孔隙率等性质,使得它在催化吸附、过滤、生物工程及电子、光学等领域具有重要的应用前景。Wang 等[47] [48]运用 CVD 法,以 ZnO 粉为原料,制备出纤锌矿型介孔 ZnO 纳米丝结构,它为单晶但又由介孔的壁组成,其结构如图 7 所示。

实验中,先用体积比 2:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混合溶液清洗硅片,并在硅片上镀一层 10 nm 厚的 Sn 薄膜。把 ZnO 粉装入氧化铝舟中放入管式炉,管两端水冷至合理的温度梯度。抽真空后加热炉子至  $800^\circ\text{C}$ ,保温 20 min 后,再加热至  $1300^\circ\text{C}$ 。由此合成的样品在高倍 SEM 下观察发现,样品为清晰的多孔结构。此外,多数纳米丝的末端具有四脚架结构。在持续供应 Zn 蒸气和  $\text{O}_2$  的条件下,在 Sn 催化薄膜上形成了 ZnO 纳米线,然后纳米线沿[0001]方向生长。在温度为  $600^\circ\text{C}$  的局部衬底处,ZnO 纳米线又会分解成 Zn 蒸气和  $\text{O}_2$ 。由于 Si 和 Zn 的电负性和原子尺寸相近,从硅衬底升华的  $\text{SiO}$  蒸气快速沉积在纳米线表面,



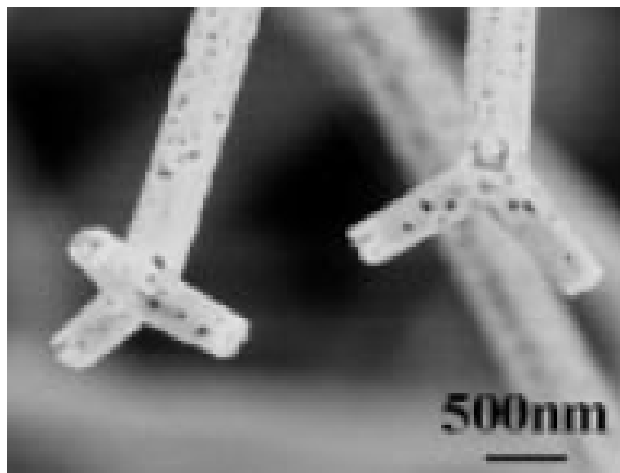


Figure 7. A close-up view of mesoporous ZnO nanowires [47]  
图 7. 介孔 ZnO 纳米线的特写图[47]

并且扩散进 ZnO 晶格形成  $Zn_2SiO_4$ 。为了减少晶格失配，新形成的  $Zn_2SiO_4$  层与 ZnO 趋向于具有外延关系。由于两者大的晶格失配， $Zn_2SiO_4$  在 ZnO 表面上不能形成一层连续的单晶薄膜，这就导致了  $Zn_2SiO_4$  在 ZnO 表面形成织构状的岛。新形成的  $Zn_2SiO_4$  岛比原来的 ZnO 更稳定，因此 ZnO 从纳米线表面没有被  $Zn_2SiO_4$  岛覆盖的开放区域蒸发，形成纳米线多孔的内部。随着  $Zn_2SiO_4$  岛生长和 ZnO 的蒸发，最终形成高孔隙率的 ZnO 纳米结构。而四脚架结构的形成是因为初次形成的 ZnO 核是八重孪晶，其由 8 个四面体状的晶体组成，每个晶体由 3 个锥面和 1 个基面组成。这 8 个晶体通过锥面互相连接形成八面体，虽然八重孪晶的八个面都是基面，但这八个基面是交替的 Zn 端面 and O 端面。而 Zn 端面具有化学活性，O 端面呈惰性，从 Zn 端面沿 [0001] 方向生长出纳米线，形成四脚架结构。四只脚的初始生长速度相同，但其中一只脚在 Sn 催化剂的作用下以较快的速度生长，最终形成图示结构。

### 3.7. 芯-壳纳米结构

芯-壳纳米结构又被称为纳米同轴电缆，即芯部为半导体或导体的纳米线，外表面包覆一层与芯共轴的纳米尺度的异质壳层。纳米 ZnO 芯壳结构按照 ZnO 所处的位置分为以下两种类型。

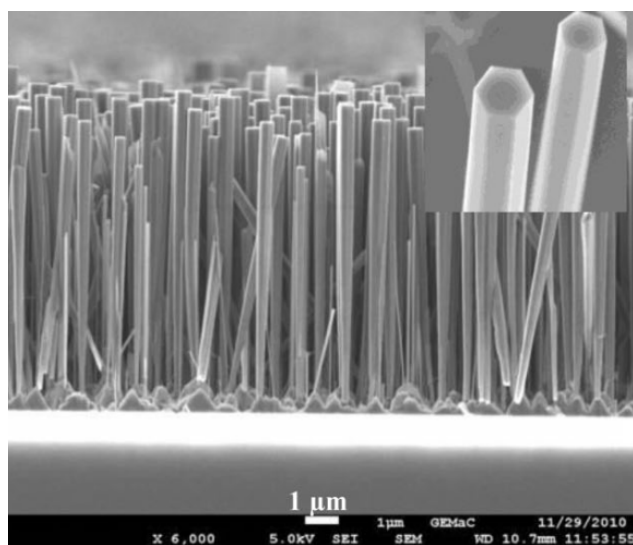
一种是 ZnO 为芯的芯-壳纳米结构。Zhang 等[49]利用热蒸发法，以 Zn 粉和 Sn 粉的混合粉末为原料，预先在 Si 片上镀 Au 膜作催化剂，在  $550^\circ\text{C}$  下制备了 ZnO/SiO<sub>2</sub> 同轴电缆。非晶氧化硅具有高稳定性和高亮蓝光发射，可广泛用于集成电路中的钝化与绝缘层。Amiri 等[50]利用两步 MOCVD 法制备出芯壳结构的 ZnO/ZnSe 纳米线。首先以 DEZn 为原料，在  $800^\circ\text{C}$  下于蓝宝石衬底上制备出 ZnO 纳米棒，随后以 DEZn 和 DTBSe 为原料，在  $380^\circ\text{C}$  下沉积 ZnSe 壳层，其结构如图 8 所示。

另一种是 ZnO 为壳的芯-壳纳米结构。Wu 等[51]先通过气相沉积法制备 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒，再采用 MOCVD 法制备出 ZnO 壳层，最终得到以 ZnO 为壳的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO 芯-壳结构。另外，Wang 等[52] [53]以 ZnO 为原料，利用气相沉积法制备出 Zn/ZnO 芯-壳结构。在该结构中，芯为金属 Zn，壳层为厚约 5 nm 的 ZnO。芯壳均为六方单晶结构，而且存在一定的外延取向关系。

### 3.8. 齿状纳米结构

#### 3.8.1. 锯齿状纳米带

锯齿状 ZnO 纳米结构是指具有锯齿状边界的 ZnO 纳米带，其在光电子、纳米光子学和纳米电机系统等方面有很大应用。目前很多研究小组已经用不同材料，例如 GaN、CdSe 和 ZnSe 成功制备出锯齿状或



**Figure 8.** Cross-section SEM image of core-shell ZnO/ZnSe nanowires grown by MOCVD [50]

**图 8.** MOCVD 生长的芯壳 ZnO/ZnSe 纳米线的截面 SEM 图 [50]

者梳状纳米结构。本部分主要介绍锯齿状 ZnO 纳米带的制备方法。

Wu 等[54]通过热蒸发的方法，于 700℃下蒸发 10:1 的纯锌粉和  $Mg_3N_2$  粉的混合物，在硅基片上成功制备出锯齿状 ZnO 纳米结构。所得纳米结构紫外发射峰较强，光学性质好。Yang 等[55]于 880℃下热蒸发 Zn、 $Sb_2O_3$  和碳的混合粉末，在硅基片上事先预制 10 nm 的 Au 薄膜作为催化剂，由此制备出 Sb 掺杂的单边之字形的 ZnO 纳米带，如图 9 所示。

通过掺杂改变纳米 ZnO 的性质，可以使其在紫外光电子器件领域得到应用，S 掺杂可以很好地将之实现。例如，Hussain 等[56]以 ZnO 和 FeS 的混合物为原料，通过控制管式炉中 300℃~500℃的温度梯度制备出不同结构的 ZnO 纳米结构。其中，在 400℃~450℃范围内获得锯齿状结构，该结构由 S 掺杂的 ZnO 纳米带部分和成分只是 ZnO 的齿牙部分组成，可以用作紫外激光和白光荧光体。

### 3.8.2. 纳米梳

ZnO 纳米梳由于它大的表面积，使得它在紫外激光阵列[57]和紫外偏光器[58]方面有很大的潜力。控制实验中的生长条件可以获得齿牙整齐生长的纳米梳，这就使得其适合用作衍射光栅[59]。近几年已经成功制备出掺杂的 ZnO 纳米梳[60]-[62]，这在很大程度上可以引导以 ZnO 纳米梳为基础的多功能电子和光电器件的发展。

ZnO 纳米梳一般存在单边与双边之分，当然也有三边纳米梳的存在。Fan 等[63]利用热蒸发反应于 480℃下蒸发纯锌粉，在氧化铝衬底上制备出单边 ZnO 纳米梳。Xu 等[64]运用 CVD 技术，以质量比 2:1 的 ZnO 粉和石墨的混合粉末为原料，以无催化剂的铜片作衬底，在 1000℃下制备出形貌良好的 ZnO 纳米梳，如图 10 所示。

另外，Comjani [65]等利用碳热还原反应，以石墨和 ZnO 粉的混合粉末为原料，在超过 900℃的温度下制备出单边 ZnO 纳米梳。单边纳米梳在基体纳米带的一侧整齐地生长数百只齿牙，齿牙的形貌和生长方向一般相同，但齿牙的长度有的相同，有的呈单调增减变化，而且一般也与基体纳米带的宽度不同。

Sun 等[66]运用 CVD 技术于 640℃下蒸发纯锌粉，通过限制生长过程中 Zn 蒸气的流量，在硅基片上沉积出单双边混合的鱼刺状纳米梳。

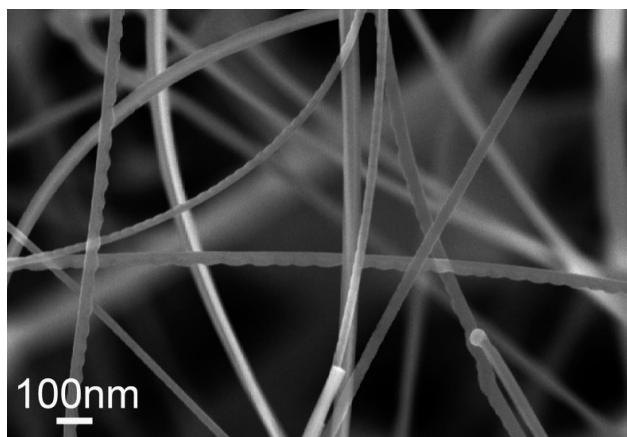


Figure 9. FE-SEM image of the Sb-doped ZnO nanobelts with single-side zigzag boundaries [55]

图 9. Sb 掺杂的单边之字形 ZnO 纳米带的场发射 SEM 图[55]

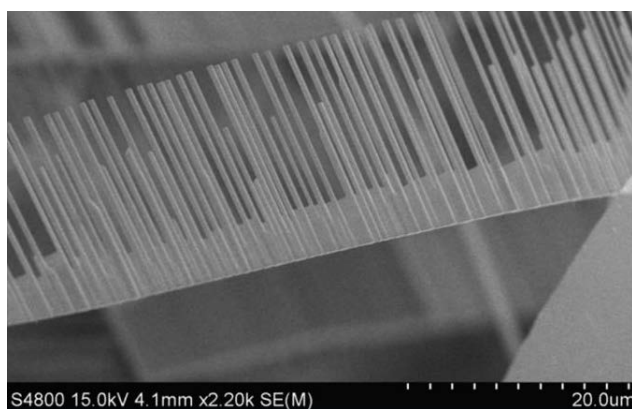


Figure 10. Typical SEM images of the comb-like ZnO nanostructures [64]

图 10. 梳状 ZnO 纳米结构的典型 SEM 图[64]

Huang 等[67]采用热蒸发反应的方法，在 650℃下蒸发纯锌粉，保温 20 min 后自然冷却至室温，制备出了双边 ZnO 纳米梳。该结构为双晶纳米梳结构，两侧的齿针呈一定角度以孪晶方式对称生长，且这种纳米结构的生长过程与王中林等人提出的极性生长机理相符合。

### 3.9. ZnO 纳米笼结构

在众多纳米结构中，笼或壳形结构具有较低的密度和较高的表面积，在药物传输、过滤器等方面具有潜在应用[68]，也可以用于催化剂、低介电材料、轻质合成物的装填物、隔音等[68] [69]。

目前已制备的 ZnO 纳米笼结构很多都是运用 CVD 技术实现的，实验中采用不同的生长条件和锌源，锌源主要有 Zn 粉[68]-[70]、ZnO 粉[71] [72]、二水合醋酸锌粉[Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] [73]等。

文献[68] [69]于水平管式炉中 800℃下蒸发纯度为 99.998%的 Zn 粉，可以制备出 ZnO 笼形结构。Wang 等[70]运用 CVD 技术于 1000℃下蒸发纯锌粉，在经预先处理的硅片上得到大面积笼形结构的 ZnO，如图 11 所示。所得样品为栗子状的笼形结构，表面分布有纳米针，内部中空。

ZnO 粉是制备 ZnO 纳米笼结构的另一种原料，文献[71] [72]中，于 1150℃下蒸发 2:1:1 配比的 ZnO、SnO<sub>2</sub> 和石墨的混合粉末，制备出 ZnO 的笼形结构。经检测，所得样品可以作为药物传输之用。

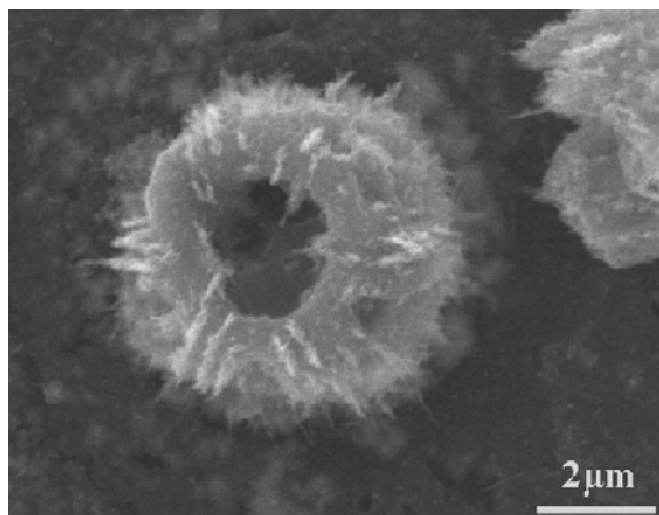


Figure 11. FESEM images of chestnut-like ZnO and Zn-ZnO hollow nanostructures [70]

图 11. 栗子状 ZnO 和 Zn-ZnO 中空纳米结构的 FESEM 图[70]

采用二水合醋酸锌粉作原料时，以氧气作反应和运载气体，在水平石英管式炉中加热至 700℃，最后可在硅片上得到此类结构[73]。

#### 4. 纳米氧化锌的性能研究及其应用

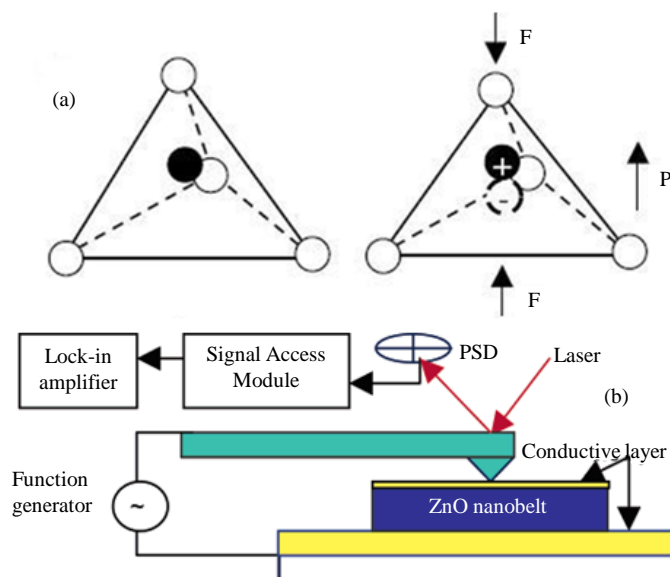
ZnO 晶体是一种宽禁带直接带隙半导体，其结构非中心对称，具有高的激子结合能，因此 ZnO 具有优异的物理性质。ZnO 纳米材料的纳米效应使其在压电、光电等性质方面得到极大改善，并且出现了一些新的物理性质，比如优异的场致发射和光催化。这些性质使 ZnO 纳米材料在压电和力电器件、光电器件、光催化剂等领域得到巨大应用。

##### 4.1. 压电效应及其应用

作为纳米 ZnO 的重要性质之一，压电效应一直都是研究的热点，而且其在压力传感器、纳米发电机等方面应用潜力巨大。ZnO 的压电效应源于其晶体结构，在其晶体结构中，O 原子和 Zn 原子是四面体结合。在这样一个非中心对称的结构中，由于外部压力诱发晶格畸变，引起正电荷和负电荷中心的位移，如图 12(a)，这种位移会导致局部的偶极矩的发生，因此在整个晶体上出现一种宏观可见的偶极矩。2004 年，王中林率先采用带有导电针尖的 AFM 来测量 ZnO 纳米带的压电系数[74]。在图 12(b)中，ZnO 纳米带沉积在一个导电衬底上，然后在整个衬底涂上 5 nm 厚的 Pd 作为纳米带的顶电极。在纳米带被 AFM 定位之后，用压电力显微镜测量纳米带(0001)面的有效压电系数。

Zhang 等[75]利用单根 ZnO 纳米线构建了压电应力传感器，其机理是利用 ZnO 纳米线的压电效应和压电阻效应。Araneo 等[76]是利用 AFM 来研究 ZnO 纳米线，证明了其在压电传感器方面的应用。事实上，在众多四面体结合的半导体中，ZnO 具有最高的压电张量，这就提供了一个大的机电耦合，因此纳米 ZnO 的压电性能也被用于纳米机电系统方面的研究。2006 年，王中林利用 AFM 研究 ZnO 纳米带的压电性能，实现了纳米 ZnO 从机械能向电能的转化[77]。利用 AFM 导电针尖以不同的方式拨动单根纳米带，其输出电压特性也不同。同年其构建了第一台纳米发电机[78]，其发电机制是半导体特性和压电特性的耦合效应。继而，王中林于 2007 年开发出超声波驱动的直流电机[79]。近年来，亦有许多研究人员致力于研究 ZnO 纳米材料的压电性能及其应用，Chang 等[80]以 Al 掺杂的 ZnO 纳米棒为基础，以 V 字形薄膜





**Figure 12.** (a) Schematics of the piezoelectric effect in a tetrahedrally coordinated cation-anion unit; (b) Schematic diagram of experimental setup [74]

**图 12.** (a) 在四面体结合的正负电荷单元中压电效应的原理; (b) 实验装置的原理图[74]

为电极合成了压电纳米发电机。V 字形薄膜用于加强该发电机的弯曲度和压缩变形量，其存在增大了机电耦合使得该发电机的能量转换效率提高。经检测，该装置在触控面板和大面积电子俘获器件方面有较大应用。

Hasan 等[81]通过在不同长度的 Si 微米柱阵列上制作异质结来增强以 ZnO 纳米棒为基础的压电纳米发电机的输出能量，如图 13(a)所示。该装置的输出电压随 Si 微米柱阵列长度的增加而从 0.7 V 增大到 4.0 V，如图 13(b)，原因是阵列长度增大可以增加串联的发电机的数量。此外，该异质结是一种理想的压电器件，可以为硅电子器件提供高电势，并且在自供电电压电纳米发电机上有良好表现。

除此之外，纳米 ZnO 的压电效应还应用在振动传感器[82]和自供电电压电方向传感器[83]等等。

## 4.2. 光电性能及其应用

ZnO 是一种良好的光电材料，主要表现在光电转化性能和电致发光性能上。ZnO 纳米材料的光电转化性能方面的研究集中于纳米 ZnO 在染料敏化太阳能电池等光电器件领域的应用。染料敏化太阳能电池通常采用  $\text{TiO}_2$ ， $\text{SnO}_2$ ，ZnO 的纳米颗粒多孔薄膜作阳极，阳极的粗糙表面增大了染料分子的吸附面，从而增强对太阳光的吸收效率。但该阳极内部存在很多势阱，会复合扩散过程中的电子，严重限制了光电转换效率。ZnO 有利于减小电子的复合，取向排列的纳米 ZnO 又可以提高电子在阳极的扩散长度，从而确保装置对载流子的快速收集，获得较高的光电转换效率。

Ameen 等[84]利用热丝 CVD 技术，在沉积有氧化石墨烯的 FTO 导电玻璃衬底上获得垂直排列的 ZnO 纳米棒。该纳米棒被应用于染料敏化太阳能电池的光阳极，在此条件下，光电转换效率可达 2.5%，衬底上氧化石墨烯的存在增加了该光阳极的表面积，导致染料沉积多、俘光效率高，从而增大了光电流密度、提高了该电池的性能。

当然，由于 ZnO 纳米材料良好的光电性能，也存在非染料敏化的太阳能电池。Feng 等[85]在具有纳米结构的 Si 衬底上生长 ZnO 纳米棒阵列，并以此为基础制作出太阳能电池，如图 14(a)所示。电池的 p-n

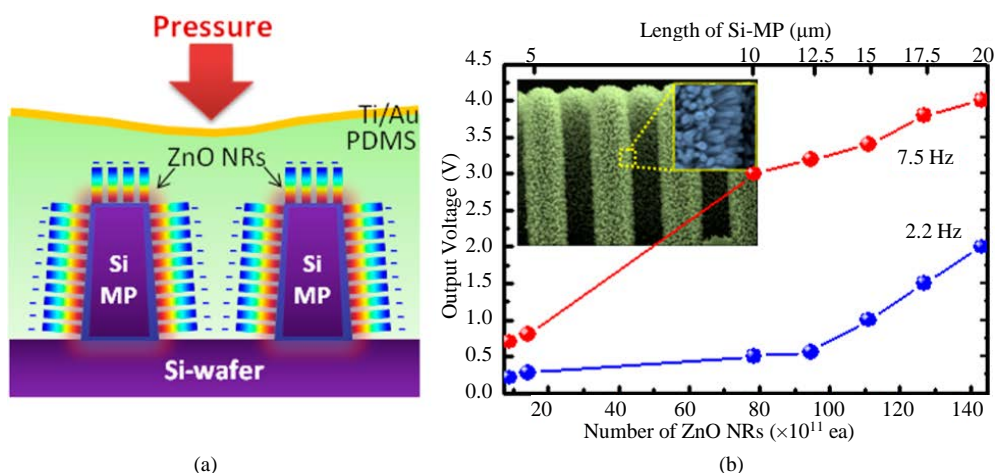


Figure 13. (a) Schematic of device structure; (b) Output voltage of PNGs [81]  
 图 13. (a) 器件结构的原理图; (b) 压电纳米发电机的输出电压[81]

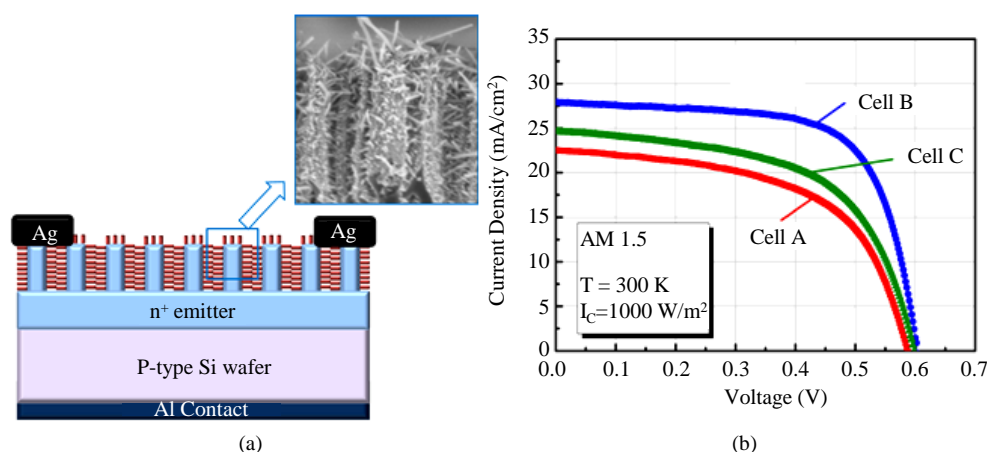


Figure 14. (a) Schematic of silicon nano-textured solar cell. The inset is the SEM image of ZnO nanorods. (b) The light current density-voltage (J-V) characteristics of the SiNPs solar cells (Cell-A: SiNPs control solar cells; Cell-B: SiNPs solar cells with ZnO NRs; Cell-C: SiNPs solar cells with ZnO seed layer) under the standard test condition [85]  
 图 14. (a) 纳米结构的硅太阳能电池原理图; (b) 标准测试条件下太阳能电池的 J-V 曲线 (A 电池: Si 纳米柱控制的太阳能电池; B 电池: 带 ZnO 纳米棒的 Si 纳米柱太阳能电池; C 电池: 带 ZnO 种子层的 Si 纳米柱太阳能电池) [85]

异质结用液体  $\text{POCl}_3$  热扩散合成，顶面和底面分别是涂有 Ag 膏体和 Al 膏体的荧光屏。然后烧制成铝背场和连接电极，之后把边缘作绝缘化处理，切成  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  大小进行 I-V 测试。由图 14(b)所示，由 ZnO 纳米棒制成的电池比其他电池性能更好，短路电流密度( $J_{sc}$ )从 22.5 提高到  $27.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

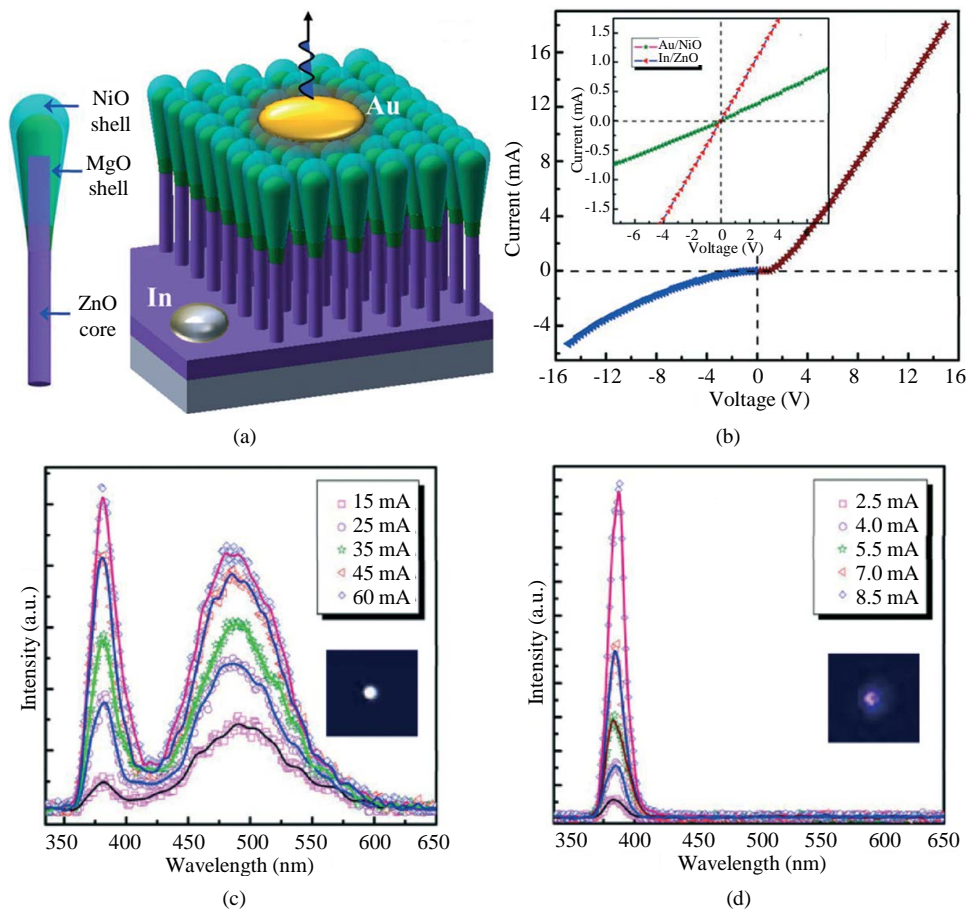
另一方面，ZnO 的电致发光性能优异，在紫外波段具有较强的激子发光，是制作紫外 LED 和激光器的良好材料。制作发光二极管的基础是形成 p-n 结，一般的非掺杂 ZnO 呈 n 型导电类型，由于自补偿效应、溶解度低和深缺陷能级等原因，很难生成 p 型 ZnO，即使生成也不稳定，因此 p 型 ZnO 的制备限制了 ZnO 在光电器件方面的应用。早期关于 ZnO 发光二极管的研究，是采用 n 型 ZnO 与其他 p 型半导体构成异质结来发光，其研究主要集中在合成薄膜材料的电致发光器件。2003 年，俄罗斯研究人员用 n 型 ZnO 薄膜与 p 型 GaN 薄膜合成了异质发光二极管，室温下该装置在蓝紫外光区域电致发光，峰值约 430 nm [86]。之后，Tseng 等[87]把透明的 Ti 掺杂 ZnO 薄膜作阳极，合成了有机发光二极管器件。与 ITO 阳

极相比，该器件的显示出更低的开启电压和更高的电流效率，并且提高了光电输出。

在实现了用 ZnO 薄膜材料合成发光二极管之后，研究重点开始转移到以一维 ZnO 纳米材料为基础的发光二极管上。Shi 等[88]运用 MOCVD 法在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上制备出 ZnO 纳米棒阵列，并在此基础上分别沉积 MgO 层和 NiO 层，用 Au 作顶电极，In 作底电极，由此合成同轴 n-ZnO/MgO/p-NiO 异质结构的发光二极管，如图 15(a)所示。图 15(b)中 I-V 曲线显示该装置具有良好的欧姆连接，表明该结构是一个理想的 p-i-n 异质结。室温下正反两面的电致发光谱进行对比，如图 15(c)和图 15(d)，虽然该装置具有双向直流驱动的特性，但偏压极性的不同使其具有独特的可调谐性，反面的紫外发射强度更强，开始时的注入电流等级更低。

Richters 等[89]运用氧化 CVD 技术合成了 n-ZnO 纳米棒阵列/p-高聚物芯壳异质结发光二极管，该装置以 ITO 层作底电极，膏状 Ag 作顶电极。实验中对比其他两种 ZnO/Clevios P 二极管，发现该装置的具有最高的电流密度。

目前，纳米 ZnO 已经在光电子、压电器件等多个领域得到发展与应用。但是在纳米 ZnO 的制备过程中，尚有一些问题需要解决，主要有：ZnO 纳米结构的可控生长，包括尺寸、形貌和分布的控制；制备工艺稳定性、可重复性的控制；生产成本的控制；所需设备和工艺方法结构简单、易于操作。



**Figure 15.** (a) Schematic diagram of the Au/p-NiO/MgO/n-ZnO/In heterostructure LED; (b) I-V characteristic of the studied LED; RT EL spectra of the studied diode at different (c) forward and (d) reverse biases. The insets show the corresponding colored photos [88]

**图 15.** (a) Au/p-NiO/MgO/n-ZnO/In 异质结 LED 的原理图; (b) 该 LED 的 I-V 特性曲线; 在 (c)正和(d)反偏压下所研究电极的室温下电致发光谱, 插图是相应的色光[88]

因此, 未来 ZnO 纳米材料的研究方向主要集中在以下几个方面:

1) 发现新形貌, 研究新性能。目前可以合成的纳米 ZnO 的形貌有纳米线、纳米带、纳米棒、纳米针等等, 每一种结构都有其独特性能, 对新形貌和新性能的研究可以促进相关理论的完善和丰富原有结构的应用。未来纳米 ZnO 的结构发展可由单一结构向复合结构转化, 例如异质结和超晶格纳米线等。

2) 实现制备的重复可控。一方面实现纳米材料尺寸、形貌、生长分布和取向以及结构的可控等, 由“少量无序生长”向“大量有序生长”发展。另一方面实现掺杂可控, 获得高效的 p 型掺杂, 从而造福于光电子和功能材料领域。

3) 使用 CVD 工艺合成纳米 ZnO 材料可控性较好, 无疑是实现在 ZnO 纳米结构可控生长和构建纳米器件的有效方法。

## 5. 结语

作为一种新型的半导体材料, ZnO 纳米结构因其独特的光电、压电等性质在众多材料中脱颖而出, 应用前景非常广阔。本文概述 CVD 方法制备 ZnO 纳米结构的形貌和结构, 及其在光电和压电器件方面的应用。探索运用 CVD 技术实现 ZnO 纳米结构的可控生长、构建新型纳米器件仍是今后研究的重点。

## 基金项目

中央高校基本科研业务费专项资金资助, 编号: XDJK2015D001。

## 参考文献 (References)

- [1] Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H.Q., Wu, Y.Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. and Yang, P.D. (2001) Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, **292**, 1897-1899.
- [2] Huang, Y.H., Zhang, Y., Liu, L., Fan, S.S., Wei, Y. and He, J. (2006) Controlled synthesis and field emission properties of ZnO nanostructures with different morphologies. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**, 787-790.
- [3] Zhang, Y., Huang, Y.H., He, J., Dai, Y., Zhang, X.M., Liu, J. and Liao, Q.L. (2006) Quasi one dimensional ZnO nanostructures fabricated without catalyst at lower temperature. *Frontiers of Physics in China*, **1**, 72-84.
- [4] Xu, C.K., Xu, G.D., Liu, Y.K. and Wang, G.G. (2002) A simple and novel route for the preparation of ZnO nanorods. *Solid State Communications*, **22**, 175-179.
- [5] Li, Y.B., Bando, Y., Sato, T. and Kurashima, K. (2002) ZnO nanobelts grown on Si substrate. *Applied Physics Letters*, **81**, 144-146.
- [6] Huang, H., Yang, S., Gong, J., Liu, H.W., Duan, J.H., Zhao, X.N. and Zhang, R. (2005) Controllable assembly of aligned ZnO nanowires/belts arrays. *Journal of Physics Chemical B*, **109**, 20746-20750.
- [7] Huang, M.H., Wu, Y.Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E. and Yang, P.D. (2001) Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Advanced Materials*, **13**, 113-116.
- [8] Yang, P.D., Yan, H.Q., Mao, S., Russo, R., Johnson, J., Saykally, R., Morris, N., Pham, J., He, R. and Choi, H.J. (2002) Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced Functional Materials*, **12**, 323-331.
- [9] Li, S.Y., Lee, C.Y. and Tseng, T.Y. (2003) Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (100) grown by vapor-liquid-solid process. *Journal of Crystal Growth*, **247**, 357-362.
- [10] Wang, F.X., Cai, X.L., Yan, D.W., Zhu, Z.M. and Gu, X.F. (2013) Fabrication and photoluminescence of caltrop-like ZnO nanostructures on silicon substrate. *Materials Letters*, **112**, 133-135.
- [11] Wang, F.X., Yao, Y., Yan, D.W., Zhu, Z.M. and Gu, X.F. (2014) Synthesis and optical properties of pencil-like and shuttle-like ZnO microrods. *Applied Physics A*, **116**, 1173-1179.
- [12] Zhou, M.J., Zhu, H.J., Jiao, Y., Rao, Y.Y., Hark, S.K., Liu, Y., Peng, L.M. and Li, Q. (2009) Optical and electrical properties of Ga-doped ZnO nanowire arrays on conducting substrates. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 8945-8947.
- [13] Mohanta, A., Simmons Jr., J.G., Everitt, H.O., Shen, G., Kim, S.M. and Kung, P. (2014) Effect of pressure and Al doping on structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized by chemical vapor deposition. *Journal of Luminescence*, **146**, 470-474.



- [14] Wu, J.J. and Liu, S.C. (2002) Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, **14**, 215-218.
- [15] Lee, C.H. and Kim, D.W. (2014) Preparation of Al doped ZnO thin films by MOCVD using ultrasonic atomization. *Journal of Electroceramics*, **33**, 12-16.
- [16] Kim, S.W., Fujita, S., Park, H.K., Yang, B.Y., Kim, H.K. and Yoon, D.H. (2006) Growth of ZnO nanostructures in a chemical vapor deposition process. *Journal of Crystal Growth*, **292**, 306-310.
- [17] Biswas, P., Kundu, S., Banerji, P. and Bhunia, S. (2013) Super rapid response of humidity sensor based on MOCVD grown ZnO nanotips array. *Sensors and Actuators B*, **178**, 331-338.
- [18] Park, W.I., Kim, D.H., Jung, S.W. and Yi, G.C. (2002) Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, **80**, 4232-4234.
- [19] Park, W., Yi, G.C., Kim, M. and Pennycook, S.J. (2003) Quantum confinement observed in ZnO-ZnMgO nanorod heterostructures. *Advanced Materials*, **15**, 526-529.
- [20] Jeong, M.C., Oh, B.Y., Lee, W. and Myoung, J.M. (2004) Comparative study on the growth characteristics of ZnO nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, **268**, 149-154.
- [21] Park, J.Y., Oh, H., Kim, J.J. and Kim, S.S. (2006) Growth of ZnO nanorods via metal organic chemical vapor deposition and their electrical properties. *Journal of Crystal Growth*, **287**, 145-148.
- [22] Sanchez-Valencia, J.R., Alcaire, M., Romero-Gomez, P., Macias-Montero, M., Aparicio, F.J., Borrás, A., Gonzalez-Elipe, A.R. and Barranco, A. (2004) Oxygen optical sensing in gas and liquids with nanostructured ZnO thin films based on exciton emission detection. *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 9852-9859.
- [23] Bekermann, D., Gasparotto, A., Barreca, D., Bovo, L., Devi, A., Fischer, R.A., Lebedev, O.I., Maccato, C., Tondello, E. and Tendeloo, G.V. (2010) Highly oriented ZnO nanorod arrays by a novel plasma chemical vapor deposition process. *Crystal Growth & Design*, **10**, 2011-2018.
- [24] Chang, P.C., Fan, Z.Y., Wang, D.W., Tseng, W.Y., Chiou, W.A., Hong, J. and Lu, J.G. (2004) ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method. *Chemistry of Materials*, **16**, 5133-5137.
- [25] Dai, Y., Zhang, Y., Bai, Y.Q. and Wang, Z.L. (2003) Bicrystalline zinc oxide nanowires. *Chemical Physics Letters*, **375**, 96-101.
- [26] Pan, Z.W., Dai, Z.R. and Wang, Z.L. (2001) Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, **291**, 1947-1949.
- [27] Wei, Y.G., Ding, Y., Li, C., Xu, S., Ryo, J.H., Dupuis, R., Sood, A.K., Polla, D.L. and Wang, Z.L. (2008) Growth of vertically aligned ZnO nanobelt arrays on GaN substrate. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 18935-18937.
- [28] Deng, R., Zhang, X.T., Zhang, E., Liang, Y., Liu, Z., Xu, H.Y. and Hark, S.K. (2007) Planar defects in Sn-doped single-crystal ZnO nanobelts. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 13013-13015.
- [29] Lin, Y.F., Jian, W.B., Wang, C.P., Suen, Y.W., Wu, Z.Y., Chen, F.R., Kai, J.J. and Lin, J.J. (2007) Contact to ZnO and intrinsic resistances of individual ZnO nanowires with a circular cross section. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 223117.
- [30] Xing, Y.J., Xi, Z.H., Zhang, X.D., Song, J.H., Wang, R.M., Xu, J., Xue, Z.Q. and Yu, D.P. (2005) Thermal evaporation synthesis of zinc oxide nanowires. *Applied Physics A*, **80**, 1527-1530.
- [31] Abd Aziz, S.N.Q.A., Pung, S.Y. and Lockman, Z. (2014) Growth of Fe-doped ZnO nanorods using aerosol-assisted chemical vapour deposition via *in situ* doping. *Applied Physics A*, **116**, 1801-1811.
- [32] Yu, K., Zhang, Y., Luo, L., Wang, W., Zhu, Z., Wang, J., Cui, Y., Ma, H. and Lu, W. (2004) Growth and optical properties of quadrangular zinc oxide nanorods on copper-filled porous silicon. *Applied Physics A*, **79**, 443-446.
- [33] Yu, K., Zhang, Y.S., Xu, R.L., Jiang, D.S., Luo, L.Q., Lia, Q., Zhu, Z.Q. and Lu, W. (2005) Field emission behavior of cuboid zinc oxide nanorods on zinc-filled porous silicon. *Solid State Communications*, **133**, 43-47.
- [34] Xing, Y.J., Xi, Z.H., Zhang, X.D., Song, J.H., Wang, R.M., Xu, J., Xue, Z.Q. and Yu, D.P. (2004) Nanotubular structures of zinc oxide. *Solid State Communications*, **129**, 671-675.
- [35] Jeong, J.S., Lee, J.Y., Cho, J.H., Suh, H.J. and Lee, C.J. (2005) Single-crystalline ZnO microtubes formed by coalescence of ZnO nanowires using a simple metal-vapor deposition method. *Chemistry of Materials*, **17**, 2752-2756.
- [36] Wu, G.S., Xie, T., Yuan, X.Y., Li, Y., Yang, L., Xiao, Y.H. and Zhang, L.D. (2005) Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process. *Solid State Communications*, **134**, 485-489.
- [37] Vayssieres, L., Keis, K., Hagfeldt, A. and Lindquist, S.E. (2001) Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes. *Chemistry of Materials*, **13**, 4395-4398.
- [38] Cheng, J.P., Guo, R.Y. and Wang, Q.M. (2004) Zinc oxide single-crystal microtubes. *Applied Physics Letters*, **85**, 5140-5142.
- [39] Qi, J.J., Zhang, Y., Huang, Y.H., Liao, Q.L. and Liu, J. (2006) Doping and defects in the formation of single-crystal

- ZnO nanodisks. *Applied Physics Letters*, **89**, Article ID: 252115.
- [40] Lin, P.F., Ko, C.Y., Lin, W.T. and Lee, C.T. (2007) Effects of processing parameters on ultraviolet emission of in-doped ZnO nanodisks grown by carbothermal reduction. *Materials Letters*, **61**, 1767-1770.
- [41] Yu, D.S., Chen, Y.J., Li, B.J., Chen, X.D., Zhang, M.Q., Zhao, F.L. and Ren, S. (2007) Structural and lasing characteristics of ultrathin hexagonal ZnO nanodisks grown vertically on silicon-on-insulator substrates. *Applied Physics Letters*, **91**, Article ID: 091116.
- [42] Xu, C.K., Yang, K.K., Huang, L.W. and Wang, H. (2010) Vertically aligned ZnO nanodisks and their uses in bulk heterojunction solar cells. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **2**, Article ID: 053101.
- [43] Park, J.H., Choi, Y.J. and Park, J.G. (2005) Synthesis of ZnO nanowires and nanosheets by an O<sub>2</sub>-assisted carbothermal reduction process. *Journal of Crystal Growth*, **280**, 161-167.
- [44] Kong, X.Y., Ding, Y., Yang, R.S. and Wang, Z.L. (2004) Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts. *Science*, **303**, 1348-1351.
- [45] Hughes, W.L. and Wang, Z.L. (2004) Formation of piezoelectric single-crystal ZnO nanorings and nanobows. *Journal of American Chemistry Society*, **126**, 6703-6709.
- [46] Zhai, T., Xie, S.L., Zhao, Y.F., Sun, X.F., Lu, X.H., Yu, M.H., Xu, M., Xiao, F.M. and Tong, Y.X. (2012) Controllable synthesis of hierarchical ZnO nanodisks for highly photocatalytic activity. *CrystEngComm*, **14**, 1850-1855.
- [47] Wang, X.D., Summers, C.J. and Wang, Z.L. (2004) Mesoporous single-crystal ZnO nanowires epitaxially sheathed with Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *Advanced Materials*, **16**, 1215-1218.
- [48] Wang, Z.L. (2004) Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, **6**, 26-33.
- [49] He, J., Huang, Y.H., Zhang, Y., Gu, Y.S., Ji, Z. and Zhou, C. (2006) Large-scale synthesis, microstructure and growth mechanism of self-assembled core-shell ZnO/SiO<sub>x</sub> nanowires. *Materials Letters*, **60**, 150-153.
- [50] Amiri, G., Souissi, A., Hanèche, N., Vilar, C., Lussion, A., Sallet, V. and Galtier, P. (2013) Synthesis and characterization of core-shell ZnO/ZnSe nanowires grown by MOCVD. *Physica Status Solidi B*, **250**, 2132-2136.
- [51] Chang, K.W. and Wu, J.J. (2005) Formation of well-aligned ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires from Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO core-shell nanowires via a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> epitaxial relationship. *Journal of Physics Chemical B*, **109**, 13572-13577.
- [52] Ding, Y., Kong, X.Y. and Wang, Z.L. (2004) Interface and defect structures of Zn-ZnO core-shell heteronanobelts. *Applied Physics Letters*, **95**, 306-308.
- [53] Kong, X.Y., Ding, Y. and Wang, Z.L. (2004) Metal-semiconductor Zn-ZnO core-shell nanobelts and nanotubes. *Journal of Physics Chemical B*, **108**, 570-574.
- [54] Wu, C.Y., Hsu, H.C., Cheng, H.M., Yang, S. and Hsieh, W.F. (2006) Structural and optical properties of ZnO nanosaws. *Journal of Crystal Growth*, **287**, 189-193.
- [55] Yang, Y., Qi, J.J., Liao, Q.L., Zhang, Y., Tang, L.D. and Qin, Z. (2008) Synthesis and characterization of Sb-doped ZnO nanobelts with single-side zigzag boundaries. *Journal of Physics Chemical C*, **112**, 17916-17919.
- [56] Hussain, S.G., Liu, D.M., Huang, X.T., Sulieman, K.M., Liu, J.P., Liu, H.R. and Rasool, R.U. (2007) Synthesis and optical properties of heterostructured ZnO: S/ZnO nanosaws. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, 7662-7668.
- [57] Yan, H.Q., He, R.R., Johnson, J., Law, M., Saykally, R.J. and Yang, P.D. (2003) Dendritic nanowire ultraviolet laser array. *Journal of American Chemistry Society*, **125**, 4728-4729.
- [58] Yu, K., Zhang, Q.X., Wu, J., Li, L.J., Xu, Y.E., Huang, S.H. and Zhu, Z.Q. (2008) Growth and optical applications of centimeter-long ZnO nanocombs. *Nano Research*, **1**, 221-228.
- [59] Pan, Z.W., Mahurin, S.M., Dai, S. and Lowndes, D.H. (2005) Nanowire array gratings with ZnO combs. *Nano Letters*, **5**, 723-727.
- [60] Xie, S.F., Liu, Y.Y., Chen, Z.L., Chen, X.D. and Wang, X.Y. (2013) Superior photocatalytic properties of phosphorous doped ZnO nanocombs. *RSC Advances*, **3**, 26080-26085.
- [61] Zhou, S.M., Yuan, H.L., Liu, L.S., Chen, X.L., Lou, S.Y., Hao, Y.M., Yuan, R.J. and Li, N. (2010) Magnetic properties of Ni-doped ZnO nanocombs by CVD approach. *Nanoscale Research Letters*, **5**, 1284-1288.
- [62] Feng, Q.J., Wang, J., Liu, S., Xu, R.Z., Tang, K., Liu, Y., Lu, J.Y. and Li, M.K. (2013) Fabrication and characterization of highly ordered phosphorus-doped ZnO nanocombs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **74**, 476-479.
- [63] Fan, D.H., Zhang, R., Zhu, Y.F. and Peng, H.R. (2012) Size dependence of surface optical mode and electron-phonon coupling in ZnO nanocombs. *Physica B*, **407**, 3510-3514.
- [64] Xu, T.F., Ji, P.F., He, M. and Li, J.Y. (2012) Growth and structure of pure ZnO micro/nanocombs. *Journal of Nanomaterials*, **2012**, Article ID: 797935.
- [65] Comjani, F., Willer, U., Kontermann, S. and Schade, W. (2013) Modelling the growth of ZnO nanocombs based on the

- piezoelectric effect. *AIP Advances*, **3**, Article ID: 102102.
- [66] Sun, Y.K. and Vincent, R. (2011) Structural characterization of CVD-grown ZnO nanocombs. *Journal of the Korean Physical Society*, **59**, 60-64.
- [67] Huang, Y.H., Zhang, Y., Bai, X.D., He, J., Liu, J. and Zhang, X.M. (2006) Bicrystalline zinc oxide nanocombs. *Acta Physica Sinica*, **55**, 1491-1496.
- [68] Fan, H.J., Scholz, R., Kolb, F.M., Zacharias, M. and Gosele, U. (2004) Growth mechanism and characterization of zinc oxide microcages. *Solid State Communications*, **130**, 517-521.
- [69] Leung, Y.H., Tam, K.H., Djurisic, A.B., Xie, M.H., Chan, W.K., Lu, D. and Ge, W.K. (2005) ZnO nanoshells: Synthesis, structure, and optical properties. *Journal of Crystal Growth*, **283**, 134-140.
- [70] Wang, S.L., Jia, X., Jiang, P., Fang, H. and Tang, W.H. (2010) Large-scale preparation of chestnut-like ZnO and Zn-ZnO hollow nanostructures by chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, **502**, 118-122.
- [71] Jiang, Z.Y., Xie, Z.X., Zhang, X.H., Lin, S.C., Xu, T., Xie, S.Y., Huang, R.B. and Zheng, L.S. (2005) Synthesis of single-crystalline ZnO polyhedral submicrometer-sized hollow beads using laser-assisted growth with ethanol droplets as soft templates. *Advanced Materials*, **16**, 904-907.
- [72] Gao, P.X. and Wang, Z.L. (2003) Mesoporous polyhedral cages and shells formed by self-assembly of ZnO nanocrystals. *Journal of American Chemistry Society*, **125**, 11299-11305.
- [73] Xia, X.H., Zhu, L.P., Ye, Z.Z., Yuan, G.D., Zhao, B.H. and Qian, Q. (2005) Novel ZnO microballs synthesized via pyrolysis of zinc-acetate in oxygen atmosphere. *Journal of Crystal Growth*, **282**, 506-512.
- [74] Zhao, M., Wang, Z. and Mao, S. (2004) Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope. *Nano Letters*, **4**, 587-590.
- [75] Yang, Y., Qi, J.J., Gu, Y.S., Wang, X.Q. and Zhang, Y. (2009) Piezoelectric strain sensor based on single bridged ZnO wires. *Physics Status Solidi RRL*, **3**, 269-271.
- [76] Araneo, R., Rinaldi, A., Notargiacomo, A., Bini, F., Pea, M., Celozzi, S., Marinozzi, F. and Lovat, G. (2014) Design concepts, fabrication and advanced characterization methods of innovative piezoelectric sensors based on ZnO nanowires. *Sensors*, **14**, 23539-23562.
- [77] Song, J., Zhou, J. and Wang, Z. (2006) Piezoelectric and semiconductor coupled power generating process of a single ZnO belt/wire. *Nano Letters*, **6**, 1656-1662.
- [78] Wang, Z.L. and Song, J. (2006) Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, **312**, 242-246.
- [79] Wang, X.D., Song, J.H., Liu, J. and Wang, Z.L. (2007) Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic wave. *Science*, **316**, 102-105.
- [80] Chang, W.Y., Fang, T.H. and Tsai, J.H. (2015) Electromechanical and photoluminescence properties of Al-doped ZnO nanorods applied in piezoelectric nanogenerators. *Journal of Low Temperature Physics*, **178**, 174-187.
- [81] Hasan, M.R., Baek, S.H., Seong, K.S., Kim, J.H. and Park, I.K. (2015) Hierarchical ZnO nanorods on Si micropillar arrays for performance enhancement of piezoelectric nanogenerators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 5768-5774.
- [82] Joshi, S., Nayak, M.M. and Rajanna, K. (2014) Evaluation of transverse piezoelectric coefficient of ZnO thin films deposited on different flexible substrates: a comparative study on the vibration sensing performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 7108-7116.
- [83] Nour, E.S., Chey, C.O., Willander, M. and Nur, O. (2015) A flexible anisotropic self-powered piezoelectric direction sensor based on double sided ZnO nanowires configuration. *Nanotechnology*, **26**, Article ID: 095502.
- [84] Ameen, S., Akhtar, M.S., Song, M.W. and Shin, H.S. (2012) Vertically aligned ZnO nanorods on hot filament chemical vapor deposition grown graphene oxide thin film substrate: Solar energy conversion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 4405-4412.
- [85] Feng, Z.Z., Jia, R., Dou, B.F., Li, H.F., Jin, Z., Liu, X.Y., Li, F., Zhang, W. and Wu, C.Y. (2015) Fabrication and properties of ZnO nanorods within silicon nanostructures for solar cell application. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 053118.
- [86] Alivov, Y.I., van Nostrand, J.E., Look, D.C., Chukichev, M.V. and Ataev, B.M. (2003) Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, **83**, 2943-2945.
- [87] Tseng, Z.L., Kao, P.C., Yang, C.S., Juang, Y.D., Kuo, Y.M. and Chua, S.Y. (2011) Transparent conducting Ti-doped ZnO thin films applied to organic light-emitting diodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, 133-136.
- [88] Shi, Z.F., Zhang, Y.T., Cui, X.J., Zhuang, S.W., Wu, B., Jiang, J.Y., Chu, X.W., Dong, X., Zhang, B.L. and Du, G.T. (2015) Epitaxial growth of vertically aligned ZnO nanowires for bidirectional direct-current driven light-emitting diodes.

- des applications. *CrystEngComm*, **17**, 40-49.
- [89] Richters, J.P., Dev, A., Ronning, C., Gutowski, J. and Voss, T. (2014) Functional ZnO/polymer core-shell nanowires fabricated by oxidative chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **47**, Article ID: 394004.
- [90] Pea, M., Maiolo, L., Pilloton, R., Rinaldi, A., Araneo, R., Giovine, E., Orsini, A. and Notargiacomo, A. (2014) ZnO nanowires strips growth: Template reliability and morphology study. *Microelectronic Engineering*, **121**, 147-152.
- [91] Bai, S.N. (2012) Growth and properties of ZnO nanowires synthesized by a simple hydrothermal method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **23**, 398-402.
- [92] Song, Z.C., Wei, H.L., Liu, Y.H., Wang, J., Long, H., Wang, H.N., Qin, P.L., Zeng, W. and Fang, G.J. (2014) Enhanced field emission from aligned ZnO nanowires grown on a graphene layer with hydrothermal method. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **13**, 167-171.
- [93] Fernández, A., Fan, J.D. and Cabot, A. (2014) Highly crystalline hydrothermal ZnO nanowires as photoanodes in DSCs. *International Journal of Nanotechnology*, **11**, 747-757.
- [94] Solís-Pomar, F., Martínez, E., Meléndrez, M.F. and Pérez-Tijerina, E. (2011) Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films. *Nanoscale Research Letters*, **6**, 524.
- [95] Chakraborty, R., Das, U., Mohanta, D. and Choudhury, A. (2009) Fabrication of ZnO nanorods for optoelectronic device applications. *Indian Journal of Physics*, **83**, 553-558.
- [96] Cao, Y.L., Jia, D.Z., Wang, R.Y. and Luo, J.M. (2013) Rapid one-step room-temperature solid-state synthesis and formation mechanism of ZnO nanorods as H<sub>2</sub>S-sensing materials. *Solid-State Electronics*, **82**, 67-71.
- [97] Aziz, S.N.Q.A.A., Pung, S.Y., Ramli, N.N. and Lockman, Z. (2014) Growth of ZnO nanorods on stainless steel wire using chemical vapour deposition and their photocatalytic activity. *The Scientific World Journal*, **2014**, Article ID: 252851.
- [98] Ranjusha, R., Sreeja, R., Mini, P.A., Subramanian, K.R.V., Nair, S.V. and Balakrishnan, A. (2012) Electrical and optical characteristics of surface treated ZnO nanotubes. *Materials Research Bulletin*, **47**, 1887-1891.
- [99] Han, J.H., Liu, Z.F., Guo, K.Y., Wang, B., Zhang, X.Q. and Hong, T.T. (2015) High-efficiency photoelectrochemical electrodes based on ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> sensitized ZnO nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**, 179-188.
- [100] Li, C.Q., Luo, L.T. and Xiong, G.W. (2009) Optical Properties of ZnO nanotubes and their photocatalytic activity for degradation of methyl orange. *Chinese Journal of Catalysis*, **30**, 1058-1062.
- [101] Zhou, X.F., Hu, Z.L., Fan, Y.Q., Chen, S., Ding, W.P. and Xu, N.P. (2008) Microspheric organization of multilayered ZnO nanosheets with hierarchically porous structures. *Journal of Physics Chemistry C*, **112**, 11722-11728.
- [102] Yousefi, R., Zak, A.K. and Mahmoudian, M.R. (2011) Growth and characterization of Cl-doped ZnO hexagonal nanodisks. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 2678-2682.
- [103] Yoon, J.H. (2011) Formation of ZnO nanosheets by oxidizing Zn film. *Journal of the Korean Physical Society*, **59**, 110-113.
- [104] Yang, F., Liu, W.H., Wang, X.W., Zheng, J., Shi, R.Y., Zhao, H. and Yang, H.Q. (2012) Controllable low temperature vapor-solid growth and hexagonal disk enhanced field emission property of ZnO nanorod arrays and hexagonal nanodisk networks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 3852-3859.
- [105] Peng, Y., Xu, A.W., Deng, B., Antonietti, M. and Colfen, H. (2006) Polymer-controlled crystallization of zinc oxide hexagonal nanorings and disks. *Journal of Physics Chemical B*, **110**, 2988-2993.
- [106] Mai, W.J., Zhang, L., Gu, Y.D., Huang, S.Q., Zhang, Z.F., Lao, C.S., Yang, P.H., Qiang, P.F. and Chen, Z.W. (2012) Mechanical and electrical characterization of semiconducting ZnO nanorings by direct nano-manipulation. *Applied Physics Letters*, **101**, Article ID: 081910.
- [107] Yin, P. and Ling, B. (2008) Controlled-synthesis of ZnO nanorings. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **29**, 28-32.
- [108] Guo, Y.R., Yu, F.D., Fang, G.Z. and Pan, Q.J. (2013) Synthesis, structural characterization and photoluminescent properties of mesoporous ZnO by direct precipitation with lignin-phosphate quaternary ammonium salt. *Journal of Alloys and Compounds*, **552**, 70-75.
- [109] Abdullah, H., Ariyanto, N.P., Yulianto, B., Asshaari, I., Omar, A. and Razali, M.Z. (2015) Influence of structural and chemical properties on electron transport in mesoporous ZnO-based dye-sensitized solar cell. *Ionics*, **21**, 251-261.
- [110] Wu, M.M., Shen, Y., Gu, F., Xie, Y.A., Zhang, J.C. and Wang, L.J. (2010) Preparation and photoelectric properties of mesoporous ZnO films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **53**, 470-474.
- [111] Wang, Y.Z., Zhu, S.P., Chen, X.R., Tang, Y.G., Jiang, Y.F., Peng, Z.G. and Wang, H.Y. (2014) One-step template-free fabrication of mesoporous ZnO/TiO<sub>2</sub> hollow microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, **307**, 263-271.



- [112] Hong, M.H., Park, C.S., Seo, W.S., Lim, Y.S., Lee, J.K. and Park, H.H. (2013) Thermoelectric properties of Al-doped mesoporous ZnO thin films. *Journal of Nanomaterials*, **2013**, Article ID: 131537.
- [113] Inguva, S., Marka, S.K., Vijayaraghavan, R.K., McGlynn, E., Srikanth, V.V.S.S. and Mosnier, J.P. (2015) Crystalline ZnO/amorphous ZnO core/shell nanorods: Self-organized growth, structure, and novel luminescence. *Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 4848-4855.
- [114] Ko, K.Y., Kang, H., Lee, W., Lee, C.W., Park, J., Lee, H.S., Im, S., Kim, H.G., Kim, S.H., Min, B.W. and Kim, H. (2015) Nitrogen-doped ZnO/n-Si core-shell nanowire photodiode prepared by atomic layer deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **33**, 154-160.
- [115] Zhang, F., Ding, Y., Zhang, Y., Zhang, X.L. and Wang, Z.L. (2012) Piezo-phototronic effect enhanced visible and ultraviolet photodetection using a ZnO-CdS core-shell micro/nanowire. *ACS Nano*, **6**, 9229-9236.
- [116] Zang, W.L., Nie, Y.X., Zhu, D., Deng, P., Xing, L.L. and Xue, X.Y. (2014) Core-shell In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanoarray nanogenerator as a self-powered active gas sensor with high H<sub>2</sub>S sensitivity and selectivity at room temperature. *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 9209-9216.
- [117] Zhuo, R.F., Feng, H.T., Liang, Q., Li, H.J., Cheng, S., Geng, B.S., Xu, X.Y., Wang, J., Wu, Z.G., Yan, P.X. and Yue, G.H. (2008) Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 1-13.
- [118] Jeong, B., Kim, D.H., Park, E.J., Jeong, M.G., Kim, K.D., Seo, H.O., Kim, Y.D. and Uhm, S. (2014) ZnO shell on mesoporous silica by atomic layer deposition: Removal of organic dye in water by an adsorbent and its photocatalytic regeneration. *Applied Surface Science*, **307**, 468-474.
- [119] Zhai, H.J., Zheng, J.H., Yang, J.H., Liu, Y. and Gao, M. (2010) Optical properties of ZnO nanotubes. *Crystal Research and Technology*, **45**, 647-650.