

高压 PLD 法生长 p 型钠掺杂氧化锌纳米线阵列

邱智文¹, 杨晓朋¹, 韩 军¹, 曾雪松², 李新化², 曹丙强¹

(1. 济南大学 材料科学与工程学院, 山东省高校无机功能材料重点实验室, 济南 250022; 2. 中国科学院 固体物理研究所, 中国科学院材料物理重点实验室, 合肥 230031)

摘 要: 采用高压脉冲激光沉积法(HP-PLD)研究了压强、金催化层厚度对钠掺杂氧化锌纳米线(ZnO:Na)生长的影响, 并制备了 ZnO:Al 薄膜/ZnO:Na 纳米线阵列同质 pn 结器件。实验发现, 当金膜厚度为 4.2 nm, 生长压强为 3.33×10^4 Pa, 生长温度为 875 °C 时, 可在单晶 Si 衬底上生长 *c* 轴取向性良好的 ZnO 纳米线阵列。X 射线衍射和 X 射线光电子能谱综合分析证实了 Na 元素成功掺入 ZnO 纳米线晶格中。在低温(15 K)光致发光谱中, 观测到了一系列由 Na 掺杂 ZnO 产生引起的受主光谱指纹特征, 如中性受主束缚激子峰(3.356 eV, A⁰X)、导带电子到受主峰(3.312 eV, (e, A⁰))和施主受主对发光峰(3.233 eV, DAP)等。通过在 ZnO:Al 薄膜上生长 ZnO:Na 纳米线阵列形成同质结, 测得 *I-V* 曲线具有明显的整流特性, 证实了 ZnO:Na 纳米线具有良好的 p 型导电性能。

关 键 词: 钠掺杂; 氧化锌纳米线; 高压脉冲激光沉积(HP-PLD)

中图分类号: TQ132; O472 文献标识码: A

p-type Sodium-doped Zinc Oxide Nanowire Arrays Grown by High-pressure Pulsed Laser Deposition

QIU Zhi-Wen¹, YANG Xiao-Peng¹, HAN Jun¹, ZENG Xue-Song², LI Xin-Hua², CAO Bing-Qiang¹

(1. Key Lab of Inorganic Functional Material in Universities of Shandong, School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Sodium-doped ZnO (ZnO:Na) nanowire arrays were grown with high-pressure pulsed laser deposition (HP-PLD). The influence of growth pressure and thickness of gold catalyst layer on the growth of ZnO:Na nanowires were systemically studied. It is found that *c*-orientated ZnO nanowire arrays grow on single crystal silicon substrates under the optimized condition, *e.g.* gold catalyst layer's thickness of 4.2 nm, growth pressure of 3.33×10^4 Pa and growth temperature of 875 °C. X-ray diffraction pattern and X-ray photoelectron spectroscopy analyses indicate that Na is introduced into ZnO nanowires successfully. Optical fingerprints of sodium-related acceptors in the low-temperature (15 K) photoluminescence spectrum are observed, such as neutral acceptor-bound exciton emission (3.356 eV, A⁰X), free-electron to neutral-acceptor emission (3.312 eV, (e, A⁰)), and donor-to-acceptor pair emission (3.233 eV, DAP). ZnO:Na nanowire arrays grown on ZnO:Al/sapphire substrates form the pn junction. The corresponding *I-V* curve measurements exhibit a clear rectifying behavior of pn homojunction, which further indicates that such ZnO:Na nanowire is of p-type conductivity.

收稿日期: 2013-05-27; 收到修改稿日期: 2013-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(51002065; 11174112); 山东省泰山学者基金(TSHW20091007); 山东省自然科学基金(BS2010CL003); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-1027, 213021A)

National Natural Science Foundation of China (51002065; 11174112); Shandong Taishan Scholar Foundation (TSHW20091007); Shandong Provincial Natural Science Foundation (BS2010CL003); Program for New Century Excellent Talents in University, MOE of China (NCET-11-1027, 213021A)

作者简介: 邱智文(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: qzw0531@126.com

通讯作者: 曹丙强, 教授. E-mail: mse_caobq@ujn.edu.cn

Key words: sodium-doped; ZnO nanowires; high-pressure pulsed laser deposition

ZnO 是一种重要的 II-IV 族宽禁带直接带隙氧化物半导体, 禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 室温下热离化能为 26 meV, 激子在室温下可以稳定存在^[1]。基于上述特性, ZnO 广泛应用于半导体激光器、短波发光二极管和紫外光探测器等领域^[2]。

本征 ZnO 缺陷的自补偿效应和低杂质固溶度, 使获取高质量的 p 型 ZnO 成为一个国际性难题, 阻碍其在光电领域的应用^[3-4]。近几年, 在科研工作者不懈努力下, p 型掺杂工作取得了很大进展。目前关于 p 型 ZnO 研究较成熟的是 VA 族掺杂剂^[5](如 N、P、As), 而 I 族掺杂, 特别是 Na 掺杂的研究工作相对较少。文献报道表明: Na 元素在 ZnO 中有较浅的受主能级 170 meV^[5-6], 并且不会引起明显的晶格畸变, 易于形成高质量 p 型材料^[7-8]; Na 在 ZnO 中具有很高的固溶度, 当 Na 含量高达 20at% 时, ZnO 薄膜仍然具有 p 型导电性能^[9]; 与 Li 和 K 元素相比, Na 原子具有更适合 ZnO p 型掺杂的原子半径。但目前 Na 掺杂 ZnO 的 p 型导电机理还没有完全研究清楚, 稳定性也有待进一步检验。

一维氧化锌纳米材料, 如纳米带、纳米线等, 具有特殊的维度、尺寸及许多新颖的物理性质, 是纳米器件重要的基本构成单元^[10-11]。通常可以采用气相生长法、溶液生长法、模板生长法和自组装生长法合成。其中, 气相法主要包括气相沉积法^[12]、气相传输法^[13-14]、激光烧蚀法^[15-16]、直接热蒸发法^[17]和分子束外延法(MBE)^[18]等。理论上, ZnO 纳米线与衬底接触面积较小, 应力在纳米线生长过程中释放出来, 容易得到高质量的单晶结构, 易于实现 ZnO 材料的 p 型掺杂。高压脉冲激光沉积(HP-PLD)是一种独特的生长纳米材料的气相生长方法, 其突出的优点在于: 生成物质与靶材成分一致、生长参数独立可调、高温和高压生长环境有利于高质量的纳米材料形成。1998 年, Lieber 等^[19]首次采用 HP-PLD 方法合成硅锗纳米线, 生长过程遵循 VLS 机制, Fe 作为催化剂; Lorenz 等^[20]用金作为催化剂在蓝宝石衬底上制备出 ZnO 及 ZnMgO 纳米线; Cao 课题组^[21-22]采用 HP-PLD 方法成功获得了磷受主掺杂氧化锌纳米线和二维 ZnO 纳米壁网格结构。

在前期工作基础上, 本工作采用 HP-PLD 法在 p 型 Si 衬底上, 研究了生长压强、金催化层厚度对 ZnO:Na 纳米线形貌和结构的影响。在最优的条件下,

生长了 ZnO:Na_{0.005} 和 ZnO:Na_{0.03} 纳米线阵列, 研究 Na 掺杂对 ZnO 纳米线生长及光致发光性能的影响, 并获得了具有良好整流特性的 ZnO:Al/ZnO:Na 同质 pn 结二极管。

1 实验方法

1.1 ZnO:Na 纳米线的制备

实验采用自主设计和组装的 HP-PLD 系统生长纳米线^[23]。靶材通过 ZnO 和 Na₂CO₃(纯度为 99.9%, Alfa)粉末按照一定的摩尔比球磨混合均匀、压片、烧结而成。在 p-Si(100)衬底上溅射厚度为 0、4.2、7.0、9.8、12.6、16.8 nm 金膜作为催化剂。然后, 将 Si 衬底水平放置在 T 型石英管中, 距离靶材约 3 cm, 通入高纯氮气作为载气, 流速为 110 sccm。KrF 准分子激光器($\lambda=248$ nm, 5Hz, CompexPro205, Coherent)发出 2 J/cm² 的高能激光束轰击靶材表面产生等离子体羽辉, 在衬底上沉积生长 ZnO:Na 纳米线阵列。生长温度为 875℃, 保温时间为 35 min, 生长压强分别为 2.34×10^{-4} 、 2.93×10^{-4} 、 3.33×10^{-4} 和 5.33×10^{-4} Pa。

1.2 ZnO:Al/ZnO:Na 同质结生长及电极的制备

采用 PLD 方法在 c 面蓝宝石衬底上生长一层厚度约 500 nm 的 ZnO:Al 薄膜作为生长 ZnO:Na 纳米线的种子层, 同时又作为 p-n 结中的 n 型导电层。然后, 使用 HP-PLD 方法生长 ZnO:Na 纳米线阵列, 纳米线长度 3~4 μm , 直径约 100 nm。采用高真空热蒸发镀膜仪(大连齐维科技)在 ZnO:Al 薄膜上热蒸镀 Al/Au(80 nm/150 nm)作为 n 型薄膜层电极。ITO 导电玻璃夹在 ZnO:Na 顶端作为另一个电极^[24-25], 图 1 为所生长组装的 pn 结器件示意图。

1.3 表征与测试

利用扫描电子显微镜(FESEM, QuantaFEG250)观察所制备样品的形貌特征; 利用 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance, BRUKER)对样品的晶型结构进

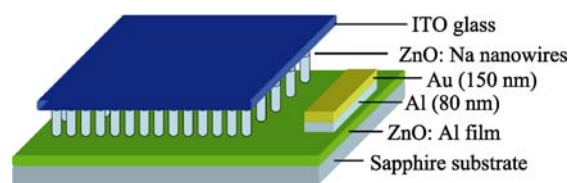


图 1 ZnO 纳米线和薄膜形成的同质 pn 结器件结构示意图
Fig. 1 Schematic structure of ZnO nanowire/film pn homojunction device

行分析; 利用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250, ThermoFisher)测试掺杂纳米线中各元素的含量; 以 Xe 灯(室温下)或 266 nm 激光(低温下)作为激发源; 利用单色仪和光电倍增管(PMTH-S1-CR131, 日本 Hamamatsu), 并结合锁相放大器(SR830, Stanford)采集光致发光(PL)的信号, 样品测试的温度范围为 15~300 K。I-V 测试采用电流-电压源表(Keithley, 2612A)和探针台(ECOPIA)联合完成。

2 结果与讨论

2.1 生长压强对 ZnO:Na 纳米线生长的影响

图 2 为不同生长压强下, 在 Si 衬底上生长的样品 SEM 形貌。可以看出, 当生长压强为 2.34×10^4 Pa 时, 生长得到 ZnO 薄膜, 如图 2(a)所示; 当生长压强为 2.93×10^4 Pa 时, 有短小的纳米棒生成, 中间夹杂着纳米片, 如图 2(b); 当生长压强为 3.33×10^4 Pa 时, 生长得到直径均匀、取向性良好的纳米线阵列, 直径约为 90 nm; 继续提高生长气压到 5.33×10^4 Pa, ZnO 纳米线变细、消失, 形成纳米颗粒。可见, 生长压强控制在 3.33×10^4 Pa 时, 可以得到取向性良好、生长密度较高的纳米线阵列。当生长压强过低时, 金液滴处于高度熔化状态, 液体的流动性较大, 在气流和气相颗粒的作用下, 很大程度上打破了液滴不利于 VLS 生长机制^[24]; 当压强在一个合适的范围内, 液滴的表面张力使液滴保持稳定, 适合纳米线的生长; 而压强过高时, 烧蚀的团簇相互碰撞的几率增大, 从而在衬底上形成纳米颗粒^[26-27]。

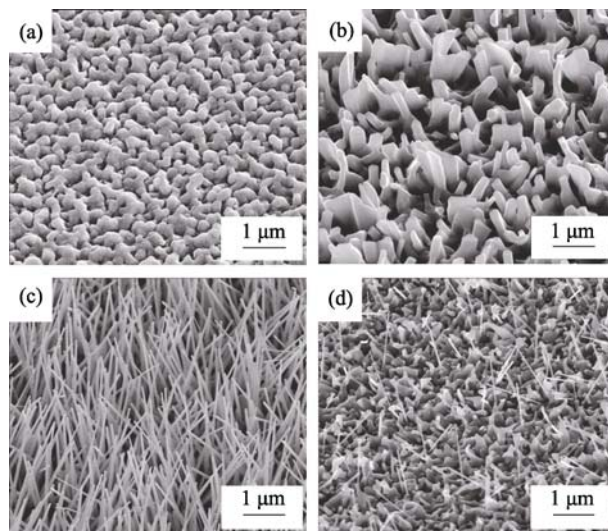


图 2 不同生长压强下 Si 衬底上 ZnO:Na 纳米线的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of ZnO nanowires grown on Si substrates at different pressures

Growth temperature of 875 °C, Au thin film's thickness of 4.2 nm

(a) 2.34×10^4 Pa; (b) 2.93×10^4 Pa; (c) 3.33×10^4 Pa; (d) 5.33×10^4 Pa

2.2 金催化剂厚度对 ZnO:Na 纳米线生长的影响

图 3 为采用不同金膜厚度时所生长的 ZnO:Na 纳米线的 SEM 形貌。如图 3(a)所示, 无催化剂条件下, 生长的纳米线取向性很差, 纳米线通过大的氧化锌颗粒诱导产生许多杂乱分支, 遵循 VS 生长机制^[28]; 金膜厚度为 4.2 nm 时, 得到生长较均匀、取向性良好且生长密度较大的纳米线阵列, 如图 3(b)所示, 长度为 4~5 μm, 直径约为 100 nm, 纳米线顶部有尖端, 这可能是掺杂引起的^[29]; 当催化层厚度增加到 7 nm 时, 纳米线生长密度变小, 均匀

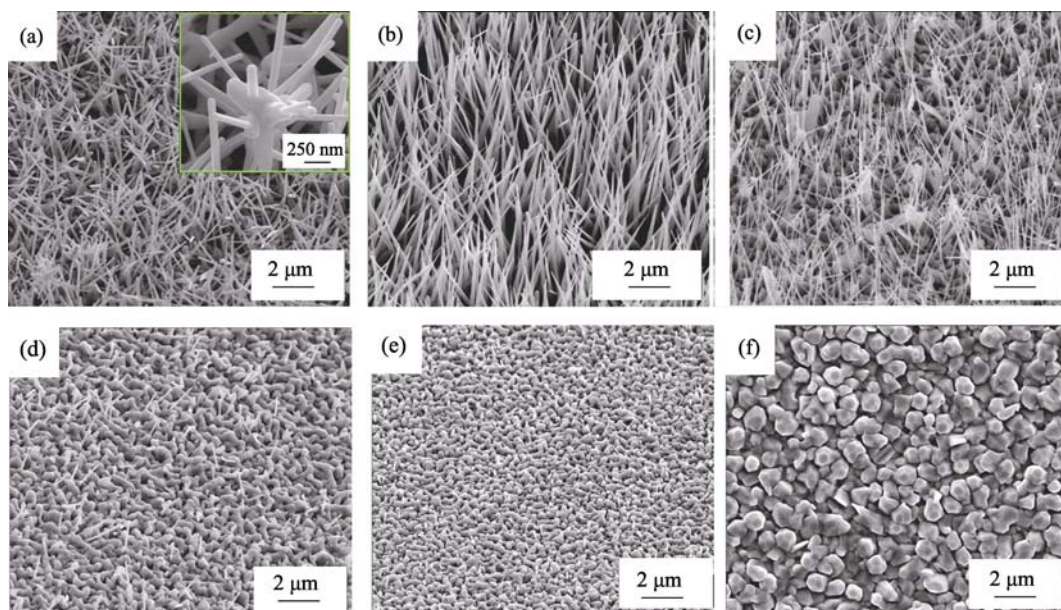


图 3 采用不同厚度金催化剂层, 在 Si 衬底上生长的 ZnO:Na 纳米线的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of ZnO:Na nanowires grown on Si substrates with different thicknesses of Au thin film

growth temperature of 875 °C, growth pressure of 3.33×10^4 Pa

(a) 0 nm; (b) 4.2 nm; (c) 7 nm; (d) 9.8 nm; (e) 12.6 nm; (f) 16.8 nm

性与取向性变差,如图 3(c)所示;金膜厚度继续增加,纳米线逐渐消失,衬底上长出薄膜结构,如图 3(d~f)所示。这可能是由于金膜太厚,彼此相连,不能形成独立的金液滴,从而更容易形成二维薄膜^[23]。可见,金膜厚度控制在 4.2 nm 时,更适合纳米线阵列的生长。

2.3 Na 掺杂对 ZnO 纳米线形貌和光学性能的影响

在前面 HP-PLD 生长参数探索基础上,在最优条件(生长温度 875℃,生长压强 3.33×10^4 Pa,金催化层厚度 4.2 nm)下,分别采用 ZnO:Na_{0.005} 和 ZnO:Na_{0.03} 靶材生长 ZnO:Na 纳米线阵列样品,如图 4 所示。从图 4(a)看出,在此条件下生长的纳米线粗细均匀、生长密度大、取向性良好;当钠含量增大到 3at%时(图 4(b)),纳米线取向性变差,并夹杂着纳米片,这说明 Na 掺入使 ZnO 的晶体结构均一性变差。

图 5(a)是 ZnO 及不同钠含量掺杂 ZnO 纳米线阵列样品的 XRD 图谱。由图可知,所有样品的(002)峰都占主导地位,并且 FWHM 变化不大,均小于 0.165°,这说明所制备的 ZnO:Na 纳米线阵列具有良好的 *c* 轴择优取向,且晶体质量良好。同时,图谱中尚存在微弱的 ZnO(101)和(102)晶面峰。当掺入 Na 元素,(002)的衍射峰会向小角度移动,如图 5(b)所示,这可能是由于 Na 原子取代 Zn 原子的位置,形成的 Na—O 键长(0.210 nm)稍大于 Zn—O 键长(0.193 nm),引起晶格膨胀造成的^[27]。继续增加 Na 的含量时,(002)峰并没有向更低的角度移动,这可能是 Na 掺杂较多时,ZnO 的生长结构得到了调整,使替代位和间隙位引入的应力释放,造成了晶格的收缩^[30]。

图 6 对比了 ZnO 和 ZnO:Na_{0.03} 样品的 XPS 测试结果。相对于 ZnO 纳米线的 XPS 图谱,ZnO:Na_{0.03}

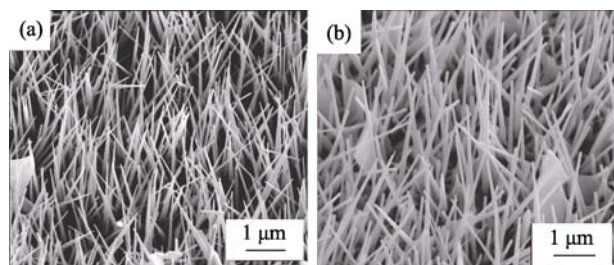


图 4 最优条件下生长的 ZnO:Na 纳米线阵列的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of ZnO:Na nanowire arrays grown under the optimized HP-PLD conditions
Growth temperature of 875℃, growth pressure of 3.33×10^4 Pa, Au thin film's thickness of 4.2 nm
(a) ZnO:Na_{0.005} nanowires array; (b) ZnO:Na_{0.03} nanowires array

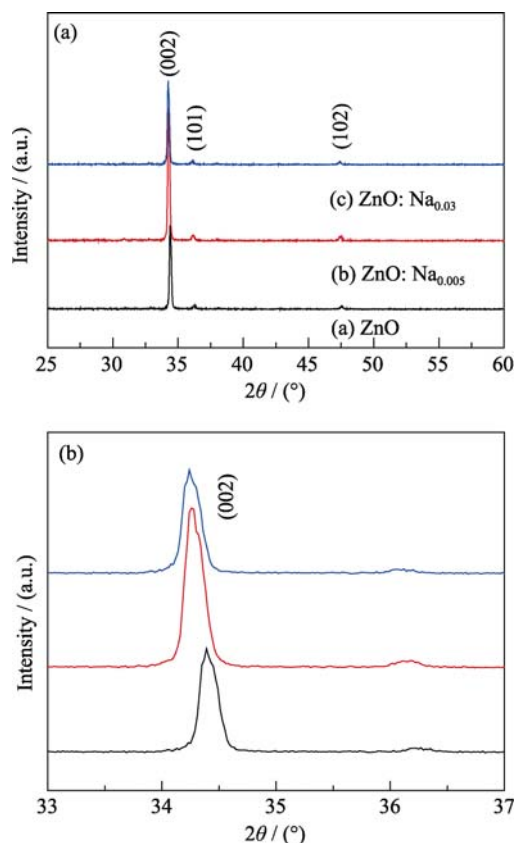


图 5 ZnO 和两组不同 Na 含量掺杂 ZnO:Na 纳米线阵列的 XRD 谱图(a)和局部放大图谱(b)
Fig. 5 XRD patterns (a) and local magnification (b) of XRD patterns of ZnO and ZnO:Na nanowire arrays with different Na contents

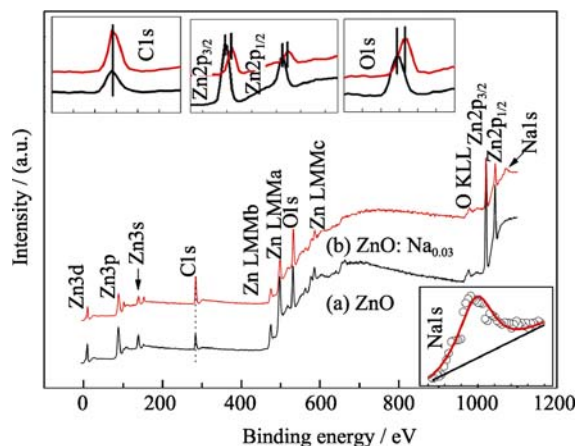


图 6 ZnO 和 ZnO:Na_{0.03} 纳米线的 XPS 全谱图
Fig. 6 X-ray photoelectron survey spectra of ZnO and ZnO:Na_{0.03} nanowires
Insets are C, Zn, O and Na spectra

图谱中出现了明显的 Na1s 峰(如插图所示),这说明 Na 成功地掺入纳米线中。ZnO:Na_{0.03} 纳米线中存在两个峰 1043.9 和 1020.8 eV,分别对应于 Zn2p_{1/2} 和 Zn2p_{3/2},为典型的 Zn—O 键。而 531.5 eV 处的峰对应 Zn—O 中的 O1s。以 C1s 作为基准位置,与纯 ZnO

纳米线样品相比, $\text{ZnO}:\text{Na}_{0.03}$ 样品中的 $\text{Zn}2p_{1/2}$ 、 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 和 $\text{O}1s$ 的峰位都向能量高的方向移动(如插图所示), 这进一步说明 Na 原子进入到 ZnO 的晶格中, 并且对 Zn 和 O 的化学状态产生一定影响^[30]。

为进一步研究钠掺杂对氧化锌光学性质的影响, 对 ZnO 和 ZnO:Na 纳米线进行了光致发光(PL)测试。图 7(a)是 ZnO 和不同 Na 含量 ZnO:Na 纳米线的室温 PL 谱, 测试使用 Xe 灯为激发源, 激发波长为 313 nm。谱图中位于 378 nm 处的峰属于 ZnO 材料的近带边发光峰, 一般认为是自由激子复合引起的。可见光区~504 nm 处的发光峰与晶体中的缺陷有关, 一般认为是有氧空位或锌间隙造成的^[31]。随着 Na 掺杂含量的提高, ZnO:Na 样品的

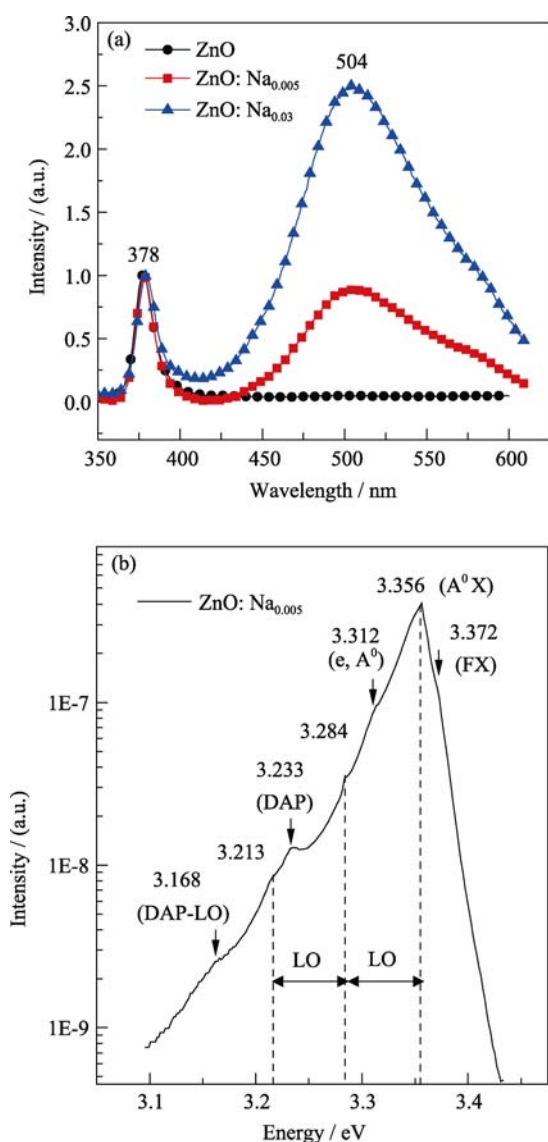


图 7 ZnO 和两组不同 Na 含量掺杂的 ZnO 纳米线样品的室温 PL 谱(a)和 ZnO:Na 掺杂纳米线的低温(15K)PL 谱(b)

Fig. 7 PL spectra of ZnO and ZnO:Na nanowires with different Na concentrations at room temperature (a) and a typical PL spectra of $\text{ZnO}:\text{Na}_{0.005}$ nanowires at 15 K (b)

绿光峰逐渐增强, 甚至强度超过紫外峰, 这说明 Na 进入 ZnO 晶体并引起晶格缺陷的显著增加, 导致绿光缺陷峰增强、紫外发光峰强度降低^[23]。图 7(b)是低温(15 K)下 $\text{ZnO}:\text{Na}_{0.005}$ 掺杂纳米线的光致发光谱, 激发光源为 266 nm 的激光器。谱线中在 3.356、3.312、3.233 eV 处出现发光峰和它们的声子伴线, 这些发光峰在未掺杂氧化锌纳米线中并未观测到, 因此一般认为这些发射峰是由 Na 掺杂引起的^[32]。位于 3.356 eV 处的发射峰占据主导地位, 这通常是中性受主束缚激子(A^0X)出现的能量范围^[33]。位于 3.312 和 3.233 eV 的发射峰通常认为是由于导带自由电子到受主跃迁(e, A^0)和施主受主对(DAP)复合引起的^[34]。

2.4 ZnO:Na 纳米线阵列电学性能表征

图 8(a)是 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 薄膜与金属电极之间的 $I-V$ 测试曲线, 呈线性关系, 表明 Au/Al 电极和 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 薄膜之间形成良好的欧姆接触。图 8(b)是自然坐标和对数坐标下 $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{ZnO}:\text{Na}$ 同质结器件的 $I-V$ 特性曲线, 显示出良好的整流特性, 开启电压在 3.2 V, 与氧化锌的禁带宽度相近。在电压 5 V 时, 反向电流很小, 只有 1.5×10^{-7} A, 而正向电流为 3.1×10^{-5} A,

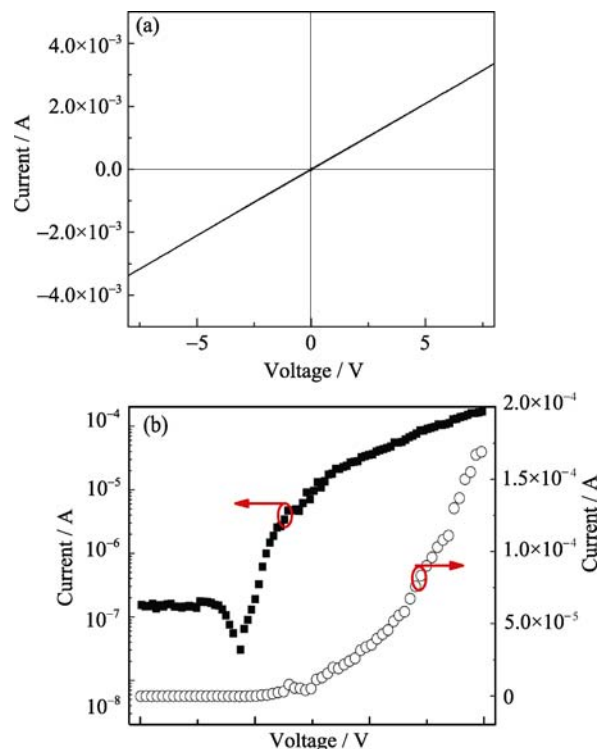


图 8 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 薄膜/ $\text{ZnO}:\text{Na}$ 纳米线同质 pn 结的 $I-V$ 特性曲线
Fig. 8 $I-V$ properties of a $\text{ZnO}:\text{Na}$ nanowires/ $\text{ZnO}:\text{Al}$ film pn junction

(a) $I-V$ curve of the Ohmic contact between Au/Al metal contact and n-type $\text{ZnO}:\text{Al}$ film, (b) $I-V$ curves for a pn homojunction formed by p-type $\text{ZnO}:\text{Na}$ nanowires grown on n-type $\text{ZnO}:\text{Al}$ film plotted in both linear and logarithmic current scale

整流比约为 100。正向偏置时, 电流随着电压的增大而快速增大。因此, ZnO:Al/ZnO:Na 同质结的整流特性, 说明 ZnO:Na 纳米线具有 p 型导电性能。受微加工测试条件限制, 所获得掺杂纳米线的载流子浓度和 Hall 迁移率尚未测出, 受主掺杂氧化锌纳米线 p 型导电的稳定性也需进一步验证。下一步工作需要进一步从氧化锌发光二极管器件角度深入研究, 力争实现具有电致发光性能的 ZnO 同质结。

3 结论

采用 HP-PLD 方法, 在 Si 衬底上制备了直径均匀、密度较大的钠掺杂 p 型氧化锌纳米线阵列。研究表明, 随着生长压强的不断增加, 氧化锌的形貌由二维薄膜转变成一维纳米线, 再转变为零维纳米颗粒。衬底上无催化剂时, 生长的纳米线取向性较差; 当金催化层的厚度为 4.2 nm 时, 得到直径均一、长径比较大的掺杂纳米线阵列。这说明生长压强与金催化剂厚度对 ZnO:Na 纳米线阵列的生长有明显影响。XPS 与 XRD 测试表明, Na 原子成功掺入 ZnO 纳米线晶格。Na 原子的引入增加了纳米线中的深能级缺陷, 因而位于 504 nm 处的可见发光增强; 与此同时, 钠掺杂成功在氧化锌基质中形成了受主能级, 并被一系列低温受主荧光特征峰所证明。通过在 ZnO:Al 薄膜上生长 ZnO:Na 纳米线阵列形成了同质结原型器件, I - V 测试表明该同质结具有典型的 pn 结整流特性, 这进一步证实 ZnO:Na 纳米线具有 p 型导电性能。

参考文献:

- [1] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, **292**(5523): 1897–1899.
- [2] Choi Y S, Kang J W, Hwang D K, *et al.* Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2010, **57**(1): 26–41.
- [3] Zhang S B, Wei S H, Zunger Alex. Intrinsic n-type vs p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B*, 2001, **63**(7): 075205–1–7.
- [4] Chris G, Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 2000, **85**(5): 1012–1015.
- [5] Park C H, Zhang S B, Wei S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective. *Physical Review B*, 2002, **66**(7): 073202–1–3.
- [6] Zhang L Q, Lu B, Lu Y H, *et al.* Non-polar p-type $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.05}\text{Na}_{0.01}\text{O}$ texture: growth mechanism and codoping effect. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(8): 083513–1–6.
- [7] Vinitha B, Manzoor K, Ajimsha R S, *et al.* Synthesis of highly luminescent, bio-compatible ZnO quantum dots doped with Na. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2008, **38**(2): 126–131.
- [8] Liu W, Xiu F X, Sun K, *et al.* Na-doped p-type ZnO microwires. *Journal of America Chemistry Society*, 2010, **132**(8): 2498–2499.
- [9] Lai J J, Lin Y J, Chen Y H. Effects of Na content on the luminescence behavior, conduction type, and crystal structure of Na-doped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(1): 013704–1–4.
- [10] Huang Y, Duan X F, Lieber Charles M. Nanowires for integrated multicolor nanophotonics. *Small*, 2005, **1**(1): 142–147.
- [11] Agarwal R. Heterointerfaces in semiconductor nanowires. *Small*, **4**(11): 1872–1893.
- [12] Li X J, Wang L L, Shang D G, *et al.* Field emission from zinc oxide nanorod bundles grown on silicon nanoporous pillar array. *Applied Surface Science*, 2013, **270**(1): 124–127.
- [13] Alexander W, Arne B, Andreas W, *et al.* Two step deposition method with a high growth rate for ZnO nanowire arrays and its application in photovoltaics. *Thin Solid Films*, 2012, **520**(14): 4637–4641.
- [14] Fang X D, Meng G, Dong W W, *et al.* One step synthesis of vertically aligned ZnO nanowire arrays with tunable length. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(22): 6543–6549.
- [15] Francist. K, Ueda. A, Aga. R, *et al.* Annealing effects on the photoluminescence and morphology of ZnO nanowires. *Physica Status Solidi*, 2006, **3**(10): 3573–3576.
- [16] Cheng H B, Cheng J P, Zhang Y J, *et al.* Large scale fabrication of ZnO micro-and nano-structures by microwavethermal evaporation deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **299**(1): 34–40.
- [17] Urbiet A, Fernández P, Piqueras J. Nanowires and stacks of nanoplates of Mn doped ZnO synthesized by thermal evaporation-deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **132**(3): 1119–1124.
- [18] ZHENG Zhi-Yuan, CHEN Tie-Xin, CAO Liang, *et al.* Structure and optical properties of ZnO nanowire arrays grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 301–304.
- [19] Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 1998, **279**(5348): 208–211.
- [20] Lorenz M, Kaidashev E M, Rahm A, *et al.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x < 0.2$) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(14): 143113–1–3.
- [21] Cao B Q, Matsumoto T, Matsumoto M, *et al.* ZnO nanowalls grown with high-pressure PLD and their applications as field emitters and UV detectors. *The Journal of Physical Chemistry C*,

- 2009, **113(25)**: 10975–10980.
- [22] Cao B Q, Lorenz M, Rahm A. Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition. *Nanotechnology*, 2007, **18(45)**: 455707–1–5.
- [23] ZHANG Peng, WANG Pei-Ji, CAO Bing-Qiang. Growth and photoluminescence of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanorods by high-pressure pulsed laser deposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(11)**: 1205–1210.
- [24] Chu S, Wang G P, Zhou W H, *et al.* Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nature Nanotechnology*, 2011, **6**: 506–510.
- [25] Zhang J Y, Li P J, Sun H, *et al.* Ultraviolet electroluminescence from controlled arsenic-doped ZnO nanowire homojunctions. *Applied Physics Letters*, 2008, **93(2)**: 021116–1–3.
- [26] Mohammad N S. Analysis of the vapor-liquid-solid mechanism for nanowire growth and a model for this mechanism. *Nano Letters*, 2008, **8(5)**: 1532–1538.
- [27] Zhang P, Zhou G D, Gong H B, *et al.* Pressure-induced growth evolution of different ZnO nanostructures by a pulsed laser ablation method. *Advanced Materials*, 2012, **4(3)**: 455–462.
- [28] Cao B Q, Zúñiga-Pérez J, Czekalla C, *et al.* Tuning the lateral density of ZnO nanowire arrays and its application as physical templates for radial nanowire heterostructures. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20(19)**: 3848–3854.
- [29] Yang X P, Lu J G, Zhang H H, *et al.* Preparation and XRD analyses of Na-doped ZnO nanorod arrays based on experiment and theory. *Chemical Physics Letters*, 2012, **528(1)**: 16–20.
- [30] 郑展. Na 掺杂 p 型 ZnO:Na_x 薄膜的制备与性能研究. 浙江: 浙江大学硕士论文, 2011.
- [31] Shan W, Walukiewicz W, Ager III J, *et al.* Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO. *Applied Physics Letters*, 2005, **86(19)**: 191911–1–3.
- [32] Lin S S, Lu J G, Ye Z Z, *et al.* p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes. *Solid State Communications*, 2008, **148(1/2)**: 25–28.
- [33] Tomzig E, Helbig R. Band-edge emission in ZnO. *Journal of Luminescence*. 1976, **14(5/6)**: 403–415.
- [34] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, *et al.* High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2005, **87(15)**: 152101–1–3.