

氧化锌纳米棒微球的水热制备及其气敏性质研究

Hydro-thermal Synthesis and Gas Sensing Properties of Zinc Oxide Nanorods-microspheres

杨洪伟^{1,2}, 王迎春¹, 曹传宝¹, 何永清²

(1 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081;

2 中国人民解放军 96411 部队, 陕西 宝鸡 721006)

YANG Hong-wei^{1,2},

WANG Ying-chun¹, CAO Chuan-bao¹,

HE Yong-qing²(1 School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2 PLA Corps 96411, Baoji 721006, Shaanxi, China)

摘要: 以 Zn 粉为原料, 采用水热法制备了由氧化锌纳米棒自组装而成的氧化锌纳米棒微球和氧化锌亚微米棒, 对氧化锌纳米棒微球进行了镍掺杂, 用 X 射线衍射仪和扫描电镜对产物的结构和微观形貌进行了表征, 探讨了反应机理, 并测试了其气敏性质。研究发现, 氧化锌纳米棒微球具有良好的气敏性质, 对酒精和汽油具有较高的灵敏度, 镍的掺杂明显提高了氧化锌纳米棒微球在酒精和汽油之间的选择性。

关键词: 氧化锌纳米棒微球; 水热法; 镍掺杂; 气敏性质

中图分类号: TB383 ; TP212.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)02-0003-04

Abstract: ZnO nanorods-microspheres organized by zinc oxide nanorods and sub-micrometer rods were prepared in a hydro-thermal method, using zinc powder as the starting material. Their structure and morphology were characterized by XRD and SEM analyses, and their gas sensitivities were measured. The results show that the zinc oxide nanorods-microspheres doped with nickel can enhance their selectivity to ethanol and gasoline.

Key words: ZnO nanorods-microspheres; hydro-thermal synthesis; nickel-doping; gas sensing

工业废气、汽车尾气、家庭使用的液化石油气、天然气等有毒性及可燃性气体不仅严重污染了环境, 同时也危害着人类的健康, 研究气敏传感器对大气进行监控、易燃气体进行报警、有毒气体进行检测就具有十分重要的意义。与常规气敏材料相比, 纳米气敏材料具有不可替代的优势: 一是纳米固体材料具有很大的比表面积, 提供了大量气体通道, 大大提高了灵敏度; 二是工作温度大大降低, 降低了能耗; 三是大大缩小了传感器的尺寸。金属氧化物纳米材料、碳纳米管及二维纳米薄膜等都可以作为敏感材料构成气敏传感器。

金属氧化物纳米材料具有测量范围广、灵敏度高、响应恢复快、寿命长, 尤其是成本低、制作简便的特点, 得到广泛的应用。人们开发了 SnO₂, ZnO, CuO, WO₃ 和 InO₃^[1-5] 等多种纳米气敏材料。近年来, 人们通过气敏材料掺杂贵金属或稀土金属^[6]、表面覆膜处理^[7] 和复合纳米材料的开发^[8] 等方式不断提高气敏材料的灵敏度和选择性, 降低工作温度^[9]。A. Hoel 等制备

出在室温下对 H₂S 就有很好响应的 WO₃ 纳米粒子薄膜, 分别掺杂 Al 和 Au 进一步提高了传感器的灵敏度, 而非纳米结构的 WO₃ 在室温下不能工作^[10]。为了解决氧化性气体和还原性气体(NO_x 和 CO) 同时作用, 所产生的双重响应问题, C. Pijolat 等人在 SnO₂ 薄膜上覆盖了一层铑金属薄膜, 取得了很好的效果^[7]。

一维氧化锌材料的制备一直受到人们广泛关注。Lionel Vayssieres 采用溶剂热法在硅、ITO 玻璃、氧化硅等衬底制备了氧化锌纳米棒阵列^[11], Wang 等通过热蒸发法制备了环状、梳状和带状等纳米氧化锌^[12], Zhang 等通过水热法合成了柱状、刺猬状、雪花状的纳米氧化锌^[13], Liu 等用水热法合成了由氧化锌纳米棒自组装而成的蒲公英状氧化锌纳米棒微球^[14]。一维氧化锌纳米材料具有良好的气敏性质, 它对可燃气体具有较高的灵敏度, 化学性质稳定, 对环境友好。Wen 等制备出在常温下对氨气有很好响应的氧化锌纳米带阵列, 大大降低了传感器的工作温度^[15]。

与其他方法相比, 水热法制备纳米材料具有一定的优势^[16]。水热法所得纳米粉体具有纯度高、粒径小、粒度分布窄、团聚程度轻、晶粒发育良好等优点, 而且反应条件温和, 不引入其它杂质。最近, Xu 等^[17]用水热法制备氧化锌纳米棒用作乙醇传感器, 对 100×10^{-6} 的乙醇灵敏度达到 13.0, 较其以前的研究成果有了明显提高^[18], Wang 等^[19]用水热法制备出 150nm 的花状纳米氧化锌作为气敏材料, 对 100×10^{-6} 的乙醇气体的灵敏度达到 14.6。本研究用水热法制备不同形貌的氧化锌材料, 进行镍的掺杂并表征产物; 研究了材料对甲醇、乙醇、汽油、正己烷、丙酮和苯等气体的气敏性质, 分析了产物形貌和镍掺杂对氧化锌气敏性质的影响。本研究发现, 由氧化锌纳米棒自组装而成的氧化锌纳米棒微球的气敏性质有了明显提高, 其中对 100×10^{-6} 的乙醇气体的灵敏度超过了 22.0, 要高于文献[17, 19]报导的值, 而掺杂镍的氧化锌纳米棒微球明显提高了对乙醇、甲醇等气体的灵敏度, 降低了对汽油的灵敏度。

1 实验

1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 北京益利精细化学品有限公司); 锌粉(质量分数 99.85%, 北京矿冶研究总院); 镍-锌合金粉(镍质量分数 7%, 北京延庆合金厂); NaOH (分析纯, 北京化学试剂厂); 乙醇(分析纯, 北京化学试剂厂); 97# 汽油(市售); 苯(分析纯, 北京化学试剂厂); 丙酮(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 正己烷(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 蒸馏水(自制)。

天津市华北实验仪器有限公司 SR2-5-12 型马弗炉; 上海司乐仪器有限公司 81-2 型恒温磁力搅拌器; 宋林玛瑙研钵; 上海市实验仪器总厂 202-1 型干燥箱; 高压反应釜(自制)。

1.2 三种气敏材料的制备

由 Zn 粉和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 制备 ZnO 纳米棒微球: 方法与文献[14]类似, 适量 Zn 粉分散到 25mL 蒸馏水中, 加入到由 0.75g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.0g NaOH 和 5mL 蒸馏水配成的溶液中, 放入高压反应釜中, 175℃ 下恒温 24h, 自然冷却到室温, 离心分离, 用无水乙醇和蒸馏水洗涤各洗涤三次, 在真空干燥箱中 60℃ 干燥 6h, 得到 ZnO(a)。

由 Zn 粉制备 ZnO 亚微米棒: 0.65g Zn 粉分散到 25mL 蒸馏水中, 加入到由 1.0g NaOH 和 5mL 蒸馏水配成的溶液中, 放入高压反应釜中, 175℃ 下恒温 2h,

其余步骤同上, 得到 ZnO(b)。

掺杂的 ZnO 微球的制备: 适量镍-锌合金粉末分散到 25mL 蒸馏水中, 其余步骤与 ZnO(a) 制备方法相同, 得到 ZnO(c)。

1.3 氧化锌材料表征和气敏性质测试

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-3500) 直接观察产物的形貌并估计粒径; 用 X 射线粉末衍射仪(X'Pert XRD MPD, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, 0.15418nm) 测定材料的晶体结构。

取少量水热产物置于玛瑙研钵中, 加入适量的黏合剂, 充分研磨均匀至糊状, 涂敷到陶瓷管表面, 450℃ 热处理 1h, 制备成烧结型旁热式气敏元件, 300℃ 老化 240h。气敏性能测试在 HW-30A 型汉威气敏元件测试系统(河南汉威电子有限公司) 上完成, 该系统采用静态配气法。测量电压设定为 5V。在还原性气氛中, 气敏元件的灵敏度定义为 $S = R_a / R_g$, R_g , R_a 分别为元件在被测气体和空气中的电阻值, 反之, 在氧化性气氛中气敏元件灵敏度定义为 $S = R_g / R_a$ 。

2 结果与讨论

图 1 为三种制备条件下所得材料的 XRD 图谱, 与标准图谱对照可知, a, b 样品均为纯的六方晶系纤锌矿结构。ZnO 峰较尖锐且峰较窄, 说明结晶情况好。通过 EDS 检测证实镍的确存在于 ZnO(c) 中, 镍的质量分数约为 7%。从 c 图谱和元素镍形成晶体的扫描图像分析, 元素镍最可能以氧化镍的形式存在。

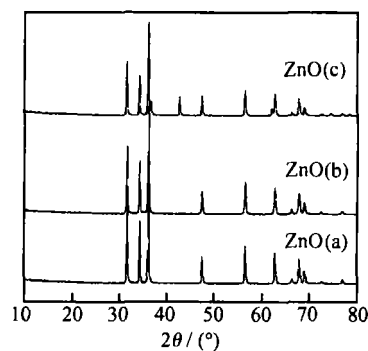


图 1 材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of ZnO(a), ZnO(b), ZnO(c)

图 2 为样品的 SEM 图, 可以看出 ZnO(a) 和 ZnO(c) 是由直径为 100~200nm、长度约为 2μm 的 ZnO 纳米棒自组装而形成的蒲公英状微球, 微球半径约为 2.5μm, ZnO(a) 表面有大量的气孔; ZnO(b) 为 ZnO 的亚微米棒, 直径约为 0.4μm, 平均长度约为 2μm, 亚微米棒之间孔隙较少, 容易团聚。

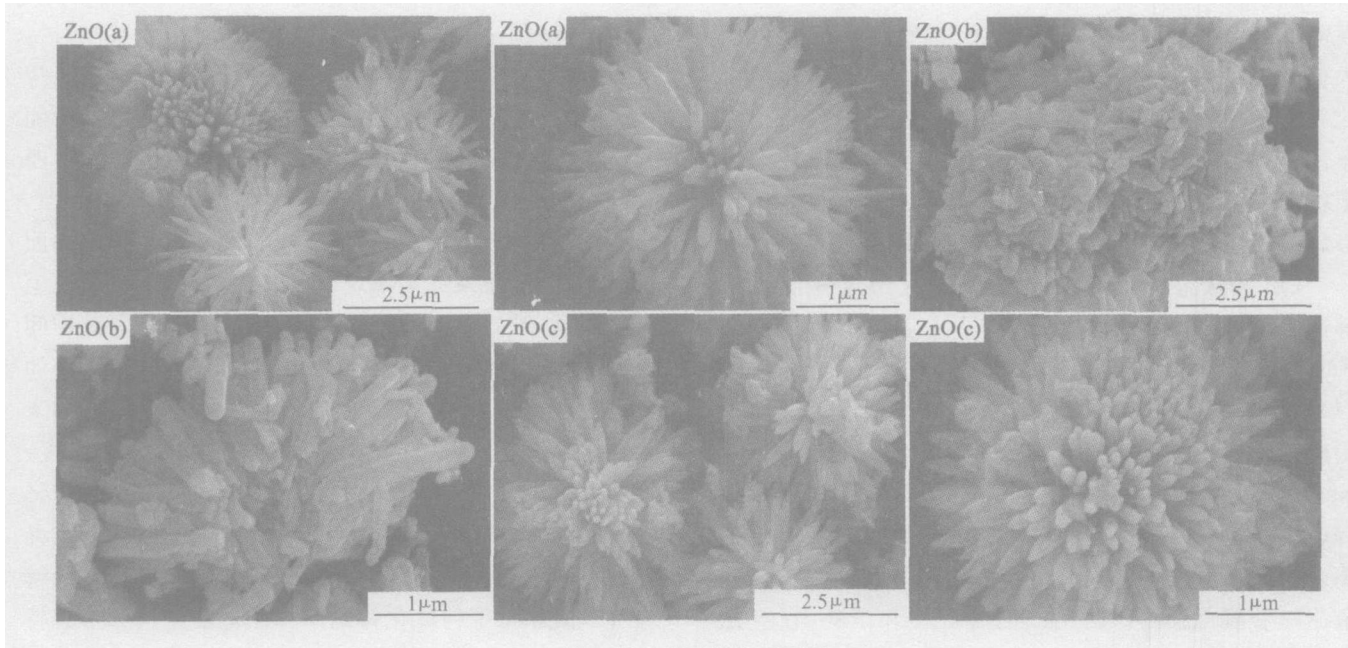


图 2 三种气敏材料的 SEM 图

Fig 2 SEM images of ZnO(a) , ZnO(b) and ZnO(c)

2.1 材料的气敏性能分析

为了分析形貌和镍掺杂对氧化锌气敏性质的影响,测试了三种材料对乙醇、汽油、甲醇、丙酮、苯等几种物质的气敏性,测试气体浓度都是 100×10^{-6} , 见图 3。除正己烷外, ZnO(a) 和 ZnO(c) 对几种气体的灵敏度均高于 ZnO(b) , 也高于文献报导的一维和零维纳米氧化锌的灵敏度^[17, 19, 20]; 而 ZnO(b) 对汽油和酒精气体的灵敏度高于文献[21] 报导亚微米棒灵敏度。

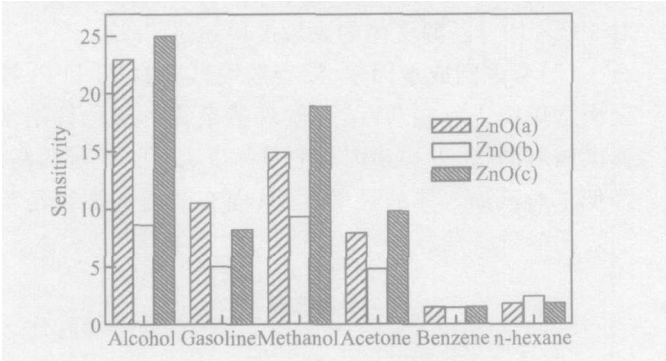


图 3 三种材料对不同气体的灵敏度比较(浓度为 100×10^{-6})

Fig 3 Sensitivities comparison of three materials

ZnO(c) 是掺杂了镍的氧化锌纳米棒微球, 镍的加入明显提高了对乙醇、甲醇和丙酮的灵敏度, 降低了对汽油、苯和正己烷的灵敏度。对浓度为 100×10^{-6} 的乙醇气体, ZnO(c) 的灵敏度为 25. 2, ZnO(a) 为 22. 9, 而 ZnO(b) 灵敏度仅为 8. 6; 对于相同浓度的甲醇气体, ZnO(c) 的灵敏度为 18. 9, ZnO(a) 为 14. 9, ZnO(b) 灵敏度为 9. 3; 三种气敏材料制备的元件对丙酮气体的灵敏度也有相似结果, ZnO(c) 的灵敏度为 9. 8, ZnO

(a) 为 7. 9, ZnO(b) 灵敏度为 4. 8。镍掺杂却降低了氧化锌气敏材料对汽油、正己烷和苯的灵敏度, 对浓度为 100×10^{-6} 的汽油气体, ZnO(c) 的灵敏度为 8. 2, ZnO(a) 为 10. 5, 而 ZnO(b) 灵敏度仅为 4. 8; 对于相同浓度的苯气体和正己烷气体, 也有相似结果。

图 4 为乙醇气体的响应-恢复曲线图, 可以清楚地看出三种材料在灵敏度、响应时间和恢复时间的差别。定义响应时间 T_{res} 为元件接触气体后负载电阻 R_L 上的电压由 U_0 变化到 $U_0 - 90\% (U_0 - U_x)$ 所需时间; 同理, 定义恢复时间 T_{rev} 为元件脱离被测气体后负载电阻 R_L 上的电压由 U_x 变化到 $U_0 - 10\% (U_0 - U_x)$ 所需时间。经计算得知, 用 ZnO(a) 对酒精的响应时间为

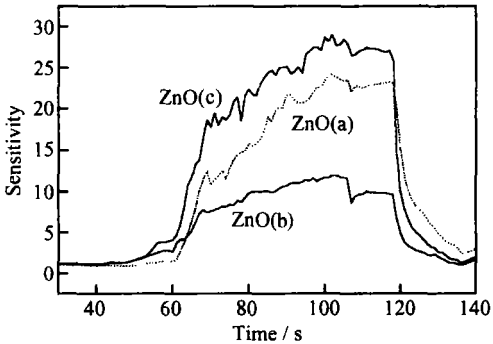


图 4 三种气敏元件的恢复-响应曲线

Fig. 4 Response and recovery relation of three gas-sensors

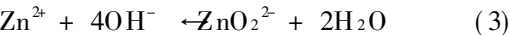
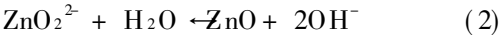
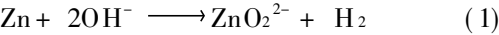
33s, 恢复时间为 18s; ZnO(c) 对酒精的响应时间为 25s, 恢复时间为 14s; 而 ZnO(b) 的响应时间为 21s, 恢复时间为 19s。

由于掺杂镍后的氧化锌纳米棒微球对汽油的灵敏

度降低到 8. 2, 而对酒精的灵敏度升高到 25. 2, 这就大大提高了酒精和汽油之间的选择性。因此, 掺镍的氧化锌纳米棒微球可望作为酒敏元件, 用于司机酗酒和车用燃料酒精汽油的检测, 可以减少汽油存在带来的干扰。

2.2 氧化锌纳米棒微球形成反应机理分析

Liu 等认为, 锌粉表面容易被氧化形成一层氧化锌薄膜, 薄膜两侧的锌原子浓度保持着平衡。由于 NaOH 的加入, 使薄膜外侧的锌大量消耗(反应式(1)), 使薄膜内外侧的锌原子浓度产生较大的浓度差, 因此薄膜内侧锌金属核上的锌原子向外迁移, 不断与 NaOH 反应, 生成 ZnO_2^{2-} , ZnO_2^{2-} 又水解生成氧化锌(反应式(2))并沉积到该膜上, 并外延生长成为纳米棒。由于反应式(1)放出了氢气, 是不可逆反应, 因而最终随着氧化膜内锌的不断向外迁移和消耗, 在氧化锌膜表面形成了由一维纳米棒自组装而成的氧化锌纳米棒微球^[14]。



在氧化锌纳米棒微球 ZnO(a) 的形成过程中, 锌粉表面的氧化锌膜作用至关重要。硝酸锌的引入正是为了保护氧化锌膜不受 NaOH 的腐蚀破坏(反应式(3)), 反应产生的高浓度 ZnO_2^{2-} 保证了反应式(2)的平衡不向左移动。而在氧化锌亚微米棒 ZnO(b) 的制备过程中, 由于没有加入硝酸锌, 使得锌粉表面的氧化膜被破坏, ZnO_2^{2-} 水解产生的氧化锌失去了外延生长的基础, 只能自发成核结晶, 形成了较粗的氧化锌亚微米棒。ZnO(c) 形成条件与 ZnO(a) 相似。

2.3 材料的气敏机理研究

氧化锌是表面电阻控制型气敏材料, 即利用表面电阻的变化检测各种气体。氧化锌是含有过量正离子的非计量化合物, 其化学式为 $Zn_{1+x}O$ 。过量的锌离子出现在晶体的间隙处, 为保持晶体的电中性, 间隙锌离子拉住一个电子在其附近形成 eZn^+ , 这个电子较易脱离锌离子, 成为准自由电子, 正是由于准自由电子的存在, 使 ZnO 具有 n 型半导体的特征, 当 ZnO 暴露于空气中时会吸附空气中的 O_2 , 在一定的温度下, O_2 发生化学吸附从 ZnO 中夺取电子形成吸附态的 O_2^{2-} , O^{2-} , O^- 等, 从而使 n 型半导体电阻上升, 当还原性气体作为被检测气体与气敏器件表面接触时, 这些气体与氧进行反应。因此, 氧原子捕获的电子重新回到半导体中去, 结果使半导体中的电子浓度增加, 表面电阻下降。

ZnO(a) 是由氧化锌纳米棒组成的氧化锌纳米棒

微球, 不仅保持了很大的比表面积, 而且由于其本身特殊的结构, 使其表面疏松, 不易团聚, 微球内部也保持了大量的气体通道, 提高了比表面积, 增强了吸附能力, 从而使得灵敏度有很大提高。ZnO(b) 由氧化锌亚微米棒组成, 比表面积较小, 容易团聚, 降低了透气性, 导致对各种气体灵敏度的下降。当酒精在氧化锌表面发生反应时, 如果氧化锌表面是碱性, 则脱氢氧化生成乙醛; 如果氧化锌表面是酸性, 则脱水成为乙烯中间产物, 而氧化锌对乙醛的灵敏度要比乙烯中间产物的灵敏度高^[22]。由于 NiO 的掺杂可以提高氧化锌纳米棒微球表面碱性, 这就有利于提高酒精的气体灵敏度。当氧化锌纳米棒微球中镍掺杂量达到质量分数 7% 时, 就明显地提高了氧化锌纳米棒微球表面的碱性, 稀土金属又有比较强的催化活性, 因此掺杂镍的氧化锌纳米棒微球持了纯氧化锌纳米棒微球的结构和形貌特点, 又提高了表面的碱性, 增强了反应活性, 对乙醇气体的灵敏度就比未掺杂镍的氧化锌纳米棒微球有明显地提高。

3 结论

(1) 通过简单的水热法一步制备了氧化锌亚微米棒、氧化锌纳米棒自组装的氧化锌纳米棒微球和掺杂了金属镍的氧化锌纳米棒微球。通过对不同气体的气敏性检测, 发现氧化锌纳米棒自组装成的微球对几种可燃性气体的灵敏度都要明显高于氧化锌亚微米棒, 对 100×10^{-6} 乙醇气体的灵敏度值超过了 22。

(2) 考虑到成本因素, 没有选用昂贵的 Pd 和 Pt 掺杂而选用镍进行掺杂, 结果发现掺杂镍的氧化锌纳米棒微球对酒精、甲醇和丙酮的灵敏度有了进一步提高, 降低了对汽油气体的灵敏度, 从而有效提高酒精与汽油之间的选择性。

参考文献

[1] LIU Y, KOEP ERIK, LIU M L. A highly sensitive and fast-responding SnO_2 sensor fabricated by combustion chemical vapor deposition [J]. Chem Mater, 2005, 17: 3997- 4000.

[2] 牛新书, 杜卫平, 杜卫民, 等. 微乳液法制备 ZnO 纳米粉体及其气敏性能研究[J]. 电子元件与材料, 2003, 22(8): 12- 14.

[3] 侯振雨, 谷永庆, 徐甲强, 等. 纳米 CuO 材料的甲醛气敏性研究[J]. 郑州轻工业学院学报, 2005, 20(2): 42- 43.

[4] 魏少红, 行春丽, 牛新书, 等. 溶胶-凝胶法纳米 WO_3 材料的合成、表征及气敏性能[J]. 功能材料, 2005, 36(9): 1401- 1403.

[5] 牛新书, 仲皓想. In_2O_3 纳米粉体的制备及其气敏性能研究[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(11): 10- 15.

[6] 李健, 白素杰, 通拉嘎. 稀土 Nd 掺杂纳米 ZnO 薄膜气敏特性

由于用最小二乘原理所求的拟合函数(14)的拟合值与实际值相比较的相对误差均小于 7%,表明用这个方法所求的应力-应变拟合关系式能够满足工程的需要。

4 结论

(1) 增加实验点的个数, 上述实例中, 采用的实验点个数是 8 个, 可以根据精度的要求, 增加实验点个数至 15 个或更多, 这样可以提高拟合函数的精度。

(2) 在(6)式中, 用了 $e^{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_p)E}{a}}$ 的麦克劳林展式的前三项来近似代替 $e^{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_p)E}{a}}$, 通过增加所取麦克劳林展式前面的项数的方法即可提高用麦克劳林展式近似代替 $e^{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_p)E}{a}}$ 的精度, 从而提高拟合函数的精度。需要指出的是, 在表 2 中各点的拟合值均大于实际值, 这说明在实际中采用拟合值(即由拟合函数(14)式计算的值)是偏于危险的, 在实际使用时必须得考虑到这一点。

参考文献

[1] 张于贤, 王红, 陈德淑. 关于计算最佳弹塑性界面半径的探讨[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(6): 30-40.
[2] 许德明, 吉桂英. 焊接压力容器残余应力分析[J]. 湘潭矿业学院学报, 1997, 12(2): 54-60.
[3] 杜秀菊, 刘继承, 沈桂英. 自增强管残余应力在交变内压作用下松弛规律的实验研究[J]. 油气田地面工程, 2001, 20(1): 47-48.
[4] 刘小宁. 超高压容器常用钢材包辛格系数的探讨[J]. 化工设计通讯, 2003, 29(4): 39-43.
[5] 王浩, 范广涵, 廖常俊, 等. 应用最小二乘法完善质量流量计的工作曲线[J]. 仪器仪表学报, 2004, 25(6): 770-772.

基金项目: 中国核动力院研究项目(W200220); 桂林电子工业学院资助项目(Z200416)

收稿日期: 2006-01-04; 修订日期: 2006-04-25

作者简介: 张于贤(1968-), 男, 博士后, 副教授, 主要从事机械设计及理论、射流理论及应用、高压容器和工业工程等方面的研究. 联系地址: 广西桂林电子工业学院管理系工业工程教研室(541004)。

(上接第 6 页)

[J]. 传感器技术, 2004, 23(5): 9-14.
[7] PIJOLAT C, VIRCELLE P, TOURNIER G, et al. Application of membranes and filtering films for gas sensors improvements[J]. Thin Solid Film, 2005, 490, 7-16.
[8] 杨留方, 方静华. 铁酸镍锌纳米复合材料的制备及气敏特性研究[J]. 测控技术, 2004, 23(4): 14-20.
[9] ISOLD S, NICOLAE B, MICHAEL B, et al. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance[J]. Sensors and Actuators B, 2001, 73(1): 1-26.
[10] HOEL A, REYES L F, HESZLER P. Nanomaterials for environmental applications: novel WO₃-based gas sensors made by advanced gas deposition[J]. Current Applied Physics, 2004, 4: 547-553.
[11] LIONEL V. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions[J]. Adv Mater, 2003, 15(5): 464-466.
[12] WANG Zhong-lin. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications[J]. J Phys Condens Matter, 2004, (16): 829-858.
[13] ZHANG J, LING D S, YIN J L, et al. Control of ZnO morphology via a simple solution route[J]. Chem Mater, 2002, 14: 4172-4177.
[14] LIU Bin, ZENG Hua-chun. Fabrication of ZnO "Dandelions" via a modified kirkendall process[J]. J Am Chem Soc, 2004, 26: 16744-16746.

[15] WEN Xiao-gang, FANG Yue-ping, FANG Q, et al. ZnO nanobelt arrays grown directly from and on zinc substrates synthesis, characterization, and application[J]. J Phy Chem B, 2005, 109: 15303-15308.
[16] 仲维卓, 华素坤. 纳米材料及其水热法制备[J]. 上海化工, 1998, 23(11): 25.
[17] XU Jia-qiang, CHEN Yue-ping, CHEN Dao-yong, et al. Hydrothermal synthesis and gas sensing characters of ZnO nanorods[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 113: 526-531.
[18] 徐甲强, 王焕新, 张建荣, 等. 微波水解法制备纳米 ZnO 及其气敏特性研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1441-1445.
[19] FENG P, WANG Q, WANG T H. Contact-controlled sensing properties of flowerlike ZnO nanostructures[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87: 213111-1-213111-3.
[20] RAO B B. Zinc oxide ceramic semiconductor gas sensor for ethanol vapour[J]. Mater Chem Phys, 2000, 64(1): 62-65.
[21] 徐甲强, 纪朋, 李志伟. 水热法合成氧化锌亚微米棒及气敏性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报, 2005, 20(3): 1-3.
[22] 胡平, 徐甲强. 氧化物掺杂对氧化锡酒敏性能的影响[J]. 郑州轻工业学院学报, 1998, 13(2): 52-56.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20471007)

收稿日期: 2006-03-05; 修订日期: 2006-07-10

作者简介: 杨洪伟(1975-), 男, 工程师, 硕士研究生, 从事低维信息功能材料研究. 联系地址: 陕西省宝鸡市 96411 部队 26 分队(721006)。