

零维、一维和二维 ZnO 纳米材料的应用研究进展

Application Research and Progress of 0D,
1D and 2D ZnO Nanomaterials

杨 丰¹, 王 飞¹, 贾若飞¹, 杨丽丽¹, 杨 慧^{1,2,3}, 李 岚^{1,2,3}

(1 天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300384;

2 天津市光电显示材料与器件重点实验室, 天津 300384;

3 显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津 300384)

YANG Feng¹, WANG Fei¹, JIA Ruo-fei¹, YANG Li-li¹,

YANG Hui^{1,2,3}, LI Lan^{1,2,3}

(1 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2 Tianjin Key Laboratory for Optoelectronic Materials and Devices, Tianjin 300384, China; 3 Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices (Ministry of Education), Tianjin 300384, China)

摘要: 氧化锌宽禁带半导体不仅具有优异光电性质,而且包含丰富的零维、一维和二维纳米结构。本文主要从零维、一维和二维氧化锌纳米结构的角度出发,分别论述其在光催化器件、气体探测器、太阳能电池、光探测器、发光二极管、激光器、压电转换器件和阻变存储器应用领域的应用研究进展,并横向对照 3 种维度氧化锌纳米材料在不同器件领域的应用情况,分析总结不同维度各自物理特性优势发挥的应用器件,最后对氧化锌纳米材料应用面临的难实现 p 型掺杂等问题进行了展望。

关键词: 氧化锌; 纳米材料; 光电器件; 器件应用

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000868

中图分类号: TQ132; TN303 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)10-0020-10

Abstract: ZnO as a wide band gap semiconductor not only has excellent optoelectronic properties, but also contains rich 0D, 1D and 2D nanostructures. Based on the 0D, 1D and 2D ZnO nanomaterials, the research progress of main optoelectronic device application, including photocatalysis, gas detectors, solar cells, photodetectors, light emitting diodes, lasers, piezoelectric devices and resistive random access memory was narrated synthetically in this paper. The differences of three dimensions in optoelectronic application of ZnO nanomaterial were laterally comparatively analyzed, and the advantages of different dimensions in the optoelectronic devices were summarized, finally, the problems in the application of zinc oxide nanomaterials were also prospected, such as the difficulty to achieve p-type doping.

Key words: ZnO; nanomaterial; optoelectronic device; device application

氧化锌(Zinc Oxide, ZnO)是 II-VI 族宽禁带半导体材料,其禁带宽度为 3.37eV,激子结合能为 60meV,具有高透明性、抗辐射稳定性、室温强紫外激发、环境友好和低成本等性质,同时 ZnO 还拥有丰富多彩的零维、一维和二维纳米结构。因此, ZnO 在光学、光电子学、传感器、能源以及自旋电子学等领域有着广泛的应用。

零维 ZnO 纳米材料(量子点,纳米晶)是一种三维

限制体系,其量子限域效应更加明显,禁带宽度高达 4.5eV^[1],从而有利于制备短波长的光电子器件。ZnO 量子点粒径减小,能隙则增大,使得光生电子-空穴氧化能力提高。粒径小,光生载流子则易于从颗粒内部扩散到表面,扩散时间减少,电子-空穴湮灭概率下降,从而提高光催化活性。一维 ZnO 纳米材料(纳米线,纳米棒)具有高的比表面积和长径比、高的机械强度、高的导热性等特性。高的长径比使 ZnO 纳米线

在微作用力下弯曲而产生电势差,应用于纳米发电机可获得较高输出电压。比表面积大,ZnO 纳米线表面悬键和氧缺陷增多,表面活性高,对光和气氛敏感,十分适合制备气体和光电探测器^[2]。ZnO 纳米线中光生载流子沿着轴向迁移,能有效降低电子-空穴的复合概率,且表面缺陷可捕获光生载流子,极大地促进了光催化效果。ZnO 纳米线端面为六方形,光在传播过程中会发生多次全反射形成一种谐振腔,使其成为制备激光器的优质材料。由于 ZnO 纳米线层沿垂直方向形成可扩展细丝,这一独特几何形状导致了 ZnO 纳米线层窄分散优异的开/关比非易失性的行为^[3]。二维 ZnO 薄膜沿[0001]方向取向外延生长,存在压电极化效应,可应用于纳米发电机。同时 ZnO 薄膜 *c* 轴择优取向,具有高的声电转换效率,易于制备高频表面声波(surface acoustic wave, SAW)器件。

本文论述了零维、一维以及二维 ZnO 纳米材料在光催化器件、气体探测器、光探测器、发光二极管(Light-Emitting Diode, LED)、激光器、太阳能电池、压电转换器件、阻变存储器(Resistive Random Access Memory, RRAM)应用领域的研究进展。

1 基于 ZnO 纳米材料的光催化器件

光催化主要应用于处理、净化水和空气污染等方面,ZnO 纳米材料具有高活性、环境友好以及低成本等特点,在催化分解某些有机染料方面有时比二氧化钛(TiO₂)更具优势。但 ZnO 材料的禁带宽度较大,在光催化过程中只能利用近紫外区域辐射,这限制了 ZnO 纳米材料在光催化领域的应用。不同的形态、结

构以及内部缺陷和空位会对 ZnO 的光催化效率产生显著影响^[4]。

零维 ZnO 纳米颗粒因分散在水中容易发生团聚而影响催化性能,一维 ZnO 纳米棒由于其形貌难以控制使得光催化性能偏低,因而二维 ZnO 纳米薄膜的光催化性能最先得研究人员关注。埃及中央冶金研究和开发研究所 Fouad 等^[5]研究了多晶 ZnO 薄膜在不同 pH 值溶液中的光催化性能,结果表明,在 pH 为 2~10 范围内,当 pH 值为 2 时,ZnO 薄膜对偶氮染料活性黑(RB5)的光催化效率最佳,高达 99.6%。2007 年法国分析化学和电化学实验室 Pauporte 等^[6]以曙红-Y 染料为结构导向剂,通过电化学沉积法制备介孔结构 ZnO 薄膜,实验发现,沉积时间为 15min、曙红染料浓度为 40 μmol · L⁻¹ 时,薄膜介孔率达到最大,为 60%,且薄膜厚度为 2.9 μm 时,ZnO 薄膜对甲基蓝和刚果红染料的光催化效率最高。

为了解决 ZnO 纳米颗粒的团聚问题,清华大学朱永法团队^[7]制备了石墨烯杂化 ZnO 纳米颗粒。通过 ZnO 纳米颗粒表面覆盖适量的氧化石墨烯(graphene oxide, GO),还原处理形成 ZnO/GO 复合结构。图 1 为在 TEM 下观察到的 ZnO/GO 杂化结构。发现光催化效率得到有效提高,其原因主要在于加入石墨烯后光生电子迁移率增大,从而能有效抑制光生电子与空穴的复合,同时极性表面有利于 -OH 吸附,也有利于增强光催化效率。2009 年,牛津大学 Tsang 等^[8]研究发现,纳米晶形状比晶粒大小对光催化效率的影响更为显著,通过形状控制可得到更多极性表面,极性表面所带的正电荷有利于 -OH 的吸附,加快 ·OH 的形成速率,从而提高光催化效率。

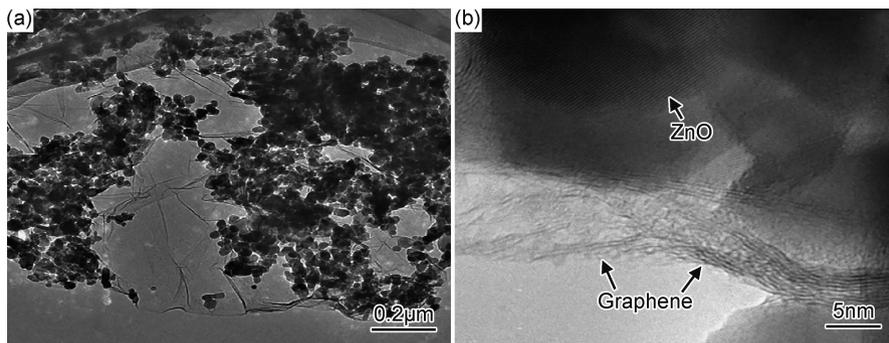


图 1 氧化锌/石墨烯复合结构 TEM(a)和 HRTEM 图(b)^[7]

Fig. 1 TEM image(a) and HRTEM image(b) of ZnO/graphene composite^[7]

一维 ZnO 纳米棒的高长径比使光生载流子沿着轴向迁移,增加电子离域作用,有效降低电子-空穴的复合概率;其表面缺陷也能够捕获光生载流子,这对光催化具有促进作用,且比表面积大的纳米棒具有更高

密度的表面缺陷,使其表现出比球形纳米颗粒和二维薄膜更高的光催化效率。韩国浦项工科大学 Yi 团队^[9]对比了 ZnO 二维薄膜和一维针状纳米阵列的光催化性能,研究发现,ZnO 针状纳米阵列具有更高的

光催化效率。2010年,亚洲理工学院 Baruah 等^[10]成功将 ZnO 纳米棒与纤维素混合,制成具有光催化功能的纸张。此纸张在 $963\text{W}/\text{m}^2$ 的可见光下照射 120min,对甲基蓝的分解率达到 93%、甲基橙的分解率达到 35%,且纸张可重复利用,还可以避免普通颗粒催化剂从分散液体中移除困难的问题。

2 基于 ZnO 纳米材料的气体探测器

固态气体探测器在环境监测、化学工艺控制以及家庭安全等方面有着重要的应用。ZnO 电子迁移率高、化学及热稳定性良好,是最早被应用于气体探测的材料之一,但 ZnO 基气体探测器工作温度较高,且气体选择性较差,因此 ZnO 基气体探测器的研究主要集中在降低其工作温度、提高对特定气体的选择性方面。

二维 ZnO 薄膜基气体探测器较早被关注,但 n 型 ZnO 薄膜的气体选择性较差限制了其发展,通过掺杂 Sn, Fe, Cu, Al 等可以有效地提高器件的气敏特性。Shishiyanu 等^[11]制备了掺 Sn 的 ZnO 薄膜,对 NO_2 具有很好的选择性,最低检测限约为 1.5×10^{-6} 。山东大学 Jing 等^[12]研究了介孔 ZnO 纳米片的气敏特性,发现对氯苯和乙醇具有很好的选择性。工作温度分别为 200°C 和 380°C 时,在浓度为 1×10^{-4} 的氯苯中响应和恢复时间分别为 103s 和 22s,在浓度为 1×10^{-4} 的乙醇中响应和恢复时间分别为 32s 和 17s。

印度化学科技研究所 Manorama 等^[13]制备了 ZnO 纳米颗粒基气体探测器,在 250°C 时对液化石油气 (liquefied petroleum gas, LPG) 和乙醇都有很好的

选择性。当 LPG 和乙醇浓度为 2×10^{-4} 时,掺 Pd 的 ZnO 纳米颗粒具有更低的工作温度,其下降到 170°C ,对乙醇和 LPG 的响应时间分别为 150s 和 300s。印度国家物理实验室 Pasricha 团队^[14]用 ZnO 纳米颗粒对氧化石墨烯层间进行修饰,获得 ZnO-GO 复合材料基气体探测器,其最低检测限约为 1×10^{-6} ,且在室温下对 CO, NH_3 , NO 均具有很好的选择性。CO 浓度为 2.2×10^{-5} 时,响应和恢复时间分别为 300s 和 120s, NH_3 浓度为 1×10^{-6} 时,响应和恢复时间分别为 360s 和 120s。

一维 ZnO 纳米材料,由于比表面积大、长径比高且载流子输运快,比二维薄膜和零维纳米颗粒具有更高的气体探测灵敏度、更好的选择性和更低的检测限。韩国汉阳大学 Park 等^[15]制备了 ZnO 纳米棒阵列-石墨烯复合垂直结构气体探测器,其复合结构 SEM 图如图 2 所示。这种垂直结构具有柔性和高透明性,而且能够提高探测器的灵敏度, 300°C 下对乙醇的最低检测限为 $(9 \sim 10) \times 10^{-6}$,在浓度为 $(1 \sim 4) \times 10^{-5}$ 时,乙醇浓度与灵敏度呈正向线性关系。华中科技大学 Zeng 等^[16]通过溶液法合成 (0001) 面暴露的 ZnO 纳米棒阵列,其探测器在工作温度为 370°C 下,对乙醇的响应与恢复时间均约为 10s,最低检测限为 1×10^{-6} 。研究还发现,ZnO 纳米棒暴露的晶面类型比直径对气敏性质的影响更大,这主要是因为 (0001) 面比其他晶面 $\{10\bar{1}0\}$ 具有更多的氧空位,氧空位对氧分子的吸附与分离有促进作用。电子被氧空位捕获形成电子消耗层使得电阻升高,当器件处于还原性气体中时,还原性气体被纳米棒表面吸附氧 (O^{2-} , O^- 等) 所氧化释放电子而增加电导率,因而可提高器件的灵敏度。

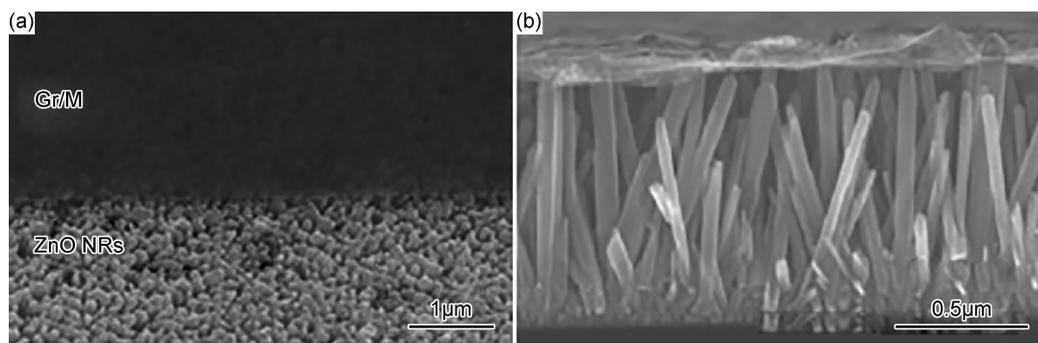


图 2 ZnO 纳米棒-氧化石墨烯/金属复合结构 SEM 图^[15] (a) 正视图; (b) 侧面图

Fig. 2 SEM images of ZnO NRs-Gr/metal hybrid architectures^[15] (a) top-view image; (b) cross-sectional image

3 基于 ZnO 纳米材料的激光器

传统激光器发射机制中,为了在电子-空穴等离子体 (electron-hole plasma, EHP) 发射过程中获得高光

增益的激光,需要高载流子浓度和高激发阈值。而半导体材料中激子复合辐射效率高,由激子诱发的激射阈值比依靠 EHP 复合诱发的要低。为了获得室温下激光发射,半导体材料激子结合能要高于 26meV ,而

ZnO 宽带隙半导体激子结合能为 60meV,使室温甚至更高温度下 ZnO 中存在大量激子,于是 ZnO 材料有可能制备出室温或高温条件下的低阈值、高效率紫外激光发射器件^[17]。

1999 年,美国西北大学 Zhao 等^[18]报道了从零维 ZnO 多晶纳米粉获得随机激光发射。在低激发强度下,表现出较宽的自发辐射;当功率密度超过阈值 763kW/cm² 光激发下,ZnO 纳米粉中表现出随机 385nm 激光发射,发射光谱出现线宽小于 0.3nm 的尖峰,该宽度是自发辐射时宽度的 1/30。为了获得更低的激发阈值,人们选择具有量子尺寸效应的低维半导体纳米结构,以获得高效复合发射。高长径比的一维纳米 ZnO 可作为天然的法布里-珀罗光学谐振腔,在室温光泵浦作用下表现出激光发射特性。

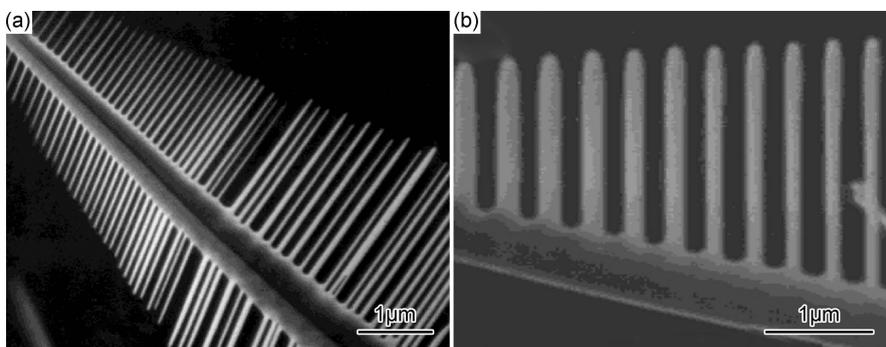


图 3 梳状 ZnO 纳米线 SEM 图^[20] (a)低倍;(b)高倍

Fig. 3 SEM images of comb ZnO nanowires^[20] (a)low-magnification;(b)high-magnification

二维 ZnO 基激光器则主要是电泵浦量子阱型二极管结构,无多量子阱结构的 ZnO 薄膜激光器很难发射激光。美国量子结构实验室的 Chu 研究组^[22]报道了 ZnO 量子阱二极管式半导体激光器。表明通过分子束外延依次生长 Ga 掺杂 n-ZnO, MgZnO/ZnO/MgZnO 多量子阱和 Sb 掺杂 p-ZnO。室温下,激光二极管的阈值电流密度为 10A/cm²、驱动电流为 130mA 时,其激光输出功率为 11.3μW,激发波长为 380nm 左右。

4 基于 ZnO 纳米材料的发光二极管

由于 p 型 ZnO 制备比较困难,在早期研究阶段,人们利用 n 型 ZnO 和其他 p 型半导体材料来制备 ZnO 异质结发光器件^[23]。但是,为了发挥 ZnO 材料在短波长发光器件领域的优势,还须采用 ZnO 同质结 LED。目前研究者在 ZnO 同质结器件方面也做了大量研究工作,但是器件发光效率较低,器件性能还有待进一步提高。

2001 年,美国加州大学伯克利分校杨培东研究组^[19]报道了在阈值为 40kW/cm² 光激发下,ZnO 纳米线中出现室温下 385nm 激光发射现象,发射线宽小于 0.3nm,辐射寿命为 350ps。2003 年,该课题组^[20]进一步通过树状晶体自组装制备了一维有序梳状 ZnO 阵列纳米线,其形貌如图 3 所示。梳状 ZnO 纳米线在每一根主茎上均匀分布,单根直径为 10~300nm,间距为 0.1~2μm,长度为 0.5~10μm,并且顶端尖锐。研究发现,与一维纳米线阵列相比,梳状结构 ZnO 纳米线的能量密度激发阈值提高到 2~5 倍。2009 年,该团队^[21]继续报道了单根 ZnO 纳米线垂直腔激光器。在 266nm 激励脉冲作用下,单根 ZnO 纳米腔的能量密度激发阈值为 400μJ/cm²,且当激发泵浦能量较高时观察到红移现象。

零维量子点发光表现出亮度高、可溶液加工、发光颜色可调和发射带宽窄等特性。2011 年,美国盖恩斯维尔大学 Holloway 团队^[24]报道了 ZnO 纳米颗粒层作为电子传输层的量子点发光二极管 (quantum dot light emitting diode, QD-LEDs)。该 QD-LEDs 在初始亮度为 600cd·m⁻² 的低真空条件下可连续发光 270h,且波长可调,其中绿光的导通电压为 1.8V,发光功率最大值为 8.2lm·W⁻¹,最强发光强度为 68000cd·m⁻²。韩国科技研究所的 Choi 团队^[25]制备出 ZnO/石墨烯核壳量子点混合白光 LED,其发光强度为 798cd·m⁻²。实验发现两个蓝光发光峰,这主要是因为张力引起石墨烯中产生 250meV 的电子禁带,使得 ZnO/石墨烯核壳量子点中观测到新的蓝光发射,可用于调制 ZnO 量子点的发光波长。

一维 ZnO 纳米线发光主要采用异质结结构 LED。2009 年,佐治亚理工学院 Zhang 等^[26]制备了 n-ZnO 纳米线/p-GaN 薄膜异质结蓝光 LED。当正向偏压从 10V 增加到 35V 时,发光波长向短波长方向移动,从蓝光 440nm 偏移到 400nm,如图 4 所示。

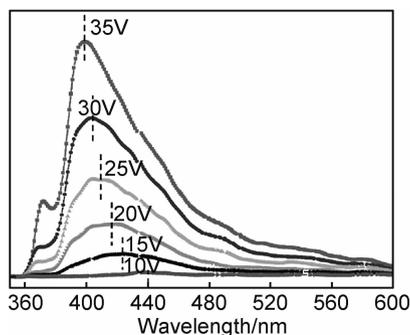


图4 不同正向偏压下LED的电致发光光谱^[26]

Fig. 4 EL spectra of the LED device under various forward bias voltages^[26]

2005年,日本东北大学的Kawasaki等^[27]报道了通过激光MBE(molecular beam epitaxy)生长p型ZnO薄膜(氮作掺杂剂)和发光波长为430nm的ZnO同质结LED器件。在室温下,p-ZnO的载流子浓度为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,并且随着温度的降低而减少,活化能约为60meV。在300K和100K时,霍尔迁移值分别为 $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。韩国光州科学技术研究院Park研究组^[28]通过射频溅射法生长ZnO同质结LED。该LED整流性能强,室温下阈值电压为3.2V,发光峰位于380nm。 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 作为能量阻挡层,使得近带边发射增强,深能级发射被抑制。长春光机所的申德振研究组^[29]和南京大学顾书林研究组^[30]也分别制备出了ZnO同质结LED。这些工作为ZnO发光器件的商业化奠定了良好的科研基础。但是,目前高质量、可重复、可控p型ZnO掺杂还具有难度,距离实现高效ZnO同质结LED目标还有一定的距离,仍待进一步探索。

缺陷状态也对LED发光器件有重要的影响,Ye等^[31]和Sun等^[32]分别观察到了缺陷相关的可见光发射。一般认为,深能级发射与施主缺陷Zn间隙、O空位、受主缺陷Zn空位和反替位缺陷O替代Zn等各种缺陷有关。Liu等^[33]将宽的长波辐射机制归因于深能级相关的跃迁,n-ZnO表面上原生缺陷的激活以及由氧原子向n-ZnO/p-GaN界面的p-GaN侧表面扩散都能导致相关的跃迁。Jayaraj等^[34]制备了n-ZnO/p-GaN异质结LED,通过适当改变半导体中的缺陷态来调控发光波长。在空气中退火的样品产生蓝光发射,而没有退火的样品发射强蓝色光和宽的黄色光。Jayaraj认为器件注入的载流子会迁移至这些缺陷态,最终可能陷入在缺陷能级。随着注入电流的增加,各种缺陷态开始快速填补电荷载流子进行辐射复合。由于缺陷态的数目恒定,在增加注入电流(速率)时,陷阱态进一步增加,发生辐射

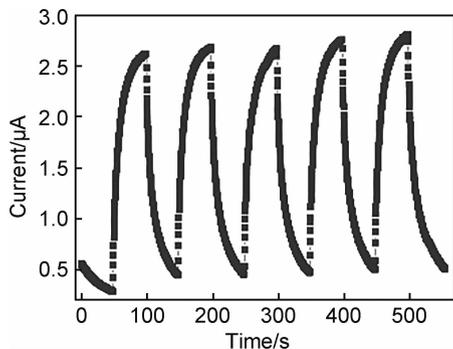
复合的概率更高,这可能是EL强度非线性增加的原因。

5 基于ZnO纳米材料的光探测器

ZnO适合应用于紫外光探测器,主要是因为ZnO表面氧分子的吸附和解吸产生光电导变化。无UV光照射下,氧吸附在ZnO表面捕获电子生成电子耗尽层而使电导率降低;UV光照射后产生光生载流子,光生空穴迁移到ZnO表面与负电荷氧分子中和而发生光解脱附,电子积累使ZnO表面电导率明显增加;当UV光关闭后,氧分子会再次吸附氧使电导率降低^[35]。

美国陆军研究实验室Wraback等^[36]制备出金属-ZnO薄膜-金属结构紫外光探测器。该器件显示出高响应速率,在5V偏压下,光响应率约为400A/W,暗电流为450nA。采用高速脉冲激光(脉冲宽度 $< 100 \text{ fs}$,频率为175kHz)测量时,其上升时间和下降时间分别约为 $1 \mu\text{s}$ 和 $1.5 \mu\text{s}$ 。一维ZnO纳米线大的比表面积能显著增加表面陷阱数量,并阻止载流子复合而延长寿命,缩短载流子输运时间,因此其探测器具有更高敏感性、更快的反应速率^[37]。复旦大学胡林峰课题组^[38]通过简单热蒸发法合成单晶ZnS/ZnO双轴纳米带来制备UV光电探测器。该器件在电压5V、320nm(0.9 mW/cm^2)的光照射下,暗电流从 $0.67 \mu\text{A}$ 明显增加到 $4.64 \mu\text{A}$,上升时间小于0.3s,下降时间约为1s,外量子效率达到 2×10^8 。

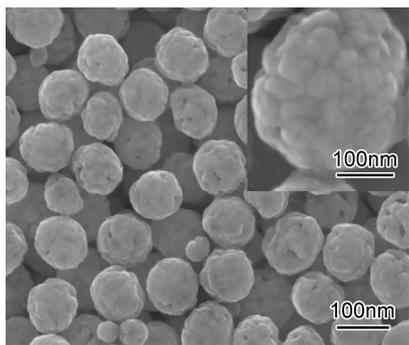
ZnO零维纳米颗粒比其他维度拥有更好的光吸收效率,这主要是由于零维材料的量子限域效应,激子振荡增强产生更强光吸收特性。其次,零维纳米颗粒可用溶液合成法,此法具有简便、低成本等优势^[36]。浙江大学金一政小组^[39]以胶状ZnO纳米颗粒为原料制备出“金属-半导体-金属”UV探测器。无光照下,器件在室温下具有低暗电流和高电阻($> 1 \text{ T}\Omega$)的特性。在370nm紫外光照射下,探测器具有强的光电流,且光响应率为61A/W,其响应上升时间和下降时间分别约为0.1s和1s。由于ZnO纳米晶粒中会存在许多缺陷,而高密度表面缺陷会使电子与空穴复合概率增加,使上升时间延长。为提高零维ZnO纳米颗粒探测器的性能,人们选择异质结构或纳米复合材料结构制备紫外探测器。复旦大学胡林峰课题组^[40]通过“油水”界面组装聚苯乙烯/ZnO核壳团簇,成功构建了高质量ZnO纳米空心球体光电探测器。此探测器灵敏度高且具有快速的响应时间,在350nm光照、偏压为5.0V下,光电流为 $2.6 \mu\text{A}$,上升和衰减时间均小于5s,如图5所示。

图 5 偏压 5.0V 下探测器的光响应时间^[40]Fig. 5 Response time of the photodetector measured at a bias of 5.0V^[40]

6 基于 ZnO 纳米材料的太阳能电池

ZnO 材料由于在可见光区透过率高,通过 Al, In 等掺杂可获得高电导率,因而可应用于透明电极和太阳能电池的光阳极。与 TiO₂ 光阳极相比, ZnO 的电子迁移率比 TiO₂ 更高,还具有原料丰富、成本低廉和环保等特点。

华盛顿大学曹国忠教授团队^[41]通过溶剂热法合成二次胶体球的 ZnO 光阳极太阳能电池。二次胶体分级结构是由直径为 20nm 的纳米颗粒合成直径为 300nm 的球,如图 6 所示。与商用(直径为 24nm) ZnO 颗粒相比较,分级结构 ZnO 太阳能电池的短路电流密度约为 11mA · cm⁻²,开路电压为 670mV,填充因子为 48.1%,光电转换效率为 3.51%,而商业的 ZnO 光阳极太阳能电池的转换效率仅为 0.60%。分级结构转换效率大幅度提高,这主要是由于分级结构二次胶体球有利于光散射。

图 6 分级结构 ZnO 颗粒的 SEM 图^[41]Fig. 6 SEM image of hierarchical ZnO particles^[41]

一维纳米线比表面积大,可增强光子捕获能力以及减少光反射,也能提供光生载流子运输通道,减小电荷复合率。同时纳米线比薄膜更容易释放应力,降低了材料质量的要求,可降低生产成本^[42]。杨培东课题

组^[43]采用高密度的 ZnO 纳米线阵列作为光阳极,制备了染料敏化太阳能电池。在 AM 1.5(Air Mass, AM)太阳光照射下,其短路电流密度为 5.3~5.85mA · cm⁻²,开路电压为 0.61~0.71V,填充因子为 36%~38%,整体效率为 1.2%~1.5%,外量子效率为 40%~43%。Ko 等^[42]报道了树状形分级结构的 ZnO 纳米线光阳极太阳能电池,其短路电流密度达 8.78mA · cm⁻²,开路电压为 680mV,填充因子为 53%,整体光能转换效率为 2.63%,比垂直 ZnO 纳米线高 5 倍。这主要由于树状高表面积有利于增强光子捕获和染料负载。

Hosono 团队^[44]利用 ZnO 纳米薄膜做光阳极,以 N-719 染料敏化剂制备了染料敏化太阳能电池。在 AM 1.5 太阳光照射下,器件的短路电流密度为 12.6mA · cm⁻²,开路电压为 670mV,填充因子为 48%,整体的转换效率达到 4.1%,而且在 500nm 波长时光吸收效率可达 80%。也有将 ZnO 纳米颗粒与共轭聚合物复合制备薄膜太阳能电池,埃因霍芬理工大学 Beek 等^[45]制备了基于聚合物聚 2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛基氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基(MDMO-PPV)和 n-ZnO 的异质结太阳能电池。该电池结构为 Al/MDMO-PPV/n-ZnO/PEDOT/PSS/ITO,在 AM 1.7 太阳光照射下,短路电流密度为 5.40mA/cm²,开路电压为 844mV,填充因子为 0.53,效率为 1.4%。德克萨斯基督教大学的 Strzhemechny^[46]认为,表面的高浓度浅施主导致势垒变薄,通过接触界面深缺陷进行辅助跳跃促进隧穿导致隧道效应增强,纳米级电子和化学研究表明,浅施主和深缺陷的分别减少,显著提高了 Au/ZnO 触点的整流性能。

7 基于 ZnO 纳米材料的压电器件

六方纤锌矿 ZnO 的结构呈现非中心对称性,正负电荷中心在外力下不重合产生极化现象,因此非常适合制备压电器件,比如压电纳米发电机和表面声波器件。压电纳米发电机原理:当外力(如 AFM 探针)作用于—维 ZnO 纳米线时, ZnO 纳米线会产生明显的偏移形变和应变场,使得外表面拉伸内表面压缩,从而沿截面产生压电电势,可实现电荷产生和分离。零维和二维 ZnO 纳米材料,微弱力作用时不能使其发生明显弯曲变形,从而不会产生明显压电现象,理论上不能实现纳米压电发电机。

早期 ZnO 纳米线纳米发电机主要用在陶瓷和半导体基材上,而后逐渐发展到可折叠或柔性基底上。佐治亚理工学院王中林组在压电方面成果颇丰,如首个纳米发电机^[47]、由超声波驱动的直流纳米发电

机^[48]、ZnO 压电场效应三极管、压电二极管^[49]。2008年,制备了 ZnO 双纤维纳米发电机^[50]。此发电机输出电流很小(约 4nA),主要是由于纤维内阻太大。随后又制备了 ZnO 纳米线柔性纳米发电机(Flexible Nano-Generators, FNG)^[51]。单根纳米线产生的电压可高达 50mV,且 ZnO 纳米线形状和生长取向对电压输出并无影响。此后王中林组^[52]进一步制备出可以实用的 FNG,该 FNG 基于在碳纤维表面沿径向生长的圆柱形 ZnO 纳米线,研究结果显示,输出电压为 3.2mV,平均电流密度为 $0.15\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。FNG 能以非接触式在旋转车胎、流动液体甚至血管中工作,例如采用心脏脉搏跳动驱动的 FNG 可用作超灵敏传感器监控心脏行为,可用作医疗诊断传感器和测量工具。由于 ZnO 材料中存在大量施主型本征缺陷,p 型掺杂须克服其自补偿效应,一直以来是研究者寻求的突破点。王中林组^[53]实现 p 型 ZnO 纳米线的能量转换。采用热蒸发法制备 P 掺杂的 p-ZnO 纳米线阵列,该纳米线阵列空穴载流子浓度为 $(1\sim 2.3)\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$,迁移率为 $0.2\sim 0.5\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,ZnO 籽晶膜作为压电响应测量时的电极,弯曲变形后电压输出可达 50~90mV。

ZnO 压电性能的另一个重要应用是高频表面声波滤波器器件。SAW 器件要求 ZnO 具有 c 轴择优取向,电阻率高,才能具有高声电转换效率,且要求表面平整,晶体缺陷少,以减少散射和降低损耗。因此,表面声波器件一般采用二维高质量的单晶 ZnO 薄膜。清华大学潘峰小组^[54]利用磁控溅射沉积高电阻率($10^6\Omega/\text{cm}$)的压电 ZnO 薄膜,其 SAW 滤波器具有 830MHz 高频与 20dB 传输损耗的优异性能。美国罗格斯大学 Lu 等^[55]制备了波长为 10mm 和 16mm 的 SAW 滤波器,该滤波器仅具有 6% 低传输损耗和较高的压电耦合系数,声速范围达 4050~5800m/s。

8 基于 ZnO 纳米材料的阻变存储器

RRAM(resistive random access memory)是利用半导体在外加电场下电阻发生高、低阻态转变进行的信息存储。研究人员对于电阻转变机制还没有统一的认识,Szot 等^[56]在 2006 年提出导电细丝模型,其影响较广泛。对 ZnO 而言,一般来说适用于氧化还原主导的化学价变化引起的导电细丝机制。简单来说就是通过外加偏压控制氧空位的移动,氧空位充当导电细丝,从而改变器件的高、低阻态。目前研究人员为了解决在大面积柔性衬底上的应用限制,正在降低制备工艺温度,同时提高堆积密度以期实现更大的内存^[57]。

关于零维 ZnO 材料的阻变存储器鲜有报道,韩国科学技术研究中心 Dong 等^[58]制备石墨烯/ZnO 核壳量子点交叉开关矩阵式阻变存储器,有效地减少电流串扰。该存储器的开关比为 10^3 ,保留时间为 10^4s ,开关次数达 10^2 次。但是这种交叉开关矩阵存在循环次数有限的问题,在实际应用中容易产生疲劳。

由于纳米线 RRAM 两个电极之间的距离大于 100nm,开光比的极限通常为 10^3 ,为了实现大容量内存窗口和低开关电压,有必要减小两个电极之间的距离^[59]。Tseng 等^[60]提出了由 ITO/Ga 掺杂 ZnO (GZO)/ZnO/ITO 结构组成的阻变存取存储器,器件完全透明。GZO 纳米棒膜中氧空位被限制,并沿着晶粒边界迁移,GZO/ZnO 晶种层间的界面则调控着导电细丝的形成和断裂。此外,该器件实现了大于 7000 次循环的高耐久性,HRS/LRS 的电阻比约为 200 倍。Chiang 等^[61]设计了 ZnO 纳米线的 RRAM,该存储器结构为金属 Ti/ZnO 纳米线/金属 Ti,具有稳定的双极电阻转变行为,其高、低电阻比高达 7.7×10^5 ,可达 100 次循环。波多黎各功能纳米材料和物理系研究所 Misra 等^[62]结合 GO 制备了柔性阻变存储器,经 4mm 极端弯曲半径和 10^3 次机械弯曲实验后电阻比几乎不变。Lin 等^[63]在 Si 衬底上生长 ZnO 纳米线,然后用氩等离子体处理,制备 Ti/ZnO/Ti 结构的阻变存储器,发现增加的氧空位密度能促进电阻切换,并且平均个别氧空位的随机运动使得开关电压减小。

薄膜更适用于工业化,因此最早用于制备 ZnO 基阻变存储器的是二维 ZnO 薄膜。韩国浦项工科大学 Lee 等^[64]采用射频溅射法制备 ZnO 薄膜柔性 RRAM。器件具有稳定的单极和双极电阻开关行为,弯曲测试后,器件性能也无退化。清华大学的潘峰小组^[65]制备了 Ag/ZnO : Mn/Pt 结构的 RRAM,其结构示意图如图 7 所示。区别于传统工艺的是该工艺仅在室温下就可进行。该 RRAM 读写速率为 5ns,开关比为 10^7 ,保留时间超过 10^7s 。在 ZnO 中掺入 3% 的 Mn 来提高高阻态时的电阻率,扩大内存窗口。该器件具有小型化(100nm)和工业化的巨大潜力,有望制备出更高密度的存储器。

此外,基于金属氧化物材料的电阻随机存取存储器的开关特性也受到缺陷密度的影响。Young 等^[66]研究表明,由于 ZnO 氧空位的减少,低电阻状态下电压和电阻分别从 2V 和 0.3m Ω 增加到 6V 和 4.3m Ω ,在传导机制中起到关键作用。Lin 等^[67]报道了空位的数目有利于改善氧化锌薄膜阻变存储器的特性,33% 氧气流量比下制备的 ZnO 基 RRAM 具有最低的转换电压和最佳的耐久性。Choi 等^[68]研究了不同镓浓度

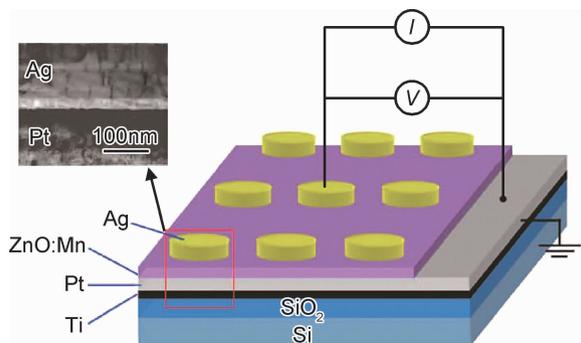


图 7 Ag/ZnO:Mn/Pt 阻变存储器结构示意图

(插图为一个单元的截面 TEM 图)^[65]

Fig. 7 Schematic of the Ag/ZnO:Mn/Pt RRAM device

(the inset is a cross section TEM image for a cell)^[65]

的 Al/InGaZnO(IGZO)/Al 电阻随机存取存储器。通过 InGa_xZnO 中镓化学计量比调控氧空位浓度,从而调控 RRAM 的电特性。无 Ga 掺杂时,氧空位浓度显著增加,并导致 IGZO 的击穿;相反,高掺杂 Ga 则抑制氧空位的产生,致使阻变存储器不能正常工作。因此,过低或过高的氧空位浓度都会使阻变存储器不能正常工作,控制氧空位浓度能调控 RRAM 的电阻开关特性。

9 结束语

ZnO 是一种 II-VI 族纤锌矿结构的化合物半导体材料,直接禁带宽度为 3.37eV,激子束缚能高达 60meV,具有强紫外吸收、低阈值紫外发射、良好的压电效应、高导电导热性能和良好的化学稳定性等,并且形态丰富多彩,使其在诸多光电子和微电子器件等领域具有广泛的应用。目前,研究人员已经采用各种不同技术制备了多种形貌 ZnO 纳米结构,如纳米颗粒、纳米线、纳米棒、薄膜等。由于半导体纳米材料具有量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应,使其呈现出新奇特性,并在光学、催化及功能材料等方面都具有广泛的应用。对于零维、一维和二维 3 个维度的 ZnO 纳米材料具有各自独特的优势,这些特性对于特定器件能够发挥其最大优势。在实际器件应用中不仅要考虑理论上 ZnO 纳米材料的性能,也需尽量克服不同维度纳米材料各自的不足之处。

ZnO 作为第三代半导体材料的典型代表,相比于其他半导体材料具备很多自身的优势,比如激子束缚能高达 60meV、室温激子稳定、较高的电子迁移率等。未来从电池器件、LED 器件、探测器、传感器等方面,迫切需要降低其生产成本。尽管目前有关纳米氧化锌的研究取得了巨大进展,但仍存在工艺复杂、工业化难度大以及难实现 p 型掺杂等不足。因此,后续应加强

ZnO 纳米材料应用方面的技术研究,期望在太阳能电池、发光器件、传感器和半导体激光器等产品中充分发挥纳米材料的量子尺寸效应。

参考文献

- [1] BARIK S, SRIVASTAVA A K, MISRA P, et al. Alumina capped ZnO quantum dots multilayer grown by pulsed laser deposition [J]. Solid State Communications, 2003, 127(6): 463-467.
- [2] WAN Q, LI Q, CHEN Y, et al. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(18): 3654-3656.
- [3] CHANG W, LIN C A, HE J H, et al. Resistive switching behaviors of ZnO nanorod layers [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(24): 242109.
- [4] ZHANG X, QIN J, XUE Y, et al. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4596.
- [5] FOUAD O A, ISMAIL A A, ZAKI Z I, et al. Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62(1): 144-149.
- [6] PAUPORTE T, RATHOUSKY J. Electrodeposited mesoporous ZnO thin films as efficient photocatalysts for the degradation of dye pollutants [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(21): 7639-7644.
- [7] XU T, ZHANG L, CHENG H, et al. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101(3): 382-387.
- [8] McLAREN A, VALDESSOLIS T, LI G, et al. Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(35): 12540-12541.
- [9] YANG J, SUNG J, PARK W I, et al. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. Advanced Materials, 2004, 16(18): 1661-1664.
- [10] BARUAH S, JAISAI M, IMANI R, et al. Photocatalytic paper using zinc oxide nanorods [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2010, 11(5): 055002.
- [11] SHISHIYANU S T, SHISHIYANU T S, LUPAN O I. Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 107(1): 379-386.
- [12] JING Z, ZHAN J. Fabrication and gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates [J]. Advanced Materials, 2008, 20(23): 4547-4551.
- [13] BARUWATI B, KUMAR D K, MANORAMA S V. Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: a competitive sensor for LPG and EtOH [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 119(2): 676-682.
- [14] SINGH G, CHOUDHARY A, HARANATH D, et al. ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature [J]. Carbon, 2012, 50(2): 385-394.
- [15] YI J, LEE J M, PARK W I. Vertically aligned ZnO nanorods and

- graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 155(1): 264-269.
- [16] TIAN S, YANG F, ZENG D, et al. Solution-processed gas sensors based on ZnO nanorods array with an exposed (0001) facet for enhanced gas-sensing properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(19): 10586-10591.
- [17] LONG H, FANG G, LI S, et al. A ZnO/ZnMgO multiple-quantum-well ultraviolet random laser diode[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, 32(1): 54-56.
- [18] CAO H, ZHAO Y, HO S T, et al. Random laser action in semiconductor powder[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(11): 2278.
- [19] HUANG M H, MAO S, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [20] YAN H, HE R, JOHNSON J, et al. Dendritic nanowire ultraviolet laser array[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(16): 4728-4729.
- [21] GARGAS D J, TOIMIL-MOLARES M E, YANG P. Imaging single ZnO vertical nanowire laser cavities using UV-laser scanning confocal microscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(6): 2125-2127.
- [22] CHU S, OLMEDO M, YANG Z, et al. Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(18): 181106.
- [23] KÖNENKAMP R, WORD R C, SCHLEGEL C. Vertical nanowire light-emitting diode[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(24): 6004-6006.
- [24] QIAN L, ZHENG Y, XUE J, et al. Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution processed multilayer structures[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(9): 543-548.
- [25] SON D I, KWON B W, PARK D H, et al. Emissive ZnO-graphene quantum dots for white-light-emitting diodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(7): 465-471.
- [26] ZHANG X, LU M, ZHANG Y, et al. Fabrication of a high brightness blue light emitting diode using a ZnO nanowire array grown on p-GaN thin film[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(27): 2767-2770.
- [27] TSUKAZAKI A, OHTOMO A, ONUMA T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(1): 42-46.
- [28] LIM J H, KANG C K, KIM K K, et al. UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(20): 2720-2724.
- [29] JIAO S, ZHANG Z, LU Y, et al. ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(3): 031911.
- [30] LIU W, GU S L, YE J D, et al. Blue-yellow ZnO homostructural light-emitting diode realized by metal-organic chemical vapor deposition technique[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(9): 092101.
- [31] XU W Z, YE Z Z, ZENG Y J, et al. ZnO light-emitting diode grown by plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(17): 173506.
- [32] SUN X W, HUANG J Z, WANG J X, et al. A ZnO nanorod inorganic/organic heterostructure light-emitting diode emitting at 342nm[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(4): 1219-1223.
- [33] TSAI B S, CHIU H J, CHEN T H, et al. Dual-wavelength electroluminescence from an n-ZnO/p-GaN heterojunction light emitting diode[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 354: 74-78.
- [34] VIKAS L S, SRUTHI C K, JAYARAJ M K. Defect-assisted tuning of electroluminescence from p-GaN/n-ZnO nanorod heterojunction[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2015, 38(4): 901-907.
- [35] JUN J H, SEONG H, CHO K, et al. Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(7): 2797-2801.
- [36] LIU Y, GORLA C R, LIANG S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(1): 69-74.
- [37] SOCI C, ZHANG A, XIANG B, et al. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(4): 1003-1009.
- [38] HU L F, YAN J, LIAO M Y, et al. An optimized ultraviolet-a light photodetector with wide-range photoresponse based on ZnS/ZnO biaxial nanobelt[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2305-2309.
- [39] JIN Y Z, WANG J, SUN B, et al. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1649-1653.
- [40] CHEN M, HU L F, XU J, et al. ZnO hollow sphere nanofilm based high performance and low cost photodetector[J]. *Small*, 2011, 7(17): 2449-2453.
- [41] CHOU T P, ZHANG Q, FRYXELL G E, et al. Hierarchically structured ZnO film for dye sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(18): 2588-2592.
- [42] KO S H, LEE D, KANG H W, et al. Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell[J]. *Nano letters*, 2011, 11(2): 666-671.
- [43] LAW M, GREENE L E, JOHNSON J C, et al. Nanowire dye-sensitized solar cells[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(6): 455-459.
- [44] KAKIUCHI K, HOSONO E, FUJIHARA S. Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N-719[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 179(1): 81-86.
- [45] BEEK W J E, WIENK M M, JANSSEN R A J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(12): 1009-1013.
- [46] STRZHEMECHNY Y M. Role of defects at nanoscale ZnO and Cu(In,Ga)Se₂ semiconductor interfaces[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2006, 24(4): 1233-1237.
- [47] WANG Z, SONG J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc

- oxide nanowire arrays[J]. *Science*, 2006, 312(5771): 242-246.
- [48] WANG X, SONG J, LIU J, et al. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves[J]. *Science*, 2007, 316(5821): 102-105.
- [49] WANG Z. Towards self-powered nanosystems: from nanogenerators to nanopiezotronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(22): 3553-3567.
- [50] QIN Y, WANG X, WANG Z. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging[J]. *Nature*, 2008, 451(7180): 809-813.
- [51] GAO P, SONG J, LIU J, et al. Nanowire piezoelectric nanogenerators on plastic substrates as flexible power sources for nanodevices[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(1): 67-72.
- [52] LI Z, WANG Z. Air/liquid-pressure and heartbeat-driven flexible fiber nanogenerators as a micro/nano-power source or diagnostic sensor[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(1): 84-89.
- [53] LU M, SONG J, LU M, et al. Piezoelectric nanogenerator using p-type ZnO nanowire arrays[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3): 1223-1227.
- [54] CHEN J, GAO Y, ZENG F, et al. Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 223(4): 318-329.
- [55] EMANETOGLU N W, GORLA C, LIU Y, et al. Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 1999, 2(3): 247-252.
- [56] SZOT K, SPEIER W, BIHLMAYER G, et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(4): 312-320.
- [57] HUANG C H, HUANG J S, LIN S M, et al. ZnO_{1-x} nanorod arrays/ZnO thin film bilayer structure: from homojunction diode and high-performance memristor to complementary 1D1R application[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8407-8414.
- [58] JI Y, LEE S A, CHA A N, et al. Resistive switching characteristics of ZnO-graphene quantum dots and their use as an active component of an organic memory cell with one diode-one resistor architecture[J]. *Organic Electronics*, 2015, 18: 77-83.
- [59] QI J, OLMEDO M, REN J, et al. Resistive switching in single epitaxial ZnO nanoislands[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1051-1058.
- [60] HUANG C Y, HO Y T, HUNG C J, et al. Compact Ga-doped ZnO nanorod thin film for making high-performance transparent resistive switching memory[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2014, 61(10): 3435-3441.
- [61] CHIANG Y, CHANG W, HO C, et al. Single-ZnO-nanowire memory[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2011, 58(6): 1735-1740.
- [62] KHURANA G, MISRA P, KUMAR N, et al. Tunable power switching in nonvolatile flexible memory devices based on graphene oxide embedded with ZnO nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(37): 21357-21364.
- [63] LAI Y, QIU W, ZENG Z, et al. Resistive switching of plasma-treated zinc oxide nanowires for resistive random access memory [J]. *Nanomaterials*, 2016, 6(1): 16.
- [64] LEE S, KIM H, YUN D, et al. Resistive switching characteristics of ZnO thin film grown on stainless steel for flexible nonvolatile memory devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(26): 262113.
- [65] YANG Y, PAN F, LIU Q, et al. Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1636-1643.
- [66] KIM K Y, SHIM E L, CHOI Y J. Fabrication of transparent AZO/ZnO/ITO resistive random access memory devices and their ZnO active layer deposition temperature-dependent switching characteristics[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(10): 10303-10307.
- [67] LIN C L, TANG C C, WU S C, et al. Impact of oxygen composition of ZnO metal-oxide on unipolar resistive switching characteristics of Al/ZnO/Al resistive RAM (RRAM)[J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, 136: 15-21.
- [68] KIM M S, HWAN H Y, KIM S, et al. Effects of the oxygen vacancy concentration in InGaZnO-based resistance random access memory[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(24): 243503.

基金项目:天津市高等学校科技发展基金计划项目(20140301);“131”创新型人才培养工程项目(401008002);天津理工大学学生科技基金及大学生创新创业训练计划项目(X2015001)

收稿日期:2016-07-14;**修订日期:**2017-11-29

通讯作者:杨慧(1984—),女,讲师,博士,主要从事无机光电半导体纳米材料的制备、外延生长及其光电器件研究,联系地址:天津市西青区宾水西道391号天津理工大学主校区(300384),E-mail:y. hui1021@tjut.edu.cn

(本文责编:王 晶)