

# ZnO 纳米线的制备及其影响因素\*

## Preparation and Influencing Factors of ZnO Nanowires

杨文婷<sup>1\*\*</sup>, 沈晓明<sup>2</sup>

YANG Wenting<sup>1</sup>, SHEN Xiaoming<sup>2</sup>

(1. 广西建设职业技术学院, 广西南宁 530007; 2. 广西大学, 广西南宁 530003)

(1. Guangxi Polytechnic of Construction, Nanning, Guangxi, 530007, China; 2. Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530003, China)

**摘要:**【目的】采用化学浴沉积法在 ITO 导电玻璃衬底上制备 ZnO 纳米线。【方法】研究种子层结晶性、PEI 浓度对 ZnO 纳米线生长的影响,并用 SEM、XRD、AFM 对其形貌、晶体结构等进行表征。【结果】衬底温度为 200℃ 时生长的 ZnO 纳米线垂直排列呈六角纤锌矿结构;PEI 浓度为 4.5 mmol/L 时,ZnO 纳米线的长径比最高,达 20.56。【结论】制备的 ZnO 纳米线取向良好、结构尺寸均匀、长径比高。

**关键词:**ZnO 纳米线 ITO 导电玻璃 种子层结晶性 PEI

**中图分类号:**TG14 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2018)04-0433-05

**Abstract:**【Objective】In this paper, ZnO nanowires were synthesized on ITO conductive glasses by chemical bath deposition. 【Methods】The parameters of processing ZnO nanowires were systematically investigated, including the crystallinity of ZnO seed layers, PEI concentration. The morphology and crystal structure of ZnO nanowires were characterized by SEM, XRD, AFM. 【Results】ZnO nanowires were vertically grown on ITO substrate and hexagonal wurtzite structure when the temperature was 200℃. Moreover, we obtained ZnO nanowires with aspect ratio of 20.56 at the PEI concentration of 4.5 mmol/L. 【Conclusion】The prepared ZnO nanowires have good orientation, uniform size and high aspect ratio.

**Key words:**ZnO nanowires, ITO conductive glasses, crystal structure of seed layer, PEI

## 0 引言

【研究意义】室温下, ZnO 具有大的禁带宽度 ( $E_g = 3.37 \text{ eV}$ ), 高的激子束缚能 (60 meV), 且纳米

结构的 ZnO 还有高比表面积及尺寸效应等特性, 可以极大地提高光电流响应。一维纳米结构 ZnO (纳米线、纳米棒等), 生长定向、分布均匀有序, 为光生载流子提供了直接通道, 减小了电子空穴对复合概率, 具有更大的比表面积、更多的催化活性中心、更高的电子迁移速率, 光学性能更加优异<sup>[1]</sup>。因此合成整齐排列、高长径比的 ZnO 纳米线阵列成为最关键的步骤。研究相对较低温度条件下, 在 ITO 导电玻璃基底上制备高长径比的 ZnO 纳米线, 探索简单易行 ZnO 纳米线的制备方法, 对开发基于 ZnO 纳米线的光电器件具有重要的意义。【前人研究进展】制备一维 ZnO 纳米材料的方法很多, 包括化学气相沉积 (CVD) 法<sup>[2]</sup>、水热法<sup>[3]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[4]</sup>、电化学沉积

收稿日期: 2018-01-20

修回日期: 2018-07-29

作者简介: 杨文婷 (1983—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事给排水科学与工程研究, E-mail: 12530575@qq.com。

\* 国家自然科学基金项目 (61474030) 和广西教育厅中青年教师能力提升项目“ZnO 纳米线的制备及其对废水中有机物降解的研究” (2017KY1121) 资助。

\*\* 通信作者。

法<sup>[5]</sup>、化学浴沉积(CBD)法<sup>[6]</sup>、模板法<sup>[7]</sup>和脉冲激光沉积(PLD)法<sup>[8]</sup>等。2001年Huang等<sup>[9]</sup>成功用化学气相沉积法制备了ZnO纳米线,Li等<sup>[10]</sup>利用电化学沉积法制备出直径15~90 nm取向性的ZnO纳米线阵列。但很多方法通常都需要苛刻的反应条件和昂贵的实验仪器,在大规模工业应用方面受到一定的限制。相对来说,化学浴沉积是制备一维ZnO最简单易行的方法之一,操作简单,工艺成本低且易于大规模制备,在溶剂热条件下ZnO容易极性生长成为具有一维结构的纳米材料<sup>[11]</sup>。【本研究切入点】由于热膨胀系数和结构差异等原因直接在衬底上生长出整齐有序排列的ZnO纳米线较困难<sup>[12]</sup>,因此首先利用激光分子束外延(LMBE)法在ITO导电玻璃上制备一层ZnO纳米颗粒作为种子层;然后用化学浴沉积法,利用具有均匀分布极性基团的高分子材料聚乙烯亚胺(PEI)结合六亚甲基四胺溶液与锌盐溶液发生反应,使ZnO晶核在种子层上定向生长出一维结构的ZnO纳米线。同时对ZnO纳米线阵列的形貌、结构等进行分析。【拟解决的关键问题】研究ZnO种子层结晶性、PEI浓度对ZnO纳米线形貌和尺寸的影响,确定制备形状规则、高长径比的ZnO纳米线工艺参数。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

实验所用主要材料为ZnO陶瓷靶材(99.99%, $\phi$ 60 mm $\times$ 5 mm,南昌国材科技有限公司),ITO玻璃(1.0 cm $\times$ 1.0 cm $\times$ 0.11 cm,佛山市美晶源玻璃科技有限公司),六亚甲基四胺(国药集团化学试剂有限公司),聚乙烯亚胺(MW600,99%,Alfa Aesar公司),无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司),丙酮(国药集团化学试剂有限公司),Parafilm封口膜(PM-996),氧气(99.99%,国信气体研究有限公司),氮气(99.99%,国信气体研究有限公司)。

主要仪器为ComPexPro-102型脉冲激光器(德国Lambda Physik公司),LMBE 450型分子束外延系统(中科院沈阳科学仪器研制中心),KQ-50B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),DHG-9053A恒温鼓风干燥箱(上海市精宏实验设备有限公司),FA2004B型电子分析天平(上海市越平科学仪器有限公司),HWS-24型电热恒温水浴锅(上海市一恒科学仪器有限公司),TES-1332A型数字辐照计(台湾泰仕电子工业股份有限公司),SSX2-8-16型马弗炉(上海市实焰电炉厂)。

### 1.2 方法

(1)种子层的沉积。沉积之前,将ITO导电玻璃衬底在超声波作用下依次用丙酮、乙醇和蒸馏水各清洗10 min,氮气吹干。利用LMBE法即激光分子束外延和沉积系统两个部分共同制作ZnO种子层,将ZnO靶材熔化并以等离子羽辉的形式运输到洗净的ITO导电玻璃衬底上,在其表面上沉积一层均匀且致密的ZnO薄膜,设定ITO导电衬底温度分别为150 $^{\circ}$ C和200 $^{\circ}$ C。随后将制作完成的种子层依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗5 min,用氮气吹干备用,用于纳米线的生长。

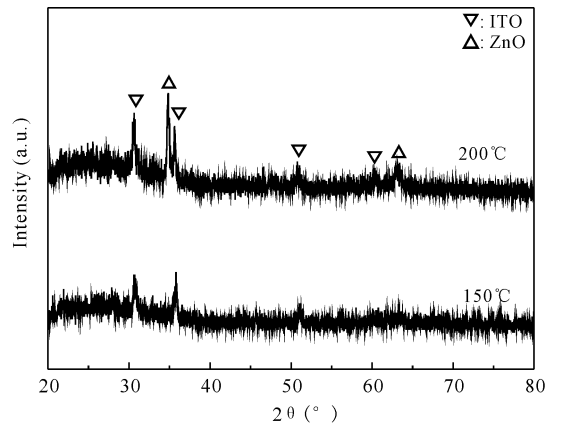
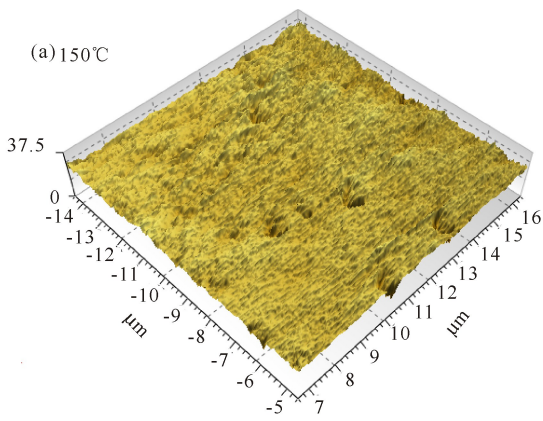
(2)采用化学浴沉积法在沉积有ZnO种子层的ITO玻璃衬底上生长ZnO纳米线。实验所用的生长溶液是0.05 mol/L Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、0.05 mol/L六亚甲基四胺和不同浓度的聚乙烯亚胺(PEI),将这几种水溶液置于烧杯中搅拌,混合均匀。把经过预处理的衬底倒置放入溶液中,烧杯用Parafilm膜封口后,放入电热恒温水浴锅中,设定反应温度95 $^{\circ}$ C和反应时间9 h。生长完毕后,将样品取出洗净、风干,在马弗炉中400 $^{\circ}$ C烘烤30 min,以去除ZnO纳米线表面的有机残留物。

用Agilent 5500型原子力显微镜(AFM)观测ZnO种子层的表面形貌,用Rigaku D/MAX2500型X射线衍射仪(XRD)分析其晶相结构,用Quanta-400型扫描电子显微镜(SEM)来观察ZnO纳米线的表面和截面形貌。

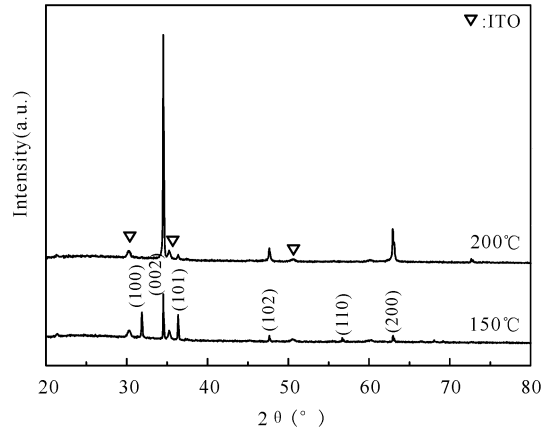
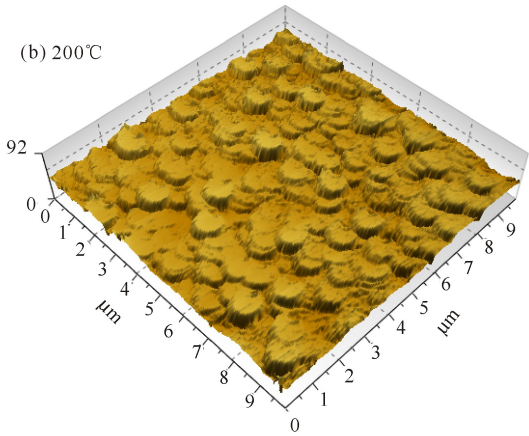
## 2 结果与分析

### 2.1 种子层结晶性对ZnO纳米线的影响

由于ITO衬底与ZnO的结构存在差异,用化学浴沉积法直接在ITO衬底表面生长的ZnO纳米线,难以与ITO基体形成紧密的结合,易脱落,不利于生长,因此晶种的引入是纳米线制备的关键。由图1可以看出,当衬底温度为150 $^{\circ}$ C时,薄膜表面为平坦的区域,晶粒颗粒形成不明显,晶粒分布不均并呈无序排列,这可能是由于温度较低,粒子迁移速度慢,未能形成良好的ZnO晶态结构,而分散的非晶结构会导致其上生长的ZnO纳米线无法充分生长。随着温度升高能量增大,粒子的扩散能力增强,晶粒尺寸增加,结晶性变好,进而提高ZnO种子层的结晶质量。200 $^{\circ}$ C时ZnO种子层明显结晶性良好,晶粒尺寸较大、大小均匀,并垂直于衬底表面,这样的颗粒才是能够生长出良好纳米线的晶种,可以使其上生长的ZnO纳米线沿着c轴的方向继续生长。



(a) 种子层ZnO seed layers



(b) 氧化锌纳米线ZnO nanowires

图1 ZnO种子层的AFM表面形貌图(10 μm×10 μm)

图2 ZnO种子层及其上生长ZnO纳米线的XRD图谱

Fig.1 AFM logography image of ZnO seed layers (10 μm×10 μm)

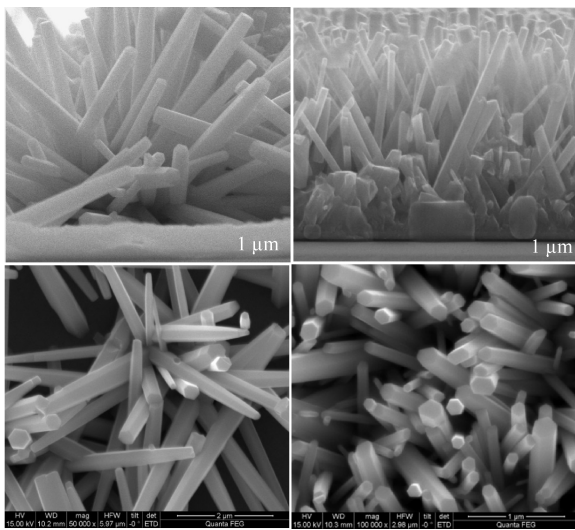
Fig.2 XRD patterns of ZnO seed layers and ZnO nanowires of 150°C时,所生长出的 ZnO 纳米线尺寸基本相等,大部分的纳米线与衬底成 45°,少数纳米线与衬底成 90°,线与线交织在一起,生长方向不明显。这是由于沉积的种子层没有形成晶粒薄膜,种子层表面的晶粒分布不均,ZnO 纳米线的生长方向也呈现出无序性。衬底温度为 200°C时,ZnO 纳米线结构均匀有序,表面也很光滑,基本垂直排列在衬底表面。因此此温度下 ZnO 种子层的晶粒有序排列在 ITO 上,具有良好的结晶性,ZnO 纳米线沿着种子层的(002)面取向继续生长。衬底温度的不同,导致 ZnO 种子层晶粒结构的差异,使其上生长的 ZnO 纳米线形貌也存在差异,上述分析结果一致表明 200°C时 ZnO 纳米线生长优良。

ZnO 种子层及其上生长 ZnO 纳米线的 XRD 衍射图谱如图 2 所示,其中 ZnO 纳米线的生长条件为 PEI 浓度 4.5 mmol/L,95°C 水浴温度下生长 9 h。从图 2a 可以看出,衬底温度为 200°C 时的衍射峰明显高于 150°C,并在 34.6° 和 63.1° 出现两个衍射峰,与六角纤锌矿结构的 ZnO 的(002)和(103)晶面的衍射峰相对应,说明 200°C 时 ZnO 种子层结晶性较 150°C 好,这与上面 AFM 的分析结果是一致的。从图 2b 中可以看出衬底温度为 150°C 时,其上生长的 ZnO 纳米线各衍射峰强度相差不大,意味着 ZnO 纳米线的生长没有明显的取向性;而衬底温度为 200°C, ZnO 纳米线在(002)、(102)和(200)晶面分别出现的衍射峰,说明 ZnO 纳米线呈现出六角纤锌矿结构,同时其(002)面衍射峰远高于其他衍射峰,表明 ZnO 纳米线主要沿着 c 轴取向生长,与原来种子层取向性一致。以上可以得出,200°C 时 ZnO 纳米线优于 150°C,生长的 ZnO 纳米线为规则均匀的六角纤锌矿状,还以 c 轴方向择优生长,生长良好。

## 2.2 不同 PEI 浓度对 ZnO 纳米线生长的影响

在不同 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米线 SEM 形貌图(图 3)进一步证实了上述结论。在衬底温度

本文采用  $Zn(NO_3)_2$ 、六亚甲基四胺和 PEI 为原材料配置成生长溶液。 $Zn(NO_3)_2$  和六亚甲基四胺作为前驱液,形成  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  前驱体,进而与  $OH^-$  反应生成 ZnO。PEI 作为有机表面活性剂,能够吸附 ZnO 纳米线的侧壁改变侧面的表面自由能和生长速率,限制其径向的生长,使得纳米线能够沿着轴向更好地生长<sup>[13]</sup>。



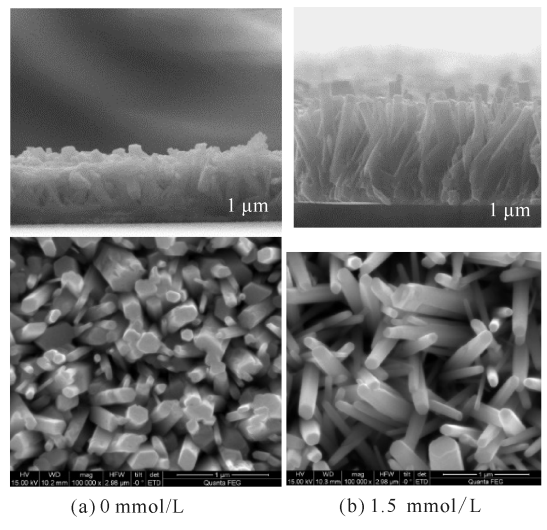
(a) 150°C (b) 200°C

图3 同 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米线扫描电镜截面形貌图

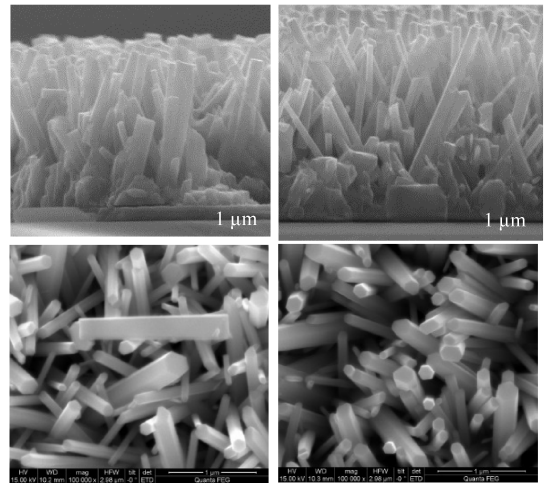
Fig. 3 Cross-sectional SEM images of the ZnO nanowires grown on different ZnO seed layers

从图 4 中可以看出随着 PEI 浓度的增加, 纳米线的长度先逐渐增大而后又变小变细, 这是由于 PEI 限制径向生长, 增强了纳米线的轴向生长。当不添加 PEI 时(图 4a), ZnO 纳米线尺寸不均一, 端面形状各异, 纳米线之间排列紧凑, 有团聚现象, 缺少形貌调控。PEI 浓度为 1.5 mmol/L 时(图 4b), ZnO 纳米线之间空隙增大, 团聚消失, 纳米线的直径变小、长度变长, 其顶端基本成六边形, 但是纳米线的尺寸分布仍然不均匀。当 PEI 浓度的增加至 3 mmol/L(图 4c), ZnO 纳米线之间空隙均匀、直径减小、长度增大; 至 4.5 mmol/L 时(图 4d), 生成的 ZnO 纳米线结构更加完整, 顶端六边形结构更加清晰, 直径进一步减小, 长度达到最长, 约为 2.92 μm。随着 PEI 的浓度增大到 6 mmol/L 时(图 4e), ZnO 纳米线开始变短、变细, 纳米线之间空隙减小, 排列得更紧密。PEI 的浓度增加至 9 mmol/L(图 4f), 虽然也能得到均一的纳米线, 但 ZnO 纳米线由于 PEI 对其限制作用增强, 制得的纳米线顶端偏向于针状结构, 排列十分紧密, 密度非常大。

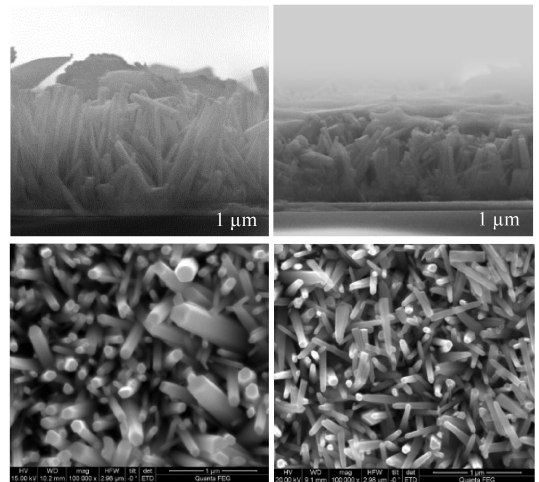
虽然 PEI 能够有效控制 ZnO 纳米线的形貌结构, 调控 PEI 的添加量能够改变 ZnO 纳米线的长度, 使其具有更高的长径比, 但 PEI 的加入会增加溶液的 pH 值<sup>[14]</sup>。在反应过程中, OH<sup>-</sup> 增多促进 Zn(OH)<sub>2</sub> 生成, 进而反应生成更多的 ZnO, 增加 ZnO 纳米线的长度。随着 PEI 的增多, 生长溶液中的 PEI 容易与 Zn<sup>2+</sup> 发生配位, 导致溶液中 Zn<sup>2+</sup> 浓度降低, 低浓度的 Zn<sup>2+</sup> 使纳米阵列的生长速度变缓<sup>[15]</sup>。当



(a) 0 mmol/L (b) 1.5 mmol/L



(c) 3 mmol/L (d) 4.5 mmol/L



(e) 6 mmol/L (f) 9 mmol/L

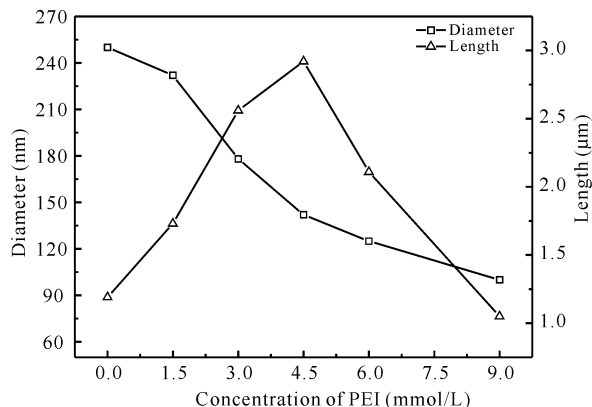
图4 不同 PEI 浓度下生长的 ZnO 纳米线的表面形貌和截面形貌扫描电镜图

Fig. 4 Top and cross-sectional SEM images of the ZnO nanowires grown at various PEI concentrations

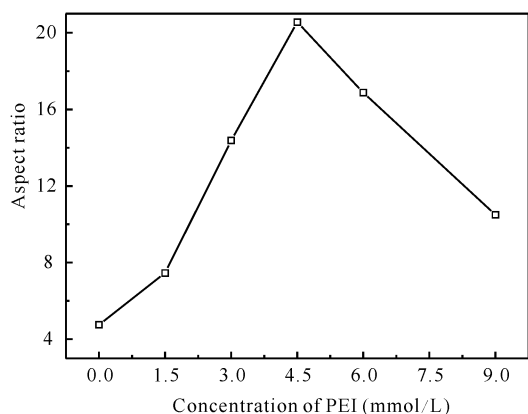
PEI 的浓度进一步增加时, 溶液中的 Zn<sup>2+</sup> 越来越少, 不利于 ZnO 纳米线的生长, 同时溶液 pH 值增大, 衬底上的 ZnO 纳米线也被溶液所溶解, ZnO 形成减少,

导致 ZnO 纳米线的长度变短<sup>[13]</sup>。因此,本实验制备的 ZnO 纳米线在 4.5 mmol/L PEI 下长度较适宜。

由图 5a 可得,随着 PEI 浓度从 0 mmol/L 增加到 9 mmol/L,ZnO 纳米线的平均直径是逐渐减小的,从 250 nm 减小到 100 nm,PEI 抑制径向的生长效果明显;而 ZnO 纳米线的平均长度则呈现出先增长再变短的现象,这是由于高浓度 PEI 对其抑制作用增强,所以 ZnO 纳米线的长径比也先增加再降低,首先从 4.76 增大到 20.56,再从 20.56 减小到 10.5。PEI 浓度为 4.5 mmol/L 时,平均长度达到最大值,约为 2.92  $\mu\text{m}$ ,此时 ZnO 纳米线的长径比也最大,为 20.56(图 5b)。



(a)平均长度和直径The average length and diameter



(b)长径比The aspect ratio

图 5 不同 PEI 浓度下氧化锌纳米线长度、直径及长径比的变化曲线

Fig. 5 Curves of length, diameter and aspect ratio of ZnO nanowires at different PEI concentration

### 3 结论

本研究使用激光分子束外延法沉积 ZnO 种子层,以 ITO 导电玻璃为载体,采用化学浴沉积法,利用  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、六亚甲基四胺和 PEI 成功地制备 ZnO 纳米线阵列,并讨论 ZnO 种子层的结晶性、PEI 浓度对 ZnO 纳米线阵列的影响。在 ITO 衬底温度为  $200^\circ\text{C}$  时,ZnO 种子层呈六角纤锌矿形态,结晶性良

好并沿 c 轴取向,生长于其上的 ZnO 纳米线也垂直于衬底排列,呈规则均匀的六角纤锌矿状。PEI 能够对 ZnO 纳米线的顶端结构和直径产生影响,合适的浓度能生长出高长径比的 ZnO 纳米线,当 PEI 浓度为 4.5 mmol/L,可获得取向良好、结构尺寸均匀、长径比为 20.56 的 ZnO 纳米线。

### 参考文献:

- [1] WANG Z Q,GONG J F,SU Y,et al. Six-fold-symmetrical hierarchical ZnO nanostructure arrays: Synthesis, characterization,and field emission properties[J]. Crystal Growth & Design,2010,10(6):2455-2459.
- [2] KWAK C H,WOO H S,ABDEL-HADY F,et al. Vapor-phase growth of urchin-like Mg-doped ZnO nanowire networks and their application to highly sensitive and selective detection of ethanol[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2016,223:527-534.
- [3] KIM S K,GOPI C V V M,RAO S S,et al. Highly efficient yttrium-doped ZnO nanorods for quantumdot-sensitized solar cells[J]. Applied Surface Science,2016,365:136-142.
- [4] YIN Y T,QUE W X,KAM C H. ZnO nanorods on ZnO seed layer derived by sol-gel process[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology,2010,53(3):605-612.
- [5] GHOUL M,BRAIEK Z,BRAYEK A,et al. Synthesis of core/shell ZnO/ZnSe nanowires using novel low cost twostep selector chemical deposition technique[J]. Journal of Alloys and Compounds,2015,647:660-664.
- [6] BAXTER J B,WALKERAM,VAN OMMERING K,et al. Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration intodye-sensitized solar cells[J]. Nanotechnology,2006,17(11):304-312.
- [7] SONG J Z,NING X,ZENG H B. ZnO nanowire lines and bundles: Template-deformation-guided alignment for patterned field-electron emitters[J]. Current Applied Physics,2015,15(11):1296-1302.
- [8] CAO B Q,LORENZ M,RAHM A,et al. Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition[J]. Nanotechnology,2007,18(45):455707. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/45/455707>.
- [9] HUANG M H,WU Y,FEICK H,et al. Catalytic growth of Zinc oxide nanowires by vaportransport[J]. Adv Mater,2001,13(2):113-116.
- [10] LI Y,MENG G W,ZHANG L D,et al. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties[J]. Appl Phys Lett,2000,76(15):2011-2013.

(下转第 443 页 Continue on page 443)



- intermediates of 7-ADCA and 7-ACA[J]. *Chemical Techno-Economics*, 2004(4):18-23.
- [2] CONLON H D, BAQAI J, BAKER K, et al. Two-step immobilized enzyme conversion of cephalosporin C to 7-amino cephalosporanic acid[J]. *Biotechnology and Bio-engineering*, 1995, 46(6):510-513.
- [3] BIANCHI D, BORTOLO R, GOLINI P, et al. Enzymatic transformation of cephalosporin C to 7-ACA by simultaneous action of immobilized d-ammo acid oxidase and glutaryl-7-ACA acylase[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1998, 73(2/3):257-268.
- [4] LUO H, LI Q, YU H, et al. Construction and application of fusion proteins of d-amino acid oxidase and glutaryl-7-aminocephalosporanic acid acylase for direct bioconversion of cephalosporin C to 7-aminocephalosporanic acid[J]. *Biotechnol Lett*, 2004, 26(11):939-945.
- [5] LOPEZ-GALLEGO F, BATENCOR L, HIDALGO A, et al. One-pot conversion of cephalosporin C to 7-aminocephalosporanic acid in the absence of hydrogen peroxide[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2005, 347(14):1804-1810.
- [6] TAN Q, ZHANG Y W, SONG Q S, et al. Single-pot conversion of cephalosporin C to 7-aminocephalosporanic acid in the absence of hydrogen peroxide[J]. *World Journal Microbiology and Biotechnology*, 2010, 26:145-152.
- [7] TAN Q, YUAN J, SONG Q S, et al. Conversion of cephalosporin C to 7-aminocephalosporanic acid using cell-bound and support-bound enzymes[C]. *The 3rd Sino-Thai International Conference on Traditional Medicine and Natural Products*, 2008:155-159.
- [8] CHENG S W, WEI D Z, SONG Q X. Extraction penicillin G acylase from *Alcaligenes faecalis* in recombinant *Escherichia coli* with cetyl-trimethylammoniumbromide[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 32(1):56-60.
- [9] KHEIROLOMOOM A, ARDJMAND M, FAZELINIA H, et al. Isolation of penicillin G acylase from *Escherichia coli* ATCC 11105 by physical and chemical treatments[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2001, 8(3):223-227.
- [10] PARK S W, KIM Y I, CHUNG K H, et al. Improvement of stability of immobilized GL-7-ACA acylase through modification with glutaraldehyde[J]. *Process Biochemistry*, 2001, 37(2):153-163.
- [11] BAI J, RODRIGUEZ A M, MELENDEZ J A, et al. Overexpression of catalase in cytosolic or mitochondrial compartment protects HepG2 cells against oxidative injury[J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 1999, 274(37):26217-26224.

(责任编辑:陆雁)

(上接第 437 页 Continue from page 437)

- [11] LIU B, ZENG H C. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(15):4430-4431.
- [12] 杨詹, 施媛媛, 孙喜莲, 等. 化学浴沉积过程中的氧化锌微米棒与纳米棒研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(z2):93-96.
- YANG Z, SHI Y Y, SUN X Y, et al. Study on ZnO nanorods as well as mirorods formed in the chemical bath deposition combined with sol-gel processes[J]. *Mayerials Review*, 2009, 23(z2):93-96.
- [13] 张春梅, 姚凤兰, 齐磊, 等. 聚乙烯亚胺对氧化锌纳米阵列形貌的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(10):2762-2765.
- ZHANG C M, YAO F L, QI L, et al. Effect of polyethyleneimine on the morphology of ZnO nanorod arrays[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(10):2762-2765.
- [14] 李经忠, 王青青, 余海. 新型非病毒载体聚乙烯亚胺介导基因转染参数的研究[J]. *中国生物医学工程学报*, 2006, 25(4):481-487.
- LI J Z, WANG Q Q, YU H. Gene transfer by the new type nonviral vector polyethylenimine[J]. *Chinese Journal of Biomedical Engineering*, 2006, 25(4):481-487.
- [15] WU W B, HU G D, CUI S G et al. Epitaxy of vertical ZnO nanorod arrays on highly (001)-oriented ZnO seed monolayer by a hydrothermal route[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(11):4014-4020.

(责任编辑:米慧芝)