

文章编号: 1000-7032(2013)02-0218-07

透明导电 ZnO 薄膜的电化学制备及性能研究

孙芳芳¹, 贺蕴秋^{1,2*}, 李一鸣¹, 李 乐¹, 储晓菲¹, 黄河洲¹

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092;

2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以修饰的 ITO 玻璃为衬底, 以不同浓度 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为电解质溶液, 采用阴极恒流沉积法制备了不同纳米结构的 ZnO 薄膜。用 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FE-SEM)、四探针仪 (RTS-8)、紫外-可见 (UV-Vis) 光谱仪、循环伏安等分别表征薄膜的晶相、形貌和厚度、方块电阻、紫外-可见光透过率和氧化还原电位。结果表明: 低浓度溶液沉积得到的 *c* 轴取向 1D ZnO 纳米柱和高浓度溶液沉积得到的致密 2D 六方 ZnO 纳米片在可见光范围 (400 ~ 900 nm) 的透过率均可高达 85% 以上, 方块电阻约为 $14.5 \Omega/\square$ 。两种结构的氧化还原电位有显著区别, 纳米柱的为 $-0.54 \text{ V}(\text{vs. SCE})$, 而纳米片的为 $-0.72 \text{ V}(\text{vs. SCE})$, 说明纳米片状的 ZnO 薄膜具有更为良好的化学稳定性。

关键词: ZnO 薄膜; 恒电流; 修饰; 透明电极

中图分类号: O642

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133402.0218

Transparent Conductive Properties of ZnO Thin Films Prepared by Electrochemical Deposition

SUN Fang-fang¹, HE Yun-qiu^{1,2*}, LI Yi-ming¹, LI Le¹, CHU Xiao-fei¹, HUANG He-zhou¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

* Corresponding Author, E-mail: heyuqiu@Tongji.edu.com

Abstract: By using the constant-current electrochemical method, nanostructure ZnO was deposited on the modified ITO substrate. the relationship between $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration and the morphology, the crystalline phases, morphology and thickness, sheet resistances, transmittance, the oxidation and reduction potential were researched by XRD, FE-SEM, RTS-8, UV-Vis, Cyclic Voltammetry. The results indicated that one-dimensional(1D) nanopillars were prepared by low concentration of electrolyte, whereas two-dimensional(2D) nanodisks with compact hexagonal were obtained by high concentration of electrolyte. UV-Vis spectroscopy revealed that the transmittance of ZnO nanopillars and nanodisks were more than 85% at the range of 400 ~ 900 nm, RTS-8 analysis indicated that sheet resistances of ZnO thin films are about $14.5 \Omega/\square$, Cyclic Voltammetry analysis indicated significant differences of the potentials of oxidation and reduction between two kinds of morphology, whose ZnO nanopillars were $-0.54 \text{ V}(\text{vs. SCE})$ and ZnO nanodisks were $-0.72 \text{ V}(\text{vs. SCE})$, respectively. The results revealed that ZnO thin films with nanodisks had better chemical stability.

Key words: ZnO films; constant-current; modification; transparency electrode

收稿日期: 2012-12-11; 修订日期: 2013-01-02

基金项目: 国家自然科学基金 (50672066) 资助项目

作者简介: 孙芳芳 (1988 -), 女, 江西乐平人, 主要从事透明导电氧化物薄膜的研究。

E-mail: supure_fangfang@126.com

1 引言

透明导电氧化物薄膜具有优异的光电性能,可以作为透明电极应用在发光二极管(LED)^[1-3]和太阳能电池^[4,6]等光电器件中,提高其光电转换率。ZnO 是一种宽禁带半导体。Zn²⁺ 具有 3d¹⁰4s⁰ 典型的电子结构,载流子在导带底形成 4s⁰ 轨道。4s⁰ 轨道球形对称,轨道的部分重叠提高了载流子的迁移率^[7],成为获得低电阻率 ZnO 薄膜的有利条件。同时,由于其 d 轨道是满带,不会在可见光发生 d-d 轨道跃迁^[8],所以 ZnO 在可见光波段的透过率达到 85% 以上。

ZnO 的薄膜制备方法有很多,如热蒸发、气相化学沉积和脉冲激光沉积等物理方法^[9-11],水热法、溶剂热法、溶胶凝胶法、电化学法等化学方法^[12-21]。与其他方法相比,电化学方法具有沉积温度低、沉积快、工艺简单等优点。1996 年,Peulon 等^[19]和 Izaki 等^[22]在硝酸盐水溶液中通过电化学沉积制备出 ZnO 薄膜,发现 ZnO 薄膜沿着 c 轴方向定向生长成 1D 纳米柱,但是在可见光范围内的透过率不高。研究还涉及在不同衬底上,如 GaN^[23]、ITO^[24]、SnO₂^[25]、Au/Si^[26]、ZnO^[27]、Zn 片^[28]等表面的 1D 纳米柱形成。沉积温度、时间、电解液浓度和 pH 值等参数对 ZnO 的生长及其纳米结构都有一定的影响^[29-32]。电化学沉积一般以 KCl 作为支持电解液,硝酸锌作为电解液。当硝酸锌浓度低时,沿着[0001]方向定向生长;当硝酸锌浓度高时,高浓度的 Cl⁻ 离子吸附在 ZnO 的(002)面,阻止在[0001]方向的定向生长,沿着非极性面的方向[1010]优先生长并得到纳米墙^[31]。KCl 支持电解液的加入会在 ZnO 薄膜上引入杂质,阻碍了单纯研究 ZnO 薄膜性能。

本文采用阴极恒电流的方法,用氯化锌的二甲基亚砜(DMSO)非水溶液修饰 ITO 玻璃,然后以修饰的 ITO 玻璃为衬底,在纯硝酸锌的水溶液中沉积得到不同纳米结构的 ZnO 薄膜。研究了不同结构薄膜的紫外-可见光透过率和方块电阻,并通过循环伏安法探讨两种结构薄膜的氧化还原电位,发现不同纳米结构 ZnO 薄膜均具有较高的可见光透过率和较低的方块电阻,但片状 ZnO 薄膜具有相对更高的氧化还原电位,更稳定,因此更加适用于太阳能电池的缓冲层。

2 实验

2.1 ZnO 薄膜的制备

在沉积 ZnO 薄膜前,室温下,在 0.03 mol/L ZnCl₂ 的二甲基亚砜(DMSO)溶液中以 0.5 mA 的阴极恒电流对 ITO 衬底进行 150 s 的处理,沉积后在 70 °C 保温 30 min。这一 ITO 的表面修饰将有利于 ZnO 薄膜的沉积。在 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 mol/L 的 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 水溶液中,以经过修饰的 ITO 玻璃为工作电极(2 cm × 2.5 cm),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 片(2.5 cm × 2.5 cm)为对电极,在 55 °C 和 2 mA 的阴极电流下沉积 60 min,获得不同厚度的纳米结构 ZnO 薄膜。将薄膜在 100 °C 的烘箱中保温 30 min。

2.2 样品的结构和性能表征

薄膜的晶相分析采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-RB 12 kW),衍射源为铜靶 Cu Kα, λ = 0.154 18 nm,电流为 60 mA,电压为 40 kV,扫描速度为 5(°)/min。用场发射扫描电镜(FE-SEM, Quanta 200FEG 型)观察薄膜样品的微观形貌和厚度,元素的含量分析则采用配有场发射扫描电镜的能谱仪(EDS)。薄膜样品的方块电阻测试采用四探针仪(RTS-8)。薄膜的紫外-可见光透过率测试采用紫外-可见吸收光谱仪(UV-22501PC),测试范围为 200 ~ 900 nm。用 CHI600C 型电化学工作站测定薄膜样品的循环伏安曲线,以饱和甘汞电极为参比电极,Pt 丝作为参比电极,ZnO 薄膜为工作电极,采用 1 mol/L 的 KCl 作为支持电解液,扫描的电位范围为 -1 ~ 1 V,扫描速度为 10 mV/s。

3 结果与讨论

3.1 预处理沉积层的表征

图 1(a)为在溶剂为 DMSO 的 ZnCl₂ 溶液中沉积 150 s 后的 ITO 表面的 EDS 谱图,Zn 的原子数百分比为 6%,说明 ITO 表面已经有一定量的 ZnO 沉积。图 1(b)为未经修饰的 ITO 玻璃,以及恒电流 0.5 mA、室温下在 0.03 mol/L ZnCl₂ 的 DMSO 溶液中分别沉积 150 s(A)和 60 min(B)的 ITO 玻璃的 XRD 谱,可以看到 3 个 XRD 谱都没有 ZnO 衍射峰,说明无论沉积时间长短,用二甲基亚砜 ZnCl₂ 溶液沉积得到的都是无定形 ZnO。

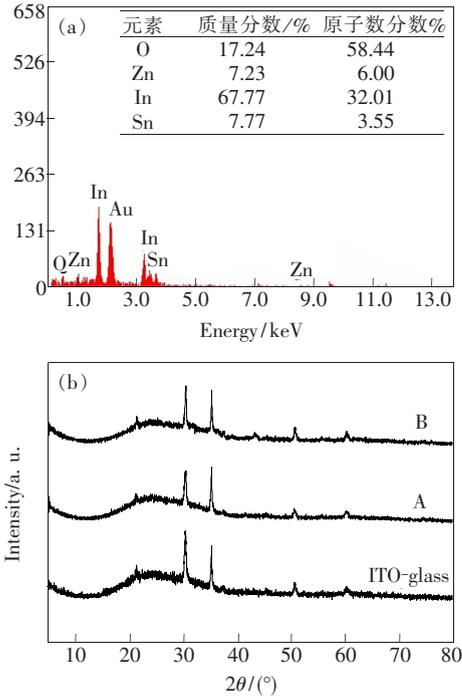


图 1 (a) 以 0.03 mol/L 的 ZnCl_2 的 DMSO 溶液修饰 150 s 的 ITO 表面的 EDS 谱图; (b) 未经修饰的 ITO 玻璃、修饰 150 s (A) 和 60 min (B) 的 ITO 玻璃的 XRD 谱。

Fig. 1 (a) EDS spectra of ITO modified 150 s in 0.03 mol/L ZnCl_2 DMSO solution. (b) XRD patterns of ITO unmodified, modified 150 s (A) and 60 min (B).

3.2 晶相分析

图 2 为以修饰 (a) 和未经修饰 (b) 的 ITO 玻璃为衬底, 在浓度为 0.01 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中沉积 60 min 所得薄膜的 XRD 谱。与标准的六方纤锌矿 ZnO (PDF36-1451, 图 2 Reference) 对比, 图 2(a)、(b) 在 $2\theta = 34.421^\circ$ 附近均出现强的 (002) 衍射峰, 说明未经修饰和经过修饰的 ITO 表面都存在定向生长的倾向。图 2(a)

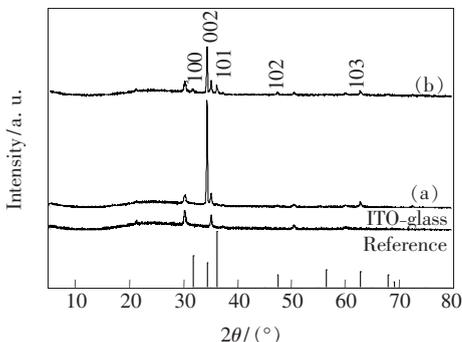


图 2 在不同衬底上沉积得到的 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of ZnO films on different substrates

中 (002) 晶面衍射峰的相对强度更高, 表明衬底修饰可以增加 ZnO 薄膜的定向生长倾向。

图 3 为以修饰的 ITO 玻璃为衬底, 在不同浓度 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中沉积得到的 ZnO 薄膜的 XRD 谱。可以看出随着电解质溶液浓度的增加, ZnO 薄膜晶体的定向生长倾向逐渐减弱直至消失。浓度为 0.005 mol/L (a) 和 0.01 mol/L (b) 沉积得到的 ZnO 薄膜在 $2\theta = 34.421^\circ$ 附近出现最强的 (002) 衍射峰, 定向生长倾向非常明显; 0.05 mol/L 溶液中沉积的 ZnO 薄膜 (c) 的定向生长显著减弱; 而 0.1 mol/L (d) 溶液沉积的薄膜已经没有了定向生长的特点。

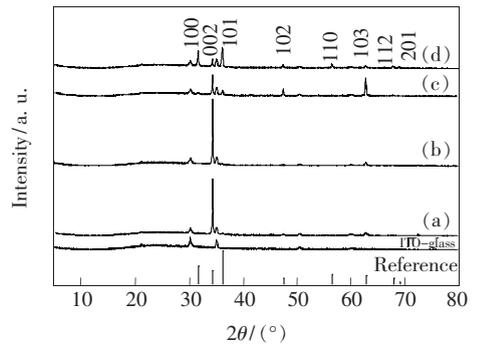


图 3 不同浓度 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中沉积得到的 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of ZnO films with varying $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentrations of (a) 0.005 mol/L, (b) 0.01 mol/L, (c) 0.05 mol/L and (d) 0.1 mol/L, respectively. The reference is the chart of ZnO (PDF 36-1451).

3.3 ZnO 薄膜的形貌分析

图 4 中 FE-SEM 照片表征了在不同浓度下沉积得到的 ZnO 薄膜的表面形貌和厚度。图 4(a) 显示的是仅仅在 ZnCl_2 的二甲基亚砷溶液中沉积 150 s 所获得的 ITO 表面微观形貌, 由小于 100 nm 的致密晶粒构成, 由于前述经过修饰的 ITO 玻璃的 XRD 图谱中没有 ZnO 晶相, 因此可以判断图中显示的是 ITO 晶粒。图 4(b)、(d) 是在修饰的 ITO 上沉积 60 min 的 ZnO 薄膜的表面微观形貌, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度分别为 0.01 mol/L 和 0.05 mol/L。图 4(b) 显示的 ZnO 薄膜为柱状六方纤锌矿, 柱状晶体的直径大小约为 30 ~ 70 nm, 晶体之间有空隙; 图 4(c) 是同一薄膜的截面图, 可以清楚地观察到 ZnO 定向生长的柱状结构。图 4(d) 显示的 ZnO 薄膜为致密的六方纳米片, 直径约为 300 nm, 厚度为 20 ~ 30 nm; 图 4(e)

是同一薄膜的截面图, 图中可以看到薄膜生长非常致密, 但没有图 4(b) 中的柱状结构。不同浓度溶液沉积的 ZnO 形貌和 XRD 的分析相符, 显示出低浓度溶液沉积薄膜沿 c 轴定向生长的特点, 而高浓度条件下定向生长消失。表 1 是在不同浓度的溶液中沉积 ZnO 薄膜的厚度。可以看到, 扣除实验误差, 低浓度定向生长时, 浓度增加, ZnO

表 1 不同浓度沉积得到的 ZnO 薄膜的参数

Table1 Summary of deposition parameters, thickness, morphology of the ZnO films deposited by different $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ concentrations

$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	I / mA	厚度 / nm	择优取向
0.005	2	450	(002)
0.01	2	360	(002)
0.05	2	700	(002), (103)

薄膜厚度并没有增厚; 而在高浓度非定向生长时, 薄膜的生长厚度则明显增加。

3.4 导电性能的分析

图 5 是经修饰的 ITO 玻璃在不同浓度溶液中沉积的薄膜的方块电阻。可以看到, 在浓度为 0.005, 0.01, 0.05 mol/L 的硝酸钾水溶液中沉积得到的薄膜的方块电阻基本相同, 约为 $14.5 \Omega / \square$ 。这一结果说明: 不同显微结构的 ZnO 的电性能没有显著区别, 均有良好的导电性能。而在浓度为 0.1 mol/L 溶液中沉积的薄膜的方块电阻有所增大, 为 $28.92 \Omega / \square$, 可能与晶粒生长过大、薄膜质量下降有关。在 0.01 mol/L 硝酸钾溶液中沉积的 ITO 未经表面修饰的 ZnO 薄膜, 其方块电阻略低于修饰 ITO 衬底上的 ZnO 薄膜, 约为 $16 \Omega / \square$ 。

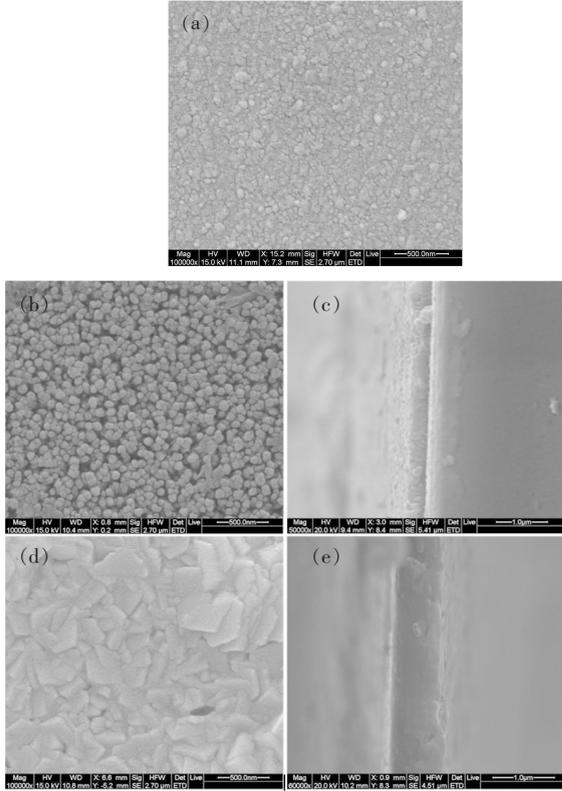


图 4 不同沉积条件下的 ZnO 薄膜的 FE-SEM 图。(a) 在 $ZnCl_2$ 的二甲基亚砜溶液中沉积 150 s 的 ITO 表面形貌; (b) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 0.01 mol/L, 沉积 60 min 得到的 ZnO 薄膜的表面形貌; (c) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 0.01 mol/L, 沉积 60 min 得到的 ZnO 薄膜的截面图; (d) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 0.05 mol/L, 沉积 60 min 得到的 ZnO 薄膜的表面形貌; (e) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 0.05 mol/L, 沉积 60 min 得到的 ZnO 薄膜的截面图。

Fig. 4 FE-SEM images of ZnO films. (a) ITO surface deposited in $ZnCl_2$ DMSO solution for 150 s. (b) Surface of ZnO film deposited at 0.01 mol/L $ZnCl_2$ concentration for 60 min. (c) Cross-section of ZnO film deposited at 0.01 mol/L $ZnCl_2$ concentration for 60 min. (d) Surface of ZnO film deposited at 0.05 mol/L $ZnCl_2$ concentration for 60 min. (e) Cross-section of ZnO film deposited at 0.05 mol/L $ZnCl_2$ concentration for 60 min.

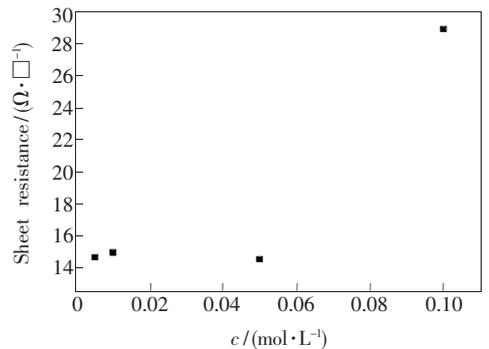


图 5 不同浓度沉积得到的 ZnO 膜表面方块电阻

Fig. 5 Sheet resistances of ZnO thin films as a function of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ concentration

3.5 光学性能的分析

图 6(a)、(b)、(c) 为 ITO 衬底修饰后在 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度分别为 0.005, 0.01, 0.05 mol/L 溶液中沉积的 ZnO 薄膜的可见光透过率。不同浓度沉积的 ZnO 薄膜尽管厚度不同(表 1), 显微结构不同, 但在可见光的透过率均高于 85%。图 6(d) 为在 0.1 mol/L 溶液中沉积的 ZnO

薄膜的透过率,尽管 ITO 衬底也经过修饰,但透过率却显著降低,根据不同浓度沉积溶液薄膜的显微结构变化判断,这一浓度溶液与沉积的晶体为非定向生长,并可能因晶粒生长过大,导致透过率下降。图 6(e) 的 ZnO 薄膜是在未经修饰 ITO 上沉积的(0.1 mol/L 硝酸锌溶液),透过率也远低于 80%。可见在修饰的 ITO 玻璃上沉积有助于提高 ZnO 薄膜的透过率。文献[30]报道的不同

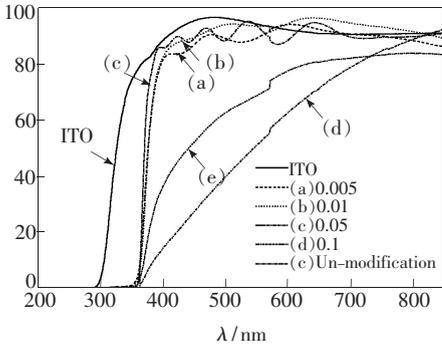


图 6 不同沉积条件下的 ZnO 薄膜的紫外-可见透射光谱
Fig. 6 Transmittance spectra of ZnO films deposited at varying $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentrations

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度制备的纳米钉、纳米柱、纳米片和纳米墙等不同显微结构 ZnO 薄膜的可见光透过率都小于 80%,因此可以认为,虽然修饰后的 ITO 衬底的表面结构尚不明确,但修饰的确能显著提高 ITO 上形成的 ZnO 薄膜的可见光透过率。

3.6 氧化还原电位分析

图 7 为定向生长的纳米柱和非定向生长纳米片状 ZnO 薄膜的循环伏安曲线,用以确定不同薄膜的还原反应电位。图 7(a)为从 1 V 开始向 -1 V 的电位扫描得到的环扫。当从 1 V 向 -1 V 扫描时,随着扫描的电位降低,在 ZnO 薄膜电极上发生如式(1)所示的反应,ZnO 被还原, H^+ 进入到 ZnO 的表面晶格中, Zn^{2+} 得电子被还原;当从 -1 V 向 1 V 扫描时,随着扫描电位的升高,在 ZnO 薄膜电极上发生式(1)的逆反应, H^+ 从 ZnO 的晶格中释放出来, Zn^+ 失去电子被氧化,相同的扫描电压下逆反应产生的电流相对于正反应产生的电流小,这意味着 ZnO 晶格释放的 H^+ 所需的

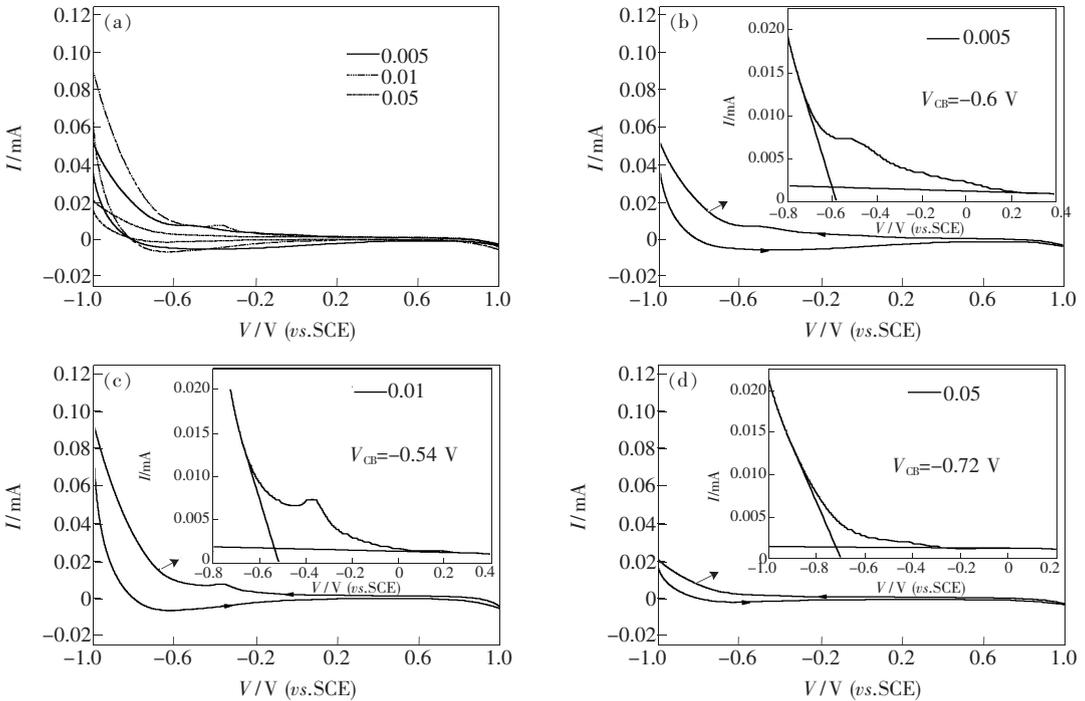
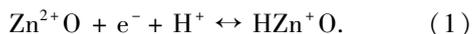


图 7 循环伏安图。(a)从 1 V 开始向 -1 V 的环扫;(b)0.005 mol/L 得到的 ZnO 薄膜;(c) 0.01 mol/L 得到的 ZnO 薄膜;(d)0.05 mol/L 得到的 ZnO 薄膜。

Fig. 7 (a)Cyclic voltammogram of ZnO film electrode in KCl (1 mol/L, pH = 7) scanned at a rate of 10 mV/s, Which are deposited in solution $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentrations of 0.005 mol/L(b), 0.01 mol/L(c), 0.05 mol/L(d), respectively. The insets respectively show the onset reduction potential, that conforms to the condition band edge potential, was determined from the intersection point of the two linear lines.

能量比结合 H^+ 所需的能量要高。



从图 7(a) 可以看出,在相同的扫描电位下,浓度为 0.05 mol/L 沉积得到的纳米片状 ZnO 薄膜的电流最小,浓度为 0.01 mol/L 沉积得到的纳米柱状 ZnO 薄膜的电流最大,浓度为 0.005 mol/L 沉积得到的纳米柱状 ZnO 薄膜的电流居中。结合图 7(b)、(c)、(d) 中插图估算的还原电位分别为 -0.6 , -0.54 , -0.72 V (*vs.* SCE), 纳米片状 ZnO 薄膜的还原电位最负,可知未定向生长的纳米片状 ZnO 薄膜比定向生长的纳米柱状 ZnO 薄膜性能更为稳定。图 7(b) 中的薄膜在 -0.35 V 附近有一小峰,图 7(c) 中的薄膜约在 -0.5 V 附近也出现一小峰,说明在低电势时就有还原反应发生。两薄膜的结构均为纳米柱结构,可以认为纳米柱状的 ZnO 薄膜,其定向程度越高,稳定性可能越差。通过循环伏安的测试可知,若 ZnO 薄膜的结构改变,氧化还原电位也会随着改变。纳米片状 ZnO 薄膜的还原电位最负,得到的化学性

能最稳定。

4 结 论

研究了修饰的机理。以未修饰过的 ITO 玻璃为衬底,制备出的 ZnO 薄膜的透过率在可见光波段低于 80%。以修饰的 ITO 玻璃为衬底, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 0.01 mol/L 时可以沉积得到粒径为 30 ~ 70 nm 的 1D 纳米柱, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 浓度为 0.05 mol/L 时可以得到六方致密的 2D 纳米片(边长 300 nm)。1D 纳米柱和 2D 纳米片在可见光 400 ~ 900 nm 波段的透过率都达到 85% 以上,方块电阻约为 $14.5 \Omega/\square$,说明通过修饰的 ITO 玻璃衬底可以得到高透过率和低电阻率的 ZnO 薄膜。通过循环伏安分析,纳米片状 ZnO 薄膜的还原电位为 -0.72 V (*vs.* SCE), 纳米柱状 ZnO 薄膜的还原电位分别为 -0.6 V (*vs.* SCE) 和 -0.54 V (*vs.* SCE),说明纳米片状的 ZnO 薄膜具有更良好的化学稳定性。

参 考 文 献:

- [1] Kuo C H, Chang S J, Su Y K, *et al.* Nitride-based near-ultraviolet LEDs with an ITO transparent contact [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, 106(1):69-72.
- [2] Li X, Liu H Y, Liu S, *et al.* InGaN based light emitting diodes with Ga doped ZnO as transparent conducting oxide [J]. *Phys. Stat. Solidi. A*, 2010, 207(8):1993-1996.
- [3] Kuo C H, Yeh C L, Chen P H, *et al.* Low operation voltage of nitride-based LEDs with Al-doped ZnO transparent contact layer [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, 11(9):H269-H271.
- [4] Qiao Q, Beck J, Lumpkin R, *et al.* A comparison of fluorine tin oxide and indium tin oxide as the transparent electrode for P_3OT/TiO_2 solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, 90(7/8):1034-1040.
- [5] Calnal S, Hüpkens J, Rech B, *et al.* High deposition rate aluminum-doped ZnO films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(6):1242-1248.
- [6] Kumara G R A, Kaneko S, Konno A, *et al.* Large area dye-sensitized solar cells: Material aspects of fabrication [J]. *Prog. Photovolt. : Res. Appl.*, 2006, 14(7):643-651.
- [7] Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows [J]. *Appl. Phys.*, 1986, 60(11):R123-R126.
- [8] Mryasov O N, Freeman A J. Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(23):233111-1-24.
- [9] Gao P X, Lao C S, Ding Y, *et al.* Metal/semiconductor core/shell nanodisks and nanotubes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(1):53-62.
- [10] Zhang G, Adachi M, Ganjil S, *et al.* Vertically aligned single-crystal ZnO nanotubes grown on γ -LiAlO₂ (100) substrate by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys.*, 2007, 46(29):L730-L732.
- [11] Lorenz M, Kaidashev E M, Rahm A, *et al.* $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x < 0.2$) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(14):143113-1-3.
- [12] Wang C L, Mao B D, Wang E B, *et al.* Solution synthesis of ZnO nanotubes via a template-free hydrothermal route [J].

- Solid State Commun.* , 2007, 141(11):620-623.
- [13] Liu B, Zeng H C. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm [J]. *Am. Chem. Soc.* , 2003, 125(15):4430-4431.
- [14] Sun Y, Ndifor-Angwafor N G, Riley D J, *et al.* Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth [J]. *Chem. Phys. Lett.* , 2006, 431(4/5/6):352-357.
- [15] Kar A, Dev A, Chaudhuri S. Simple solvothermal route to synthesize ZnO nanosheets, nanonails, and well-aligned nanorod arrays [J]. *Phys. Chem. B*, 2006, 110(36):17848-17853.
- [16] Ayudhya S K N, Tonto P, Mekasuwandumrong O, *et al.* Solvothermal synthesis of ZnO with various aspect ratios using organic solvents [J]. *Cryst. Growth Des.* , 2006, 6(11):2446-2450.
- [17] Santilli C V, Pulcinelli S H, Tokumoto M S, *et al.* In situ UV-Vis and EXAFS studies of ZnO quantum-sized nanocrystals and Zn-HDS formations from sol-gel route [J]. *Eur. Ceramic Soc.* , 2007, 27(13/14/15):3691-3695.
- [18] Bhattacharyya P, Basu P K, Saha H, *et al.* Fast response methane sensor using nanocrystalline zinc oxide thin films derived by sol-gel method [J]. *Sens. Actuators B: Chem.* , 2007, 124(1):62-67.
- [19] Peulon S, Lincot D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structure zinc oxide films [J]. *Adv. Mater.* , 1996, 8(2):166-170.
- [20] Peng W Q, Qu S Q, Cong G W, *et al.* Synthesis and structures of morphology-controlled ZnO nano-and microcrystals [J]. *Cryst. Growth Des.* , 2006, 6(6):1518-1522.
- [21] Cao B Q, Cai W P. From ZnO nanorods to nanoplates: Chemical bath deposition growth and surface-related emissions [J]. *Phys. Chem. C*, 2008, 112(3):680-685.
- [22] Izaki M, Omi T. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1996, 68(17):2439-2340.
- [23] Pauporté T, Lincot D, Viana B, *et al.* Toward laser emission of epitaxial nanorod arrays of ZnO grown by electrodeposition [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2006, 89(23):233112-1-3.
- [24] Anthony S P, Lee J I, Kim J K. Tuning optical band gap of vertically aligned ZnO nanowire arrays grown by homoepitaxial electrodeposition [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2007, 90(10):103107-1-3.
- [25] Tena-Zaera R, Elias J, Wang G, *et al.* Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays from O₂ reduction [J]. *Phys. Chem. C*, 2007, 111(45):16706-16711.
- [26] Cao B, Li Y, Duan G, *et al.* Growth of ZnO nanoneedle arrays with strong ultraviolet emissions by an electrochemical deposition method [J]. *Cryst. Growth Des.* , 2006, 6(5):1091-1095.
- [27] Cao B, Teng X, Heo S H, *et al.* Different ZnO nanostructures fabricated by a seed-layer assisted electrochemical route and their photoluminescence and field emission properties [J]. *Phys. Chem. C* , 2007, 111(6):2470-2476.
- [28] Yang J H, Liu G M, Lu J, *et al.* Electrochemical route to the synthesis of ultrathin ZnO nanorod/nanobelt arrays on zinc substrate [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2007, 90(10):103109-1-3.
- [29] Pradhan D, Leung K T. Vertical growth of two dimensional zinc oxide nanostructures on ITO-coated glass: Effects of deposition temperature and deposition time [J]. *Phys. Chem. C*, 2008, 112(5):1357-1364.
- [30] Pradhan D, Leung K T. Controlled growth of two-dimensional and one dimensional ZnO nanostructures on indium tin oxide coated glass by direct electrodeposition [J]. *Langmuir* , 2008, 24(17):9707-9716.
- [31] Pradhan D, Sindhvani S, Leung K T. Parametric study on dimensional control of ZnO nanowalls and nanowires by electrochemical deposition [J]. *Nanoscale Res. Lett.* , 2010, 5(11):1727-1736.
- [32] Illy B N, Cruickshank A C, Schumann S, *et al.* Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic application: Controlling film thickness and orientation [J]. *Mater. Chem.* , 2011, 21(34):12949-12957.