

聚丙烯酰胺凝胶法制备氧化锌铝(AZO)粉体

王志勇, 彭超群, 王日初, 王小锋, 刘兵

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要:采用聚丙烯酰胺凝胶法制备 Al 掺杂 ZnO(AZO)前驱体, 在 500 和 600 °C下煅烧获得 AZO 粉体。采用 DSC、XRD、SEM、UV-vis 吸收和荧光发光(PL)对粉体进行表征, 研究 Al 掺杂浓度对 AZO 粉体光学性能的影响。结果表明: 在 600 °C煅烧温度下, Al³⁺的固溶度可高达 8%(摩尔分数), 掺杂后的 AZO 粉体晶粒尺寸明显减小; 随着掺杂浓度提高, AZO 粉体的紫外吸收波长先“蓝移”而后“红移”, 当 Al 掺杂浓度为 5.5%(摩尔分数)时, 紫外吸收波长最短, 为 367 nm(3.38 eV); 未掺杂与 Al 掺杂的 ZnO 粉体均具有 406 nm 的近边紫外峰和 430 nm 的蓝光发射峰。

关键词: AZO 粉体; UV-vis 吸收; 光致发光; 聚丙烯酰胺凝胶法; 紫外发射; 蓝光发射

中图分类号: TP104

文献标志码: A

Precipitation of Al-doping-ZnO (AZO) powders by polyacrylamide gel method

WANG Zhi-yong, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, LIU Bing

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Al-doping-ZnO (AZO) precursors were successfully synthesized by the polyacrylamide gel rout. The AZO powders were obtained at the calcining temperatures of 500 and 600 °C. The powders were characterized with DSC, XRD, SEM, UV-vis spectrometer and luminescent spectrometer. The influence of Al concentration in the solution on optical properties of AZO powders was investigated. The results show that Al doping concentration in the solution is 8% (mole fraction) at the calcining temperature of 600 °C. The grain size of powders decreases with increasing Al concentration. A blue shift of the UV-vis absorbance wavelength is observed firstly, and then a red shift later with increasing Al concentration. While the Al concentration reaches 5.5% (mole fraction), the shortest absorbance wavelength is 367 nm (3.38 eV). The UV peak of 406 nm and blue emission peak of 430 nm are detected in both non-doped and doped samples.

Key words: AZO powder; UV-vis absorbance; photoluminescence; polyacrylamide gel rout; ultraviolet emission; blue emission

ZnO 具有纤锌矿晶体结构, 属于宽能隙多功能半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 meV, 比 GaN(25 meV)高, 这使得 ZnO 材料从理论上具备了从紫外光至可见光范围内发射的本领^[1-2]。为了获得具有窄谱带、高增益系数、稳定光致发光的 ZnO 粉体, 通常对 ZnO 进行金属或非金属掺杂。元素掺杂引起载流子浓度增加, 增加的载流子填入导带中的低

能级, 从而使价带中的电子跃迁到导带中能量较高的能级, 使本征吸收波长向短波方向移动(蓝移)^[3-4]。

ZHAO 等^[5]在 Mg 掺杂 ZnO 光致发光性能的研究中发现随着 Mg 掺杂浓度提高, 粉体的近边紫外发射峰位置发生蓝移。RAJESWARI 和 CHANDRA^[6]发现, Li 掺杂后的 ZnO 粉体的禁带能减小, 而当 Li 掺杂浓度(摩尔浓度)大于 1%, 禁带能又逐渐增大; 但掺杂后

的ZnO粉体在光致发光的过程中没有出现蓝光发光。ELILARASSI和HANDRASEKARAN^[7]在研究Ni掺杂ZnO的荧光性能中观察到:与纯ZnO粉体比较,Ni掺杂ZnO粉体的紫外吸收波长发生红移,并且紫外发射峰和绿光发射峰的强度明显降低。ELILARASSI和CHANDRASEKARAN^[8]在Cu掺杂ZnO粉体的光学性能研究中也发现粉体具有与上述Ni掺杂ZnO粉体相似的荧光特性。MAENSIRI等^[9]采用溶胶-凝胶法成功制备V掺杂ZnO粉体,其紫外吸收波长为364 nm(3.41 eV),但晶体的缺陷发光较多,不仅有紫外发光,还有蓝光、蓝绿光和绿光发光。目前,关于Al掺杂ZnO材料的研究主要集中在AZO导电透明薄膜,对AZO粉体的性能研究甚少^[10-11]。

本文作者通过聚丙烯酰胺凝胶法制备出不同Al浓度掺杂的ZnO(AZO)前驱体,在500和600 °C的温度下煅烧前驱体,获得AZO粉体。采用DSC、XRD、SEM、UV-vis吸收和荧光发光(PL)等手段对粉体进行表征,研究Al掺杂浓度对AZO粉体的紫外-可见光吸收(UV-vis)和光致发光(PL)光学性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料均为分析纯,六水硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)为天津市科密欧化学试剂有限公司生产;九水硝酸铝($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)为天津市科密欧化学试剂有限公司生产;丙烯酰胺($C_2H_3CONH_2$)为天津市瑞金科化学品有限公司生产;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺($(C_2H_3CONH_2)_2CH_2$)为天津市瑞金科化学有限公司生产;过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)为成都科龙化工试剂厂生产;去离子水(H_2O)为实验室自制。

1.2 氧化锌铝(AZO)粉体的制备

按一定比例称取硝酸锌和硝酸铝溶于去离子水中($x(Al):x(Zn)$ 为1.5:100、2.5:100、3.5:100、4.5:100、5.5:100、6.5:100和8.0:100),得到混合溶液,然后加入一定量的单体AM和交联剂MBAM($w(AM):w(MBAM)=20:1$),在引发剂(APS)的作用下和80 °C的水浴环境中形成凝胶。再将所制得的凝胶放入真空干燥箱内,在90 °C温度下干燥120 h,获得氧化锌铝的前驱体。然后将前驱体在一定温度下煅烧处理1 h后,获得AZO粉体。WANG等^[12]和WU等^[13]的研究表明,聚丙烯酰胺(PAM)侧链的分解温度为357 °C左右,主链的分解温度为480 °C左右。因此,选择500和600 °C

为煅烧温度。

1.3 氧化锌铝(AZO)粉体的表征与测试

采用日本理学D/Max2550VB+型X射线衍射仪(XRD)定性的研究AZO粉体的物相组成,采用扫描电子显微镜(Sirion200)观察AZO粉体的形貌,采用紫外-可见光分光光度计(UV2450)和F-4600荧光分度计分别检测AZO粉体的紫外-可见光吸收光谱和光致发光性能。

2 结果与讨论

2.1 AZO粉体的XRD图谱

图1所示为500 °C煅烧温度下保温1 h制备的不同Al掺杂浓度的ZnO试样($x(Zn):x(Al)$ 为0:100、1.5:100、2.5:100、3.5:100、4.5:100和5.5:100)的XRD谱。由图1(a)可知,不同Al浓度掺杂后的ZnO(AZO)衍射图谱与标准PDF卡(JCPDS36-1451)基本一致,没有出现 Al_2O_3 、 $ZnAl_2O_4$ 或其他杂质衍射峰,仍保持纯ZnO的六角纤锌矿结构,表明 Al^{3+} 的掺杂没有破坏ZnO的晶体结构,而是 Al^{3+} 掺入ZnO的晶格中,形成固溶体。随着Al掺杂浓度增加,(002)晶面的半峰宽度增大,晶粒尺寸减小,说明Al在一定程度上阻碍晶粒长大^[14]。同时,晶格中 Al^{3+} 具有吸附氧的作用,随着Al掺杂浓度提高,产生吸附氧的浓度也提高,导致ZnO晶体缺陷浓度增大,晶格生长受到阻碍,晶体结晶程度降低。与(002)晶面衍射峰(见图1(b))相对应的 2θ 值分别为34.344°、34.399°、34.253°、34.278°、34.296°和34.343°,晶格常数c分别为5.210 69、5.208 46、5.221 20、5.221 54、5.216 41和5.214 21 Å(见表2),表明Al掺杂后改变了ZnO的衍射角和晶格常数,随着Al掺杂量的增加,晶格常数c先减小后增大。当掺杂浓度 $x(Al)$ 为1.5%时,由于Al和Zn的电负性差别小,且 Al^{3+} 的半径比 Zn^{2+} 的半径小^[15],因此, Al^{3+} 容易取代ZnO晶格中 Zn^{2+} 的位置,形成置换型固溶体,引起晶格收缩,晶格常数变小。当掺杂量 $x(Al)$ 增至2.5%时,多余的 Al^{3+} 可能进入ZnO的晶格间隙中,或是被 Al^{3+} 取代的 Zn^{2+} 以间隙的形式进入ZnO的晶格中,导致晶格常数偏大。随着Al掺杂量进一步提高,晶格常数有减小的趋势。这主要是由于试样中Al或Zn间隙与置换Al、空位型缺陷共存,当间隙缺陷数量远多于置换型缺陷数量时,晶格常数表现为增大;而当置换型缺陷或空位数量远多于间隙数量时,晶格常数将减小。

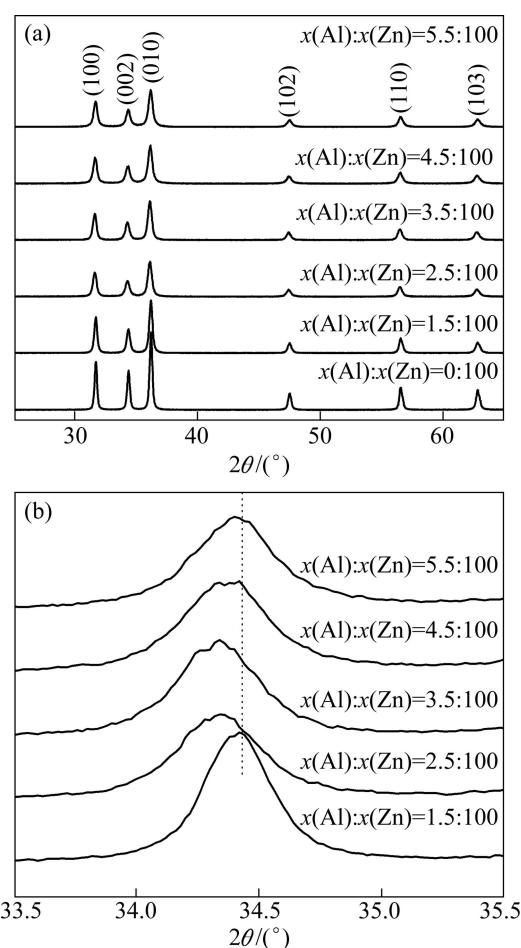


图1 500 °C煅烧温度下不同Al掺杂量的ZnO粉体和(002)晶面的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO powders (a) and (002) Bragg reflections (b) of ZnO powders with different Al doping concentrations at 500 °C

表2 不同Al掺杂量的ZnO粉体晶格参数

Table 2 Lattice constants of ZnO powders with different Al doping concentrations

$x(\text{Al}):x(\text{Zn})$	Lattice constant	
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
0:100	3.254 24	5.210 69
1.5:100	3.251 35	5.208 46
2.5:100	3.259 65	5.221 20
3.5:100	3.258 25	5.221 54
4.5:100	3.256 61	5.216 41
5.5:100	3.255 34	5.214 21

图2所示为600 °C煅烧温度下AZO粉体($x(\text{Al})$ 为6.5%、8.0%)的XRD谱。由图2可知,与掺杂浓度 $x(\text{Al})$ 为6.5%的粉体比较,掺杂浓度 $x(\text{Al})$ 为8.0%的ZnO粉

体的衍射峰宽度明显宽化,晶粒尺寸呈减小趋势。同时,掺杂后的粉体仍没有出现 Al_2O_3 或者 ZnAl_2O_4 的衍射峰,表明Al固溶在ZnO晶格中。

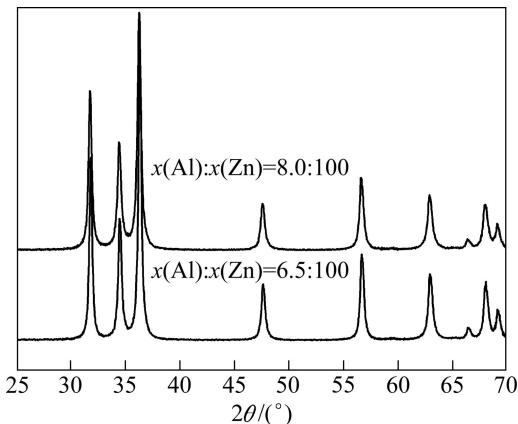


图2 600 °C煅烧温度下ZAO粉体的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of ZAO powders with different Al doping concentrations at 600 °C

2.2 AZO粉体的SEM像

图3所示为不同Al掺杂浓度在600 °C煅烧温度下的AZO粉体的SEM像($x(\text{Al})$ 为0%、1.5%、3.5%、5.5%、6.5%和8.0%)。由图3可知,纯ZnO粉体(见图3(a))颗粒呈球状,分布比较均匀,且尺寸较大,为100~150 nm。随着Al掺杂浓度提高,颗粒尺寸逐渐减小,粉体出现明显的团聚现象,这与XRD的分析结果一致。这是由于 Al^{3+} 容易分散在比表面积大的小晶粒晶界上,阻碍小晶粒的进一步长大,而较大尺寸晶粒晶界上分散 Al^{3+} 浓度小,对晶粒的生长影响较小,因此,粉体的粒度分布不均匀,出现少量的大尺寸颗粒。当掺杂浓度 $x(\text{Al})$ 为5.5%时(见图3(d)),粒度仅为20~40 nm,粉体之间的团聚较为严重。随着Al掺杂浓度进一步提高,粉体的粒径差别较大,大尺寸颗粒逐渐增多。当掺杂浓度 $x(\text{Al})$ 为8.0%时(见图3(f)),粉体出现少量规则的六方柱形貌的颗粒,粒度为130 nm左右。

2.3 AZO粉体的光学性能

2.3.1 紫外-可见光吸收性能

图4所示为600 °C煅烧温度下不同Al掺杂浓度的AZO粉体的室温紫外-可见光吸收光谱(见图4(a))和光学禁带能(图4(b))。由图4可知,掺杂后试样的紫外吸收波长发生蓝移,表明 Al^{3+} 成功地掺杂在ZnO晶格中,这与XRD检测结果一致。由图4(a)可知,未掺杂的ZnO样品在紫外光区吸收较强,在可见光区的吸收相对较弱。与未掺杂的ZnO粉体比较,所有Al掺杂ZnO样品的紫外-可见光吸收强度明显降低,但吸

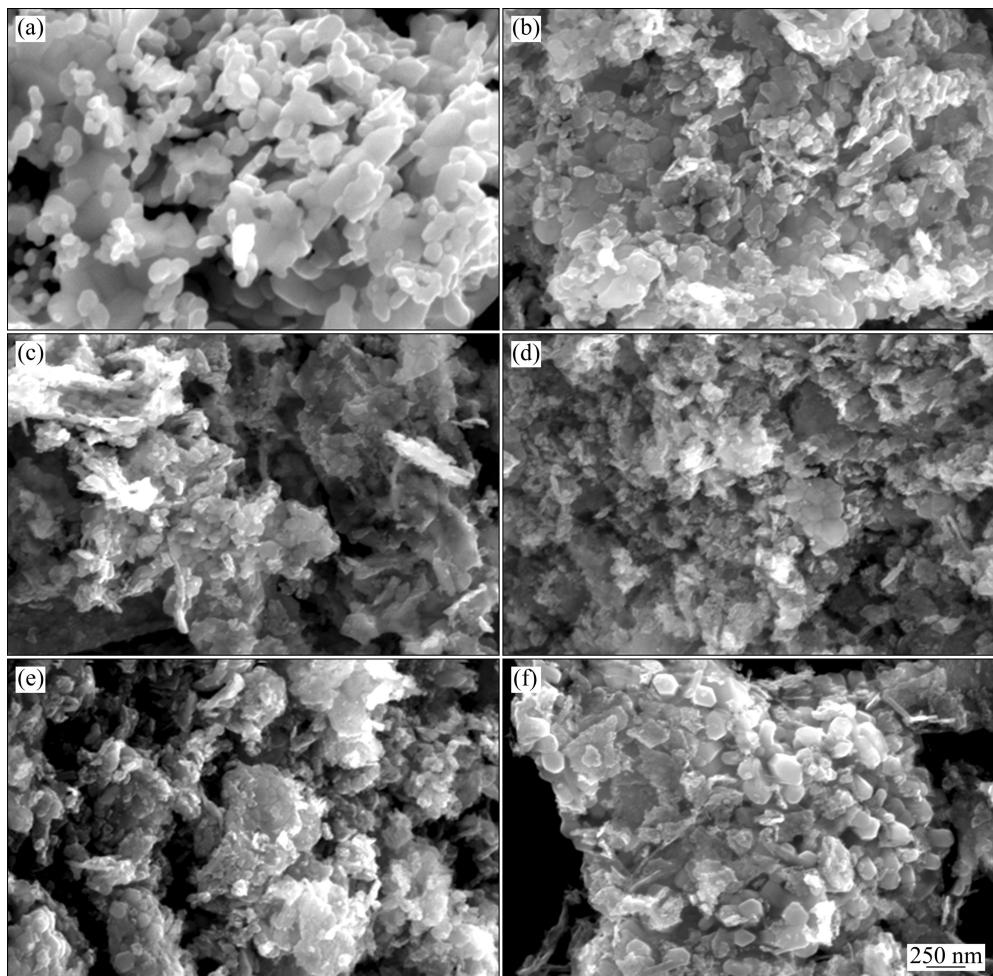


图3 600 °C煅烧温度下不同Al掺杂浓度的AZO纳米粉体的SEM像

Fig. 3 SEM images of AZO nano powders with different Al concentrations at 600 °C: (a) ZnO; (b) 1.5%; (c) 3.5%; (d) 5.5%; (e) 6.5%; (f) 8%

收曲线形状相似。这主要是由于颗粒尺寸、形貌以及表面缺陷分布引起ZnO带隙重整，导致紫外吸收峰宽化程度不均匀^[16]。图4(a)还表明，随着Al掺杂浓度提高，紫外吸收波长并不是一直向短波方向移动(蓝移)，其光学禁带能变化如图4(b)所示。当x(Al)掺杂浓度增至5.5%时，AZO粉体的紫外吸收峰的位置为367 nm (3.379 eV)，相对于纯ZnO(379 nm)有较大蓝移。根据Burstein-Moss禁带效应：

$$\Delta E_g = \left[\frac{h}{2m_e e} \right] (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1)$$

式中： m_e 和 e 分别为电子有效质量和电子电荷； n 为载流子浓度。

由式(1)可知，载流子浓度越大，材料的禁带能越大^[17]。在Al掺杂的ZnO粉体中，Al的价电子比Zn多一个，只需要少量的能量，这个多余的电子就可以

摆脱束缚成为自由电子，提高材料的载流子浓度，因此，随着Al掺杂浓度提高，紫外吸收波长发生明显蓝移。此外，光学禁带能受量子尺寸效应影响，粒子尺寸越小，量子效应越强，禁带能也越大。由XRD和SEM分析可知，Al掺杂浓度增加，晶粒平均尺寸逐渐减小，故吸收波长发生蓝移。当x(Al)大于5.5%时，AZO粉体的禁带能有降低的趋势，其主要原因可能是：

1) Al_{Zn} 和 Al^{3+} 均为施主，为了保持系统材料的电荷中性， Al_{Zn} 和 Al^{3+} 将会导致 $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ 增多，导致自由电子与 $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ 复合的几率增加，因此，当Al的掺杂量继续增加时，自由电子浓度反而降低，禁带宽度变窄^[18-19]。

2) Al的掺杂浓度超过Al在ZnO晶体中的极限固溶度，过多的Al改变了ZnO的能级结构，产生更多的缺陷能级，在价带和导带之间形成受主能级，使电

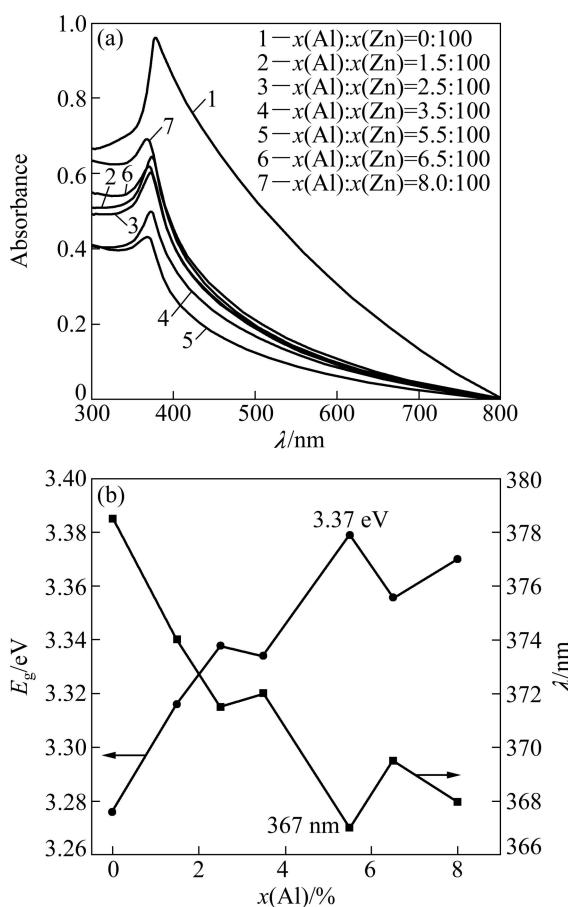


图4 600 °C煅烧温度下不同Al掺杂浓度的ZAO粉体的紫外-可见光吸收光谱(a)和禁带宽度(b)

Fig. 4 UV-absorbance spectra (a) and energy band gaps (b) of ZAO powders with different Al doping concentrations at 600 °C

子跃迁时的能级间距较小,致使试样的紫外吸收红移。

3) 掺杂在ZnO中的Al导致晶格畸变,晶格常数变大,键的本征振动频率减小,结果紫外吸收波长向低能的长波方向移动。

4) Al掺杂浓度过高影响粉体的粒度分布,大尺寸颗粒增多(见图3(e)和(f)),导致粉体的量子尺寸效应减弱,因此,光学禁带能降低。由此可知,适当的Al掺杂可提高样品中载流子的浓度,发生Burstein-Moss移动,光学禁带变宽。图4(a)还显示,与未掺杂的试样相比,掺杂Al的ZnO粉体紫外吸收的强度明显降低,这说明掺杂后的试样晶体缺陷浓度增大,载流子和光子的散射增加,紫外吸收强度降低。

2.3.2 光致发光性能(PL)

图5所示为600 °C煅烧温度下不同Al掺杂浓度的ZAO粉体的光致发光(PL)谱(激发波长为300 nm)。由图5可知,图谱中仅存在一个406 nm的近边紫外发射

峰和一个430 nm的蓝光发射峰。未掺杂和Al掺杂ZnO试样都没有出现由氧空位引起的绿光发射峰^[20],说明采用高分子网络凝胶法制备的AZO粉体经过高温煅烧后,晶体的结晶性能良好,晶格中的氧空位缺陷较少,Al³⁺以间隙或占据氧空位的形式存在于ZnO晶体中。在波长为406 nm处的近边紫外发射峰的强度较高,该峰产生于ZnO导带上自由电子与空穴(自由激子)的复合。这表明过多的Al³⁺固溶于ZnO晶格中,为了保持体系的电荷中性,粉体形成锌空位缺陷。与未掺杂Al的试样比较,掺杂试样的近边紫外发射峰向短波方向移动。根据Burstein-Moss光学禁带效应可知,Al³⁺能提供自由电子,作为施主能级,提高材料的载流子浓度,光学禁带宽度变大,导致近边紫外发射峰发生微弱蓝移^[21],这与CHEN等^[22]的研究结果一致。此外,图5还表明在430 nm处有一个较弱的深能级蓝光发射峰,是由ZnO中的Zn间隙施主能级电子向价带空穴的复合引起^[23],说明Al³⁺取代晶格中的Zn²⁺,导致Zn²⁺以间隙的形式存在。同时,蓝光发射强度明显偏低,这主要是因为Al³⁺主要占据晶格间隙或填补氧空位的位置,只有少量的Al³⁺占据晶格中Zn²⁺的位置。图5还表明Al掺杂后试样的蓝光发射峰趋于平缓。由此可见,Al的掺杂抑制了深能级的蓝光发射,这与LIU等^[24]的研究结果一致。

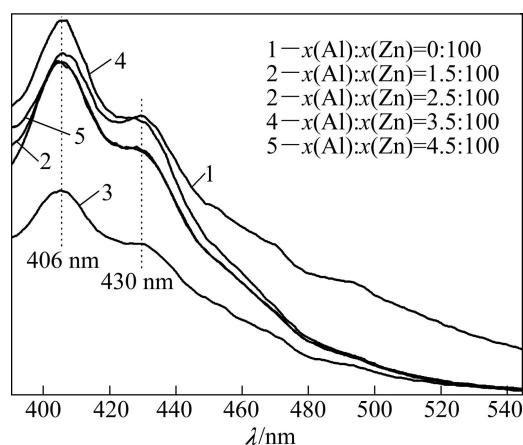


图5 不同Al掺杂浓度的ZAO粉体的光致发光(PL)谱(ex: 300 nm)

Fig. 5 Photoluminescence (PL) spectra of ZAO powders with different Al doping concentrations (ex: 300 nm)

3 结论

1) 采用聚丙烯酰胺凝胶法成功制备出不同Al掺杂浓度ZnO粉体,且随着掺杂浓度提高,晶粒尺寸逐

渐减小。当 $x(\text{Al})$ 增加至8.0%时, 在600 °C煅烧1 h, Al固溶在ZnO的晶格中, 没有形成 Al_2O_3 或 ZnAl_2O_4 杂相。

2) 随着掺杂浓度提高, 紫外吸收波长向短波方向移动; 当Al掺杂浓度为5.5%(摩尔浓度)时, AZO纳米粉体具有最大的光学禁带能, 为3.38 eV(367 nm); 随着掺杂浓度进一步提高, 禁带能有减小的趋势。

3) 未掺杂与Al掺杂试样的光致发光性能基本一致, 均由406 nm的近边发射峰和430 nm的蓝光发射峰组成, 没有出现由氧空位引起的绿光发射峰。

REFERENCES

- [1] WAHAB R, ANSARI S G, KIM Y S, SEO H K, KIM G S, KHANG G, SHIN H S. Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(9): 1640–1648.
- [2] 李江勇, 李 岚, 李海燕, 张晓松, 庄晋艳. 高分子网络凝胶法制备ZnO超细粉体及其光学性能[J]. 发光学报, 2008, 29(1): 132–137.
LI Jiang-yong, LI Lan, LI Hai-yan, ZHANG Xiao-song, ZHUANG Jin-yan. Synthesis of spherical ZnO ultrafine powder by polymer network gel method and photoluminescence spectrum characters[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2008, 29(1): 132–137.
- [3] SHAN F K, KIM B I, LIU Z F, SOHN J Y, LEE W J, SHIN B C. Blue shift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 92(9): 4772–4776.
- [4] 娄 霞, 朱冬梅, 张 玲, 罗 发, 周万城. Al掺杂含量对纳米AZO粉体性能的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(4): 667–669.
LOU Xia, ZHU Dong-mei, ZHANG Ling, LUO Fa, ZHOU Wan-cheng. Influence of the Al content on properties of nanometer AZO powder[J]. Journal of Function Materials, 2008, 39(4): 667–669.
- [5] ZHAO M G, WANG X C, NING L L, HE H, JIA J F, ZHANG L W, LI X J. Synthesis and optical properties of Mg-doped ZnO nanofibers prepared by electrospinning[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 507(1): 97–100.
- [6] RAJESWARI YOGAMALAR N, CHANDRA BOSE A. Burstein-Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide[J]. Applied Physics A, 2011, 103(1): 33–42.
- [7] ELILARASSI R G, HANDRASEKARAN C. Synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nanoparticles[J]. Journal of Material Society, 2011, 22(7): 751–756.
- [8] ELILARASSI R, CHANDRASEKARAN G. Structural, optical and magnetic characterization of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using solid state reaction method[J]. Journal of the Material Society: Material Electron, 2010, 21(11): 1168–1173.
- [9] MASENSIRI S, MASINGBOON C, PROMARAK V, SERAPHIN S. Synthesis and optical properties of nanocrystalline V-doped ZnO powders[J]. Optical Materials, 2007, 29(1/2): 1700–1705.
- [10] OWEN J I, ZHANG W D, KOHL D, HUPKES J. Study on the in-line sputtering growth and structural properties of polycrystalline ZnO:Al on ZnO and glass[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 344(1): 12–18.
- [11] FU E G, ZHUANG D M, ZHANG G, MING Z, YANG W F, LIU J J. Properties of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Microelectronics Journal, 35(4): 383–387.
- [12] WANG X F, WANG R C, PENG C Q, LI T T, LIU B. Growth of BeO nanograins synthesized by polycrylamide gel route[J]. Journal of the Material Society Technology, 2011, 27(2): 147–152.
- [13] WU S Q, LIU Y Y, HE L, WANG F. Preparation of β -sphodumenne-based glass-ceramic powder by polyacrylamide gel process[J]. Materials Letters, 2004, 58(22/23): 2772–2775.
- [14] SUWANBOON S, PONGSATON A, APINYA S. Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO nanopowders(M=Al, Mg, Ti)[J]. Ceramics International, 2011, 37(4): 1359–1365.
- [15] 李 琪, 罗 发, 苏晓磊, 朱冬梅, 周万城. 溶胶-凝胶法制备ZnO:Al(AZO)薄膜的红外发射性能[J]. 功能材料, 2008, 9(4): 590–592.
LI Kun, LUO Fa, SU Xiao-lei, ZHU Dong-mei, ZHOU Wan-cheng. Study on infrared emissivity of ZnO:Al(AZO) thin films prepared by sol gel process[J]. Journal of Function Materials, 2008, 9(4): 590–592.
- [16] YE J D, GU S L, ZHU S M, ZEHNG Y D, ZHANG R, SHI Y, YU H Q, YE Y D. Gallium doping dependence of single-crystal n-type ZnO grown by metal organic chemical vapor deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 283(3/4): 279–285.
- [17] VIDYASAGAR C C, ARTHOBA NAIK Y, VENKATESH T G, VISWANATHA R. Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu-ZnO, Cu-CdO and CuO nanoparticles[J]. Powder Technology, 2011, 214(3): 337–343.
- [18] 李伟博, 张刚申, 高 珊, 蒋 涛. 掺铝氧化锌纳米粉体的制备及性能研究[J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 2011, 33(1): 72–74.
LI Wei-bo, ZHANG Gang-shen, GAO Shan, JIANG Tao. Synthesis and characterization of aluminum-doped zinc oxide nanoparticles[J]. Journal of Hubei University: Natural Science Edition, 2011, 33(1): 72–74.

- [19] ZHANG Y L, YANG Y, ZHAO J H, TAN R Q, WANG W Y, CUI P, SONG W J. Optical and electrical properties of aluminum doped zinc oxide nanoparticles[J]. Journal of Material Society, 2011, 46(3): 774–780.
- [20] RIZWAN W, ANSARI S G, KIM Y S, SEO H K, KIM G S, KHANG G, SHIN H S. Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(9): 1640–1648.
- [21] SAMPELE N, AMORNPIKOSULK P, SUWANBOON S. Effect of pH on the morphology and optical properties of modified ZnO particles by SDS via a precipitation method[J]. Powder Technology, 2010, 203(2): 243–247.
- [22] CHEN K J, FANG T H, HUANG F Y, JI L W, CHANG S J, YOUNG S J, HSIAO Y J. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5791–5795.
- [23] FANG Z B, WANG Y Y, XU D Y , TAN Y S, LIU X Q. Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO column arrays[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(13): 4201–4205.
- [24] LIU Y, YANG J H, GUAN Q F, YANG L L, ZHANG Y J, WANG Y X, FENG B, CAO J, LIU X Y, YANG Y T, WEI M B. Effects of Cr-doping on the optical and magnetic properties in ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1/2): 835–838.

(编辑 李艳红)