# 基于ZnO纳米棒涂覆$TiO_2$

Shashi Pandey[1], Alok Shukla[2*], Anurag Tripathi[1]

[1]*Dep*电气工程系，IET 勒克瑙，北方邦 226021，印度 *a*

[2]物理系，印度理工学院孟买分校，波瓦伊，孟买 400076，印度

摘要

采用旋涂技术结合水热法，制备了表面涂覆$TiO_2$ 薄层的晶体氧化锌纳米棒（NR）（ZnO@$TiO_2$）。扫描电子显微镜（SEM）和X射线衍射分析证实了所制备纳米棒的形貌和结构稳定性。估算了纳米棒的光学带隙，并检测到其向紫外区明显蓝移。当紫外光照射到所制备的器件上时（即处于“ON”状态），在零电压供电下，光电流（$I_{UV}$）显著增加，由6 μA升至17 μA；而在“OFF”状态下，与裸ZnO纳米棒相比，采用ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的器件暗电流（$I_{dark}$）由0.08 μA升至0.6 μA。与裸ZnO纳米棒不同，基于$TiO_2$ 涂层ZnO纳米棒的器件在紫外区表现出最高的响应度和探测率。在紫外线照射下（照射强度为1 mW/cm$^2$），在10 V供电条件下，ZnO纳米棒上生长$TiO_2$ 层使光电流增强至250 μA，而裸ZnO纳米棒的光电流为35 μA。此外，还利用第一性原理密度泛函理论进行了理论计算，以了解异质结构纳米棒对$TiO_2$ 涂层ZnO电子和光学性质的影响。

关键词：氧化锌、二氧化钛、纳米棒、水热法、旋涂、光电探测器。

电子邮箱： *2512@ietlucknow.ac.in, shukla@phy.iitb.ac.in, anurag.tripathi@ietlucknow.ac.in*

*通讯作者

## 引言

紫外光探测在光学成像、光电子电路、军事监视、空气质量监测乃至空间通信等领域有着广泛应用 [1]–[4]。基于硅、锗、砷化镓和碳化硅等材料的传统光探测器，需要在高温条件下进行器件制备，还需要配备可见光滤光片，因此成本较高。因此，研制易于合成的快速、灵敏、直接式紫外探测器十分重要。为了获得高紫外灵敏度，我们需要在光谱低能量区域具有透明性、并在紫外区具有强光学响应的材料。基于多种半导体氧化物的器件非常适合这一用途，因为这类材料环保、无毒、带隙较大（因此紫外灵敏度较高）、成本低廉且具有出色的热稳定性。通过构筑不同形状和尺寸的纳米结构，以及调控氧吸附和本征缺陷，还可以进一步调节这些材料对紫外光的灵敏度 [5]–[7]。

在本研究中，我们探究了过渡金属氧化物纳米棒（NRs）的光学响应，具体而言，是表面包覆薄层 $TiO_2$ 的晶体氧化锌（ZnO@$TiO_2$）。纯氧化锌并不适用于此类器件，因为其固有的深能级和表面缺陷 [8] 会增强不良光电流，导致器件运行期间灵敏度和开关稳定性较低。近期，少数研究团队研究了 $TiO_2$ 和氧化锌基纳米复合材料的合成及光学响应，旨在证明其器件性能优于裸氧化锌纳米结构 [9], [10],。$TiO_2$ 的应用范围广泛 [8], [11]–[13] ，例如用于光电探测器、气体传感器和热催化。在多项研究中，研究人员尝试通过改变氧化锌的形貌来增强其紫外光探测性能 [14]–[19]。另一方面，许多研究表明，在氧化锌中掺杂不同材料能够改善其光电性质和光电导特性 [3], [20]–[22]。$TiO_2$ 具有优异的热稳定性和光化学稳定性，因此被研究作为增强纳米复合器件光电性质的候选材料 [23]。为了提高光探测器的灵敏度，研究人员更加关注半导体之间的耦合，尤其是基于两种能带结构不同的半导体构成的异质结 [24]。不同能级结构的耦合使 $TiO_2$ 和氧化锌成为构建异质结构的理想材料，其特性优于任一单独材料。Wang 等人

al [24] 报告称，氧化锌@$TiO_2$ 纳米结构在染料敏化太阳能电池应用中也发挥着重要作用。氧化锌是一种广为人知的 n型半导体，这是因为存在本征缺陷[25]–[27], 因此，在室温下，其多数电荷载流子（即电子）已经存在于导带中[28]。因此，在测量光电流时，可以观察到裸氧化锌样品在紫外“关闭”状态下光电流下降。然而，在紫外“开启”状态下，光电流会增大，这是因为光子诱导价带电子跃迁至裸氧化锌的导带[28], [29]。对于氧化锌@$TiO_2$ 纳米棒而言，由于锐钛矿 $TiO_2$, 的高反应活性，会发生显著的氧$_2$脱附，从而释放电子，导致紫外“开启”状态下的光电流大幅上升，与裸氧化锌纳米棒相比[16], [18], [19], [24]。因此，本研究将增进人们对半导体氧化物异质结构的理解，并有助于提升器件的光电性质。

实验步骤

A. 氧化锌@钛$O_2$ 纳米棒的合成与表征

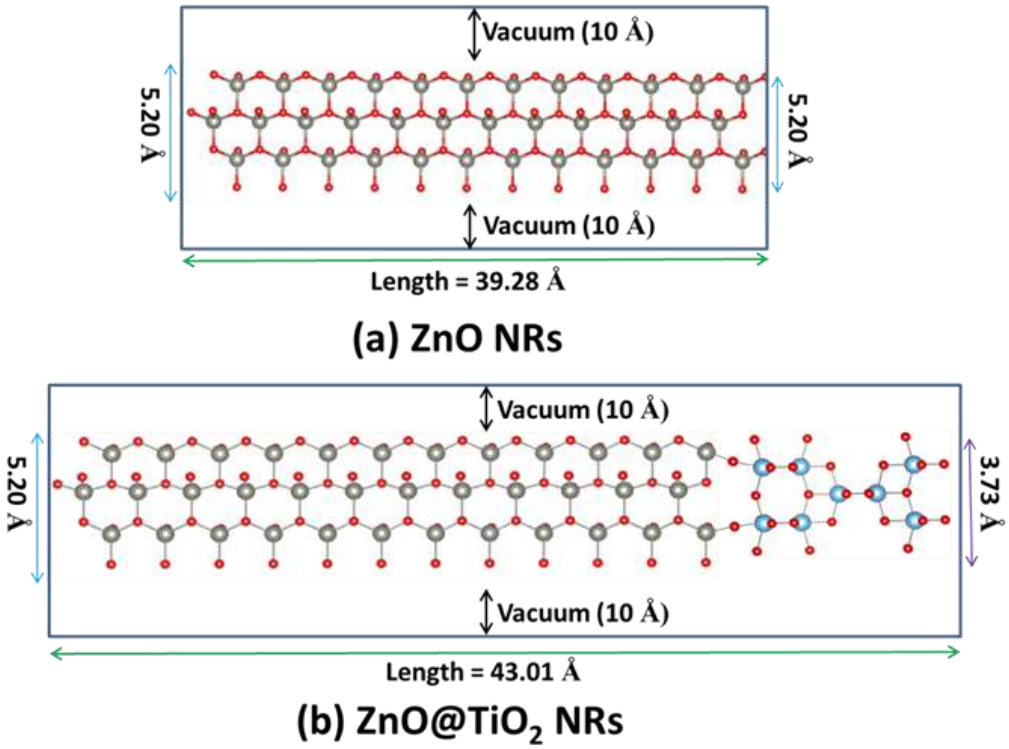
首先，使用丙酮和甲醇或异丙醇清洁 ITO基底。先将 ITO基底浸入丙酮中清洗，然后从丙酮中取出后，在其干燥前迅速放入甲醇中。接着，将醋酸锌二水合物与乙醇胺按 1:2 的比例混合，并溶解于 25 mL 2-甲氧基乙醇中。随后，将制备好的溶液在 50 $^0$C 下搅拌 1 小时，再以 2500 rpm 的转速旋涂 1 分钟，涂覆在氧化铟锡（ITO）玻璃基底上。所得样品进一步在 350 $^0$C 下加热 6 小时，从而在 ITO基底上制备 ZnO 纳米棒。接下来，将制备好的 ZnO 纳米棒放入含有二乙烯三胺、异丙醇和钛酸四异丙酯的高压釜中。将装有该混合物的高压釜进行热处理（200 $^0$C，12 小时），之后在室温下用乙醇和丙酮轻柔冲洗所得样品。最后，将冲洗后的样品在 450 $^0$C 下退火 6 小时，以确认 $TiO_2$ 晶相沉积（即涂覆）在 ZnO 纳米棒上。结构和形貌表征采用 Zeiss Supra-55 场发射扫描电子显微镜（FESEM）进行。为检验制备样品的结构相纯度，使用配备 LYNXEYE探测器的 Bruker D8衍射仪进行粉末X射线衍射（XRD）实验，该仪器采用铜靶。高温X射线衍射测量则用于

确认制备样品的结构相组成。使用漫反射率测量法测定制备样品的光学带隙。测量采用 Perkin Elmer LAMBDA 950 紫外-可见-近红外分光光度计，在 200 nm 至 800 nm 的波长范围内进行。为制备器件，采用热蒸发法沉积银（厚度 50 nm）作为电极。使用阴影掩膜将宽度控制为 1 mm，并将银电极之间的距离（沟道长度）设为 100 μm。电学表征使用 Keithley 2612A 源表进行。

B. 计算细节

为支持实验结果，我们在平面波密度泛函理论（PW-DFT）框架下进行了第一性原理计算，[30], [31] 该理论由维也纳从头算模拟软件包（VASP）[32], [33]实现。为使计算得到的带隙与实验结果相符，我们采用了广义梯度近似与 Hubbard U 相结合的理论方法（GGA+U）。[34], [35]我们分别对裸ZnO纳米棒和ZnO@$TiO_2$ 纳米棒进行了计算，这两种体系所用的超胞如图1所示。为模拟裸纳米棒，我们采用了块体 ZnO 的一维超胞，其尺寸为 12x1x1（见图1(a)）；而为模拟 ZnO@$TiO_2$ 纳米棒，我们在 ZnO 超胞的一端添加了一个锐钛矿相 $TiO_2$ 晶胞，其中含有十二个原子（4 个 Ti 和 8 个 O）。此外，为模拟纳米棒的有限尺寸，我们在两个方向上设置了 10 Å 的真空层，如图1所示。有人可能会问，为什么我们将一个 $TiO_2$ 晶胞仅附着在裸纳米棒的一端来模拟 ZnO@$TiO_2$ 纳米棒，而不将其附着在另一端或其他位置？这是因为下一节给出的扫描电子显微镜图像清楚地显示，ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的 $TiO_2$ 仅附着在裸纳米棒的一端，其他位置均未附着。关于图1所示两种纳米棒的优化几何结构：(a) 裸纳米棒的长度为 39.28 Å，直径为 5.20 Å（图1(a)）；(b) 总长度

ZnO@TiO 的长度$_2$ 纳米棒约为 43.01 Å，ZnO 一侧的直径约为 5.20 Å，$TiO_2$ 一侧的直径为 3.73 Å（图1(b)）。




F图 1：（a）具有12x1x1超胞的裸ZnO和（b）具有12x1x1超胞的ZnO与带有单个晶胞的$TiO_2$ 复合材料的结构图像。蓝色和红色分别表示Zn、Ti和O原子。

结果与讨论

图2(a)显示了在ITO玻璃基底上的制备态ZnO@$TiO_2$ 的扫描电子显微镜图像。首先，采用旋涂法将ZnO纳米棒沉积在ITO玻璃基底上（见图2(b)）。图2(b)显示了ZnO纳米棒的垂直取向（俯视图）。采用水热法在ZnO纳米棒上沉积$TiO_2$，制备态的ZnO[37] 上的$TiO_2$ 纳米复合材料也显示于图2(a)和2(b)中。纳米棒的平均长度和直径约为1.80 μm和150 nm，粒径为3-23.2 nm。从扫描电子显微镜图像的俯视图可以看出，$TiO_2$仅沉积在ZnO纳米棒暴露的尖端上（见图2(b)）。这些纳米结构（纳米棒）的长度通常约为1 μm，直径为150–200 nm。因此，扫描电子显微镜分析证实了ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的制备。

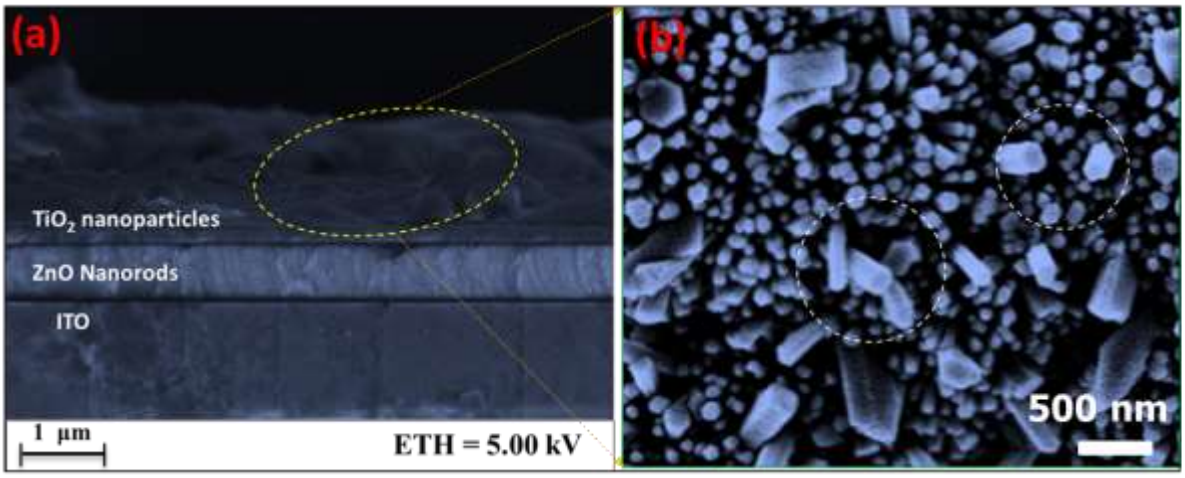
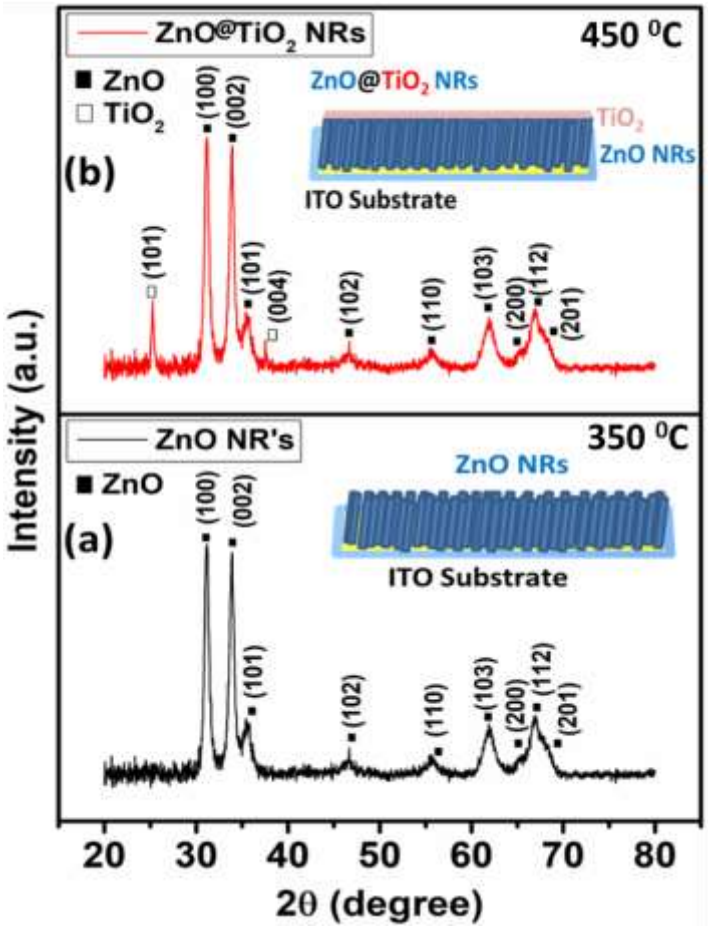



FIGURE 2：氧化锌纳米棒上沉积的 $TiO_2$ 的场发射扫描电子显微镜图像，(b) 为其放大图（黄色颜色），显示了氧化锌纳米棒上沉积的 $TiO_2$ 纳米颗粒。




FI图3：制备态氧化锌和 $ZnO@TiO_2$ 纳米棒的 X射线衍射图谱。

为探究所制备的ZnO@$TiO_2$ 纳米复合材料的结构稳定性，我们进行了X射线衍射分析（见图3）。图3(a)展示了制备所得ZnO纳米棒的X射线衍射图谱，对所有衍射峰的指标化结果证实了ZnO[38], [39]具有六方纤锌矿结构。ZnO@$TiO_2$ 的X射线衍射图谱见图3(b)，可以清楚地观察到与$TiO_2$ 锐钛矿相的(101)和(004)晶面对应的附加衍射峰。结合扫描电子显微镜图像，进一步证实形成了ZnO@$TiO_2$ 复合纳米棒，其中$TiO_2$ 沉积在棒尖端。我们采用漫反射光谱法探究裸ZnO纳米棒和$TiO_2$ 包覆的ZnO纳米棒的光吸收特性。通过Kubelka– Munk 方程，将漫反射光谱（DRS）所得光谱转换为等效吸收光谱 [8,13],

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad \text{(i)}$$

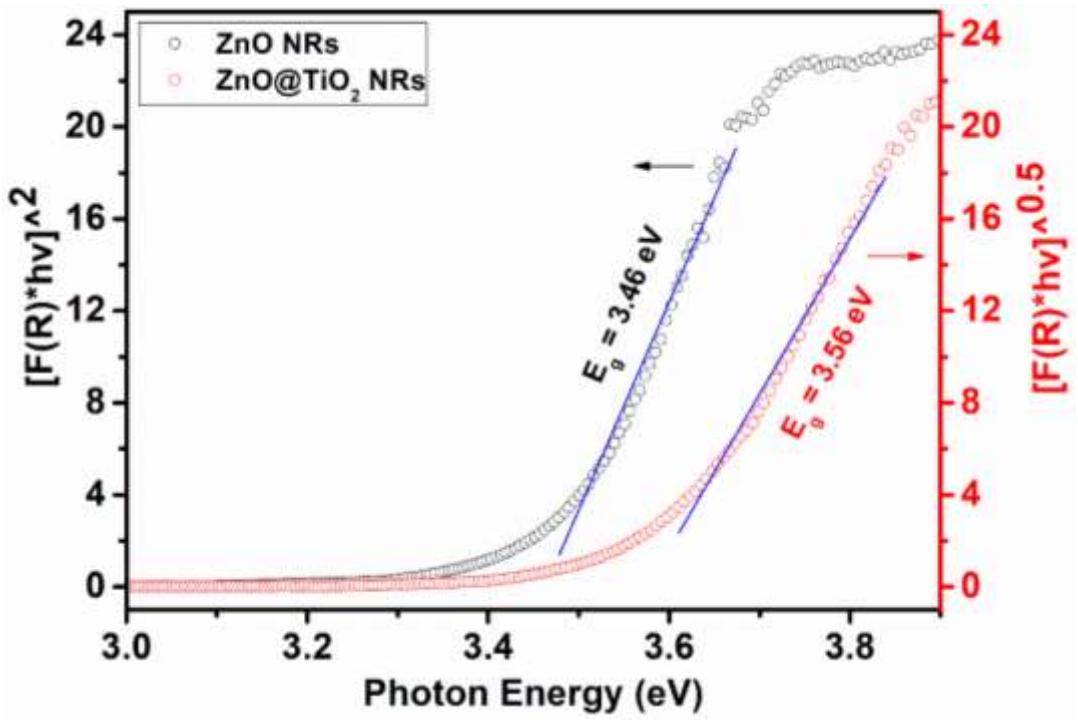
其中， $F(R_\infty)$ 为 Kubelka–Munk函数，$R_\infty = R_{sample}/R_{standard}$。Kubelka–Munk函数与吸收系数（α）相关（成正比），即:

$$F(R_\infty) \propto \alpha \propto \frac{(h\nu - Eg)^{1/n}}{h\nu}, \quad \text{(ii)}$$

为了计算 $E_g$，将所得吸收系数转换为 Tauc方程[13] ，并绘制于图 4 中。

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad \text{(iii)}$$

在公式 (iii) 中，对于直接带隙跃迁（用于裸ZnO纳米棒），‘n’ 的值为 2；而对于间接跃迁（用于 ZnO@$TiO_2$ NRs），n 等于 1/2 [13]。为观察沉积的 ZnO[8], [16], [17], 和 ZnO@$TiO_2$ NRs 的光学带隙变化，我们在 300 nm 至 900 nm 范围内进行了光吸收测量。众所周知，块体 ZnO 的带隙为 3.3 eV，而我们测得 ZnO NRs 的光学带隙为 3.46（见图 4）。显然，与块体相比，纳米棒相的带隙增大了 [40], [41]。我们测得制备好的 ZnO@$TiO_2$ NRs 的光学带隙进一步增至 3.56 eV（见图 4），更接近紫外范围。这一增大显然可归因于样品中 $TiO_2$ 的存在。




F图 4：测得的氧化锌和 ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的光吸收光谱。

为验证 ZnO 和 $TiO_2$，纳米复合材料的实验带隙，我们对总态密度（TDOS）[42] 和光吸收光谱进行了系统的第一性原理密度泛函理论计算。图5展示了裸ZnO纳米棒的 TDOS，其电子带隙为 3.46 eV，该值通过广义梯度近似+U 方法计算得出 [43]，其中 U=4.3 eV（位于锌位点）；插图显示了通过相同计算得到的光吸收光谱。我们对 ZnO@$TiO_2$ NRs 进行了类似计算，并观察到，与裸ZnO纳米棒相比，其带隙明显蓝移。图 6 展示了 ZnO@$TiO_2$ NRs 的 TDOS，其电子带隙为 3.58 eV；该结果通过广义梯度近似+U 计算得到，其中锌位点的 U=4.3 eV、钛位点的 U=5.6 eV，插图则显示了计算所得的光吸收光谱。理论计算的带隙与实验测量值非常吻合，这表明我们在广义梯度近似+U 计算中选择的 U 参数是正确的（见图 4、5 和 6）。

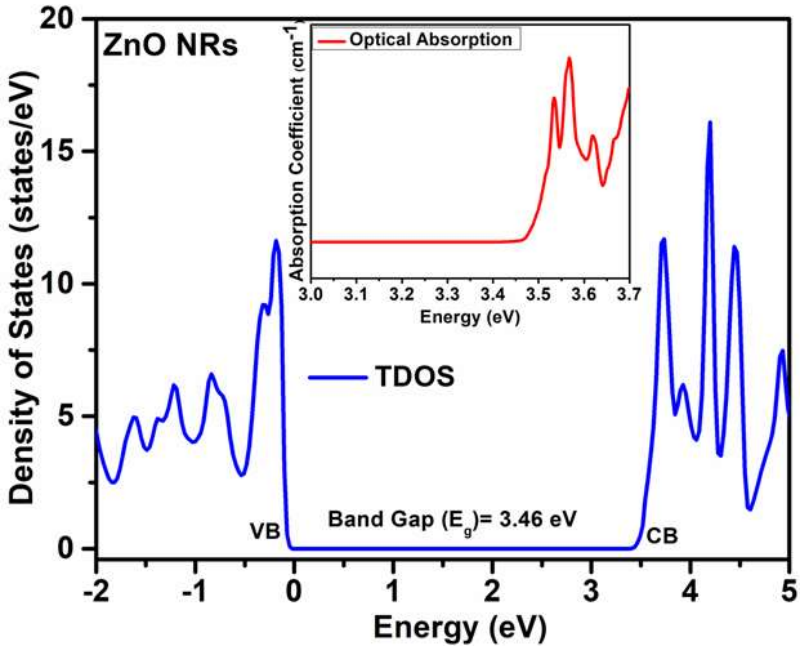



图5： ZnO纳米棒的总态密度显示，采用广义梯度近似+U计算（U=4.3 eV）得到的电子带隙为3.46 eV。插图显示了裸ZnO纳米棒的计算光吸收光谱。

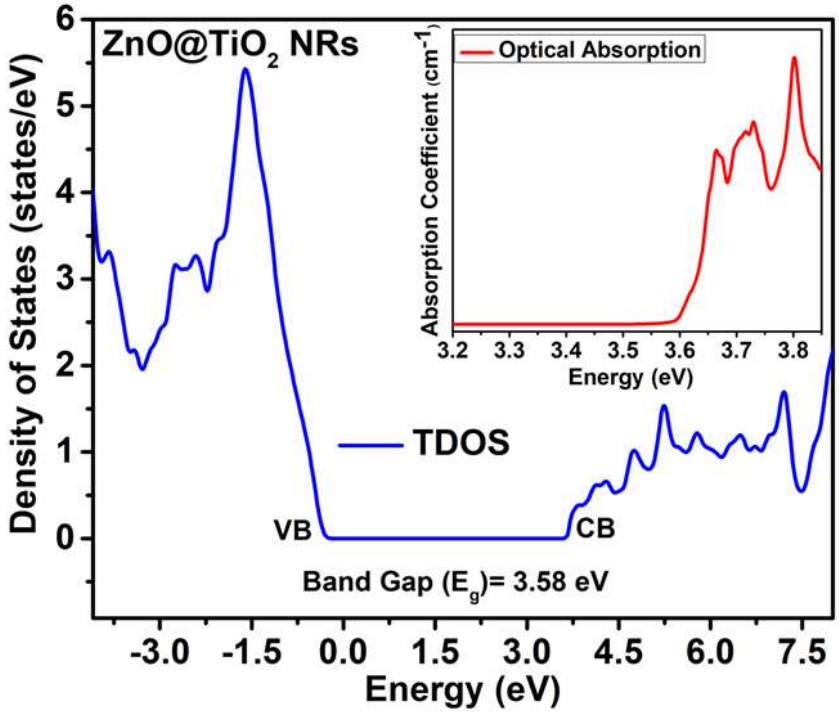



图6： 采用广义梯度近似+U计算（Zn的U=4.3 eV，Ti的U=5.6 eV）得到的$ZnO@TiO_2$纳米棒总态密度显示其电子带隙为3.58 eV。插图显示了$ZnO@TiO_2$纳米棒的模拟光吸收光谱。

氧化锌纳米棒和 ZnO@$TiO_2$ 的光电流光谱测量装置分别如图 7(a) 和图 7(b) 所示。测量前，我们先将制备好的器件加热至 $300^0$C，持续 8 小时，以避免水分影响；随后将其置于真空干燥器中避光数小时，使其达到平衡状态。使用紫外灯（波长为 365 nm）测得的氧化锌纳米棒和 ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的电流-电压特性绘于图 7(c) 和图 7(d) 中。显然，对于两种情况，随着电压增大，器件电流也会增大。紫外光“开启”时，器件电流急剧增大；而紫外光“关闭”时，电流随施加电压的增大而产生的变化则可以忽略不计。比较裸氧化锌纳米棒和 ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的电流-电压特性（图 7(c) 和图 7(d)）后，我们得出结论：覆盖在氧化锌纳米棒上的 $TiO_2$ 能够提高施加电压下的电流值。该结果表明，裸氧化锌纳米棒和 ZnO@$TiO_2$ 纳米棒都具有很高的紫外敏感性；然而，ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的光电响应强得多。图 7(c) 和图 7(d) 中的插图 (i) 和 (ii) 分别显示，器件内仍存在少量电荷载流子，即使在 V=0下，无论紫外光处于“开启”还是“关闭”状态都是如此。

为确定器件的性能，响应度 $R = (I_{UV}/I_P)$ [19], 是一个重要参数，其中，$I_P$ 为入射功率，$I_{UV}$ 为紫外线照射下的最大电流。从图 8 (a) 和 8 (b) 可以清楚地看出，我们的器件在紫外区的响应度最高，而在可见光区则逐渐降低。图 8(a) 和 8(b) 展示了探测率（$D = 1/NEP_B$）[19]；裸ZnO纳米棒和 $TiO_2$ 包覆的 ZnO 纳米棒的峰值分别达到 $1.8 \times 10^{14}$ （在 ~ 450 nm）和 $6.4 \times 10^{14}$ $Hz^{1/2}/W$（在 380 nm）。显然，与裸ZnO纳米棒相比，$TiO_2$ 包覆的 ZnO 纳米棒在响应度和探测率方面均有所增强。

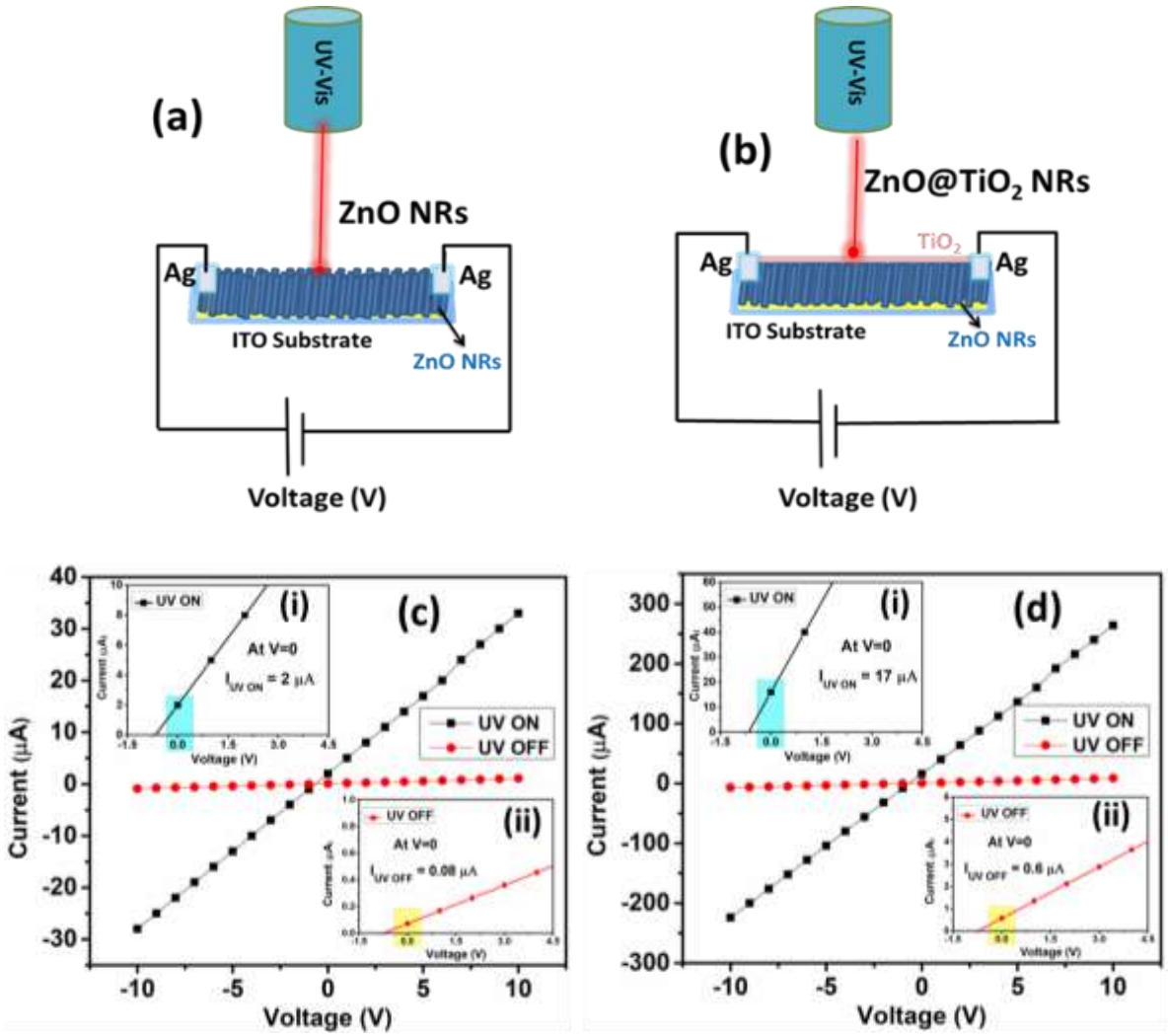



图7：（a）-（b）使用

ITO玻璃基底上的半导体氧化物制备的复合纳米棒的测量装置示意图（外加电场下产生光电流的机制）。（c）ZnO纳米棒和（d）ZnO@$TiO_2$ 纳米棒在紫外光照射下的电流-电压特性；图（c）和（d）的插图显示了电流-电压特性的放大图。

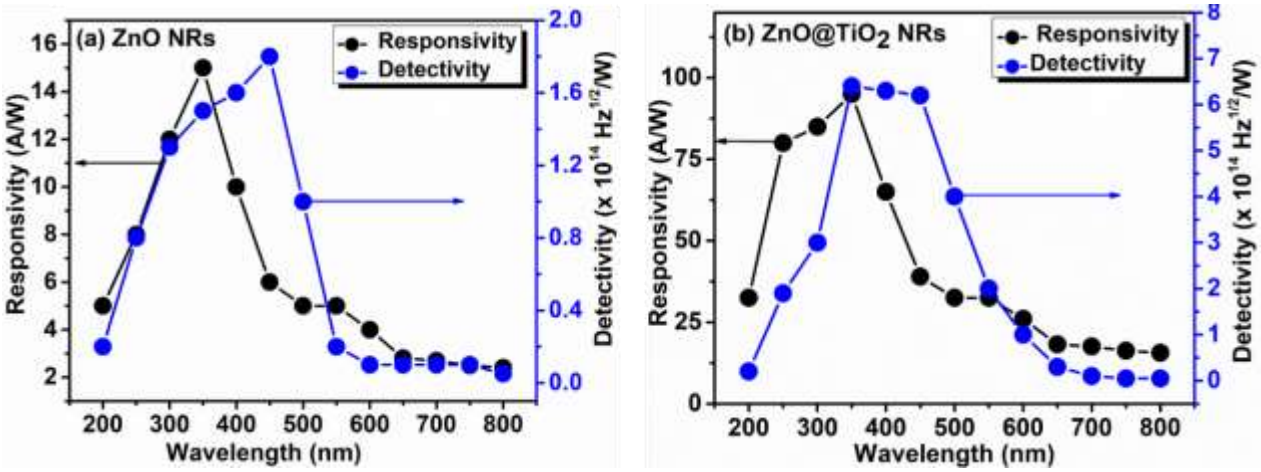



图 8：不同波长下（a）裸氧化锌和（b）$TiO_2$ 涂覆的ZnO纳米棒的响应度和探测率。

为了探究器件的稳定性，我们在环境条件下，以恒定的 5 V 偏置电压测量了裸ZnO纳米棒和 ZnO@$TiO_2$纳米棒的紫外光电流。为此，我们交替将波长范围为 250nm - 750nm 的光子开启和关闭，每次持续 10 分钟，测量结果如图 9 (a) 和 9(b) 所示。电流的增长和衰减可用于探测紫外和可见波长。有趣的是，在可见光条件下，光电流响应非常低；而在紫外光条件下，所制备器件的光电流响应提高了十倍。各循环过程相似且可重复，从而证实了两类器件的可靠性。紫外光下光电流的增加是因为光子能量超过了所制备器件的带隙，使大量电子从价带跃迁到导带。然而，波长较长的光子，即可见光范围内的光子，能量不足以使电子从价带跃迁到导带，导致电荷载流子数量大幅减少，进而使光电流降低。可见光区的光电流主要源于器件中的本征缺陷和杂质所产生的电荷载流子。在晶格合成过程中，空位、自间隙原子和反位缺陷等本征缺陷不可避免，并会显著影响半导体氧化物基器件的性能 [42,44-47]。缺陷浓度即使只有微小变化，也会显著改变器件性能，例如电子带隙、光电流、响应时间等。可见光区检测到的光电流可能是由半导体氧化物基器件中普遍存在的本征氧缺陷引起的。

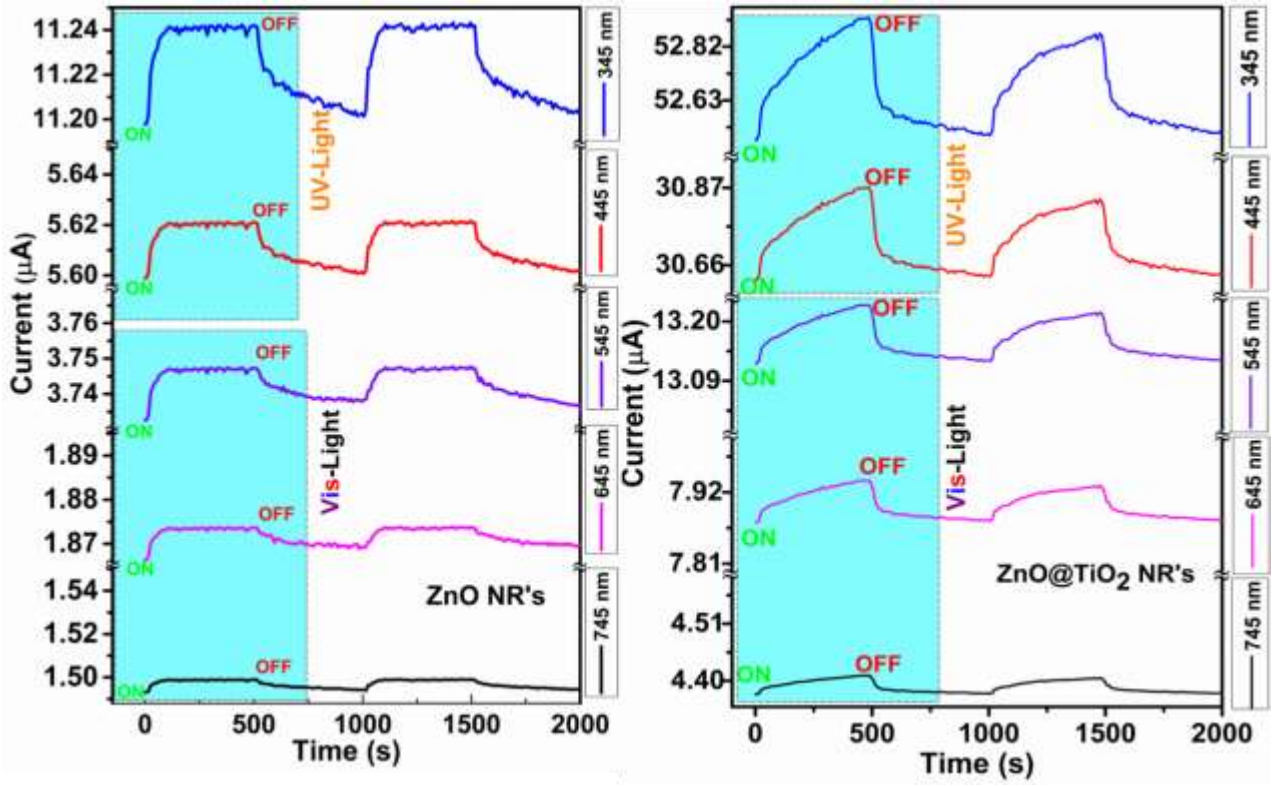



图9: （a）氧化锌纳米棒和（b）ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的光电流响应。两种情况下，紫外光下的光电流响应均达到最大值，而随着波长增加（即在可见光下），光电流会降低。

从图 7、8 和 9 可以明显看出，与裸ZnO纳米棒相比，ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的光电流响应显著更大，在紫外区电流增强了数倍。为了系统地研究两类器件的光响应随入射光波长的变化关系，我们改变波长，测量了所制备的裸ZnO纳米棒和 ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的光电流，结果如图 10 所示。从图中可以明显看出：(a) 在本实验探测的整个波长范围内，基于 ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的器件所测得的光电流均大于基于 ZnO纳米棒的器件；(b) 随着波长缩短，两种响应之间的差异增大；在最短波长下，ZnO@$TiO_2$ 纳米棒器件的光电流（53 μA）几乎是裸ZnO器件（11.24 μA）的五倍。因此显而易见，在ZnO纳米棒上包覆$TiO_2$ 不仅能提高光电流，还能提升所制备器件的光敏性和开关稳定性，与裸ZnO纳米棒相比更为显著。

P可见光区的光电流主要是由器件中的本征缺陷和杂质所产生的电荷载流子导致的。从图中显然可以看出：(a) 在本实验探测的整个波长范围内，基于 ZnO@$TiO_2$ NRs 的器件所测得的光电流均大于基于 ZnO NR 的器件；(b) 随着波长缩短，两种响应之间的差异逐渐增大；在最短波长下，ZnO@$TiO_2$ NRs 器件的光电流（53 μA）几乎是裸 ZnO 器件（11.24μA）的五倍。因此可以清楚地看到，与裸ZnO纳米棒相比，在ZnO纳米棒上包覆 $TiO_2$ 不仅提高了光电流，还增强了所制备器件的光敏性和开关稳定性。

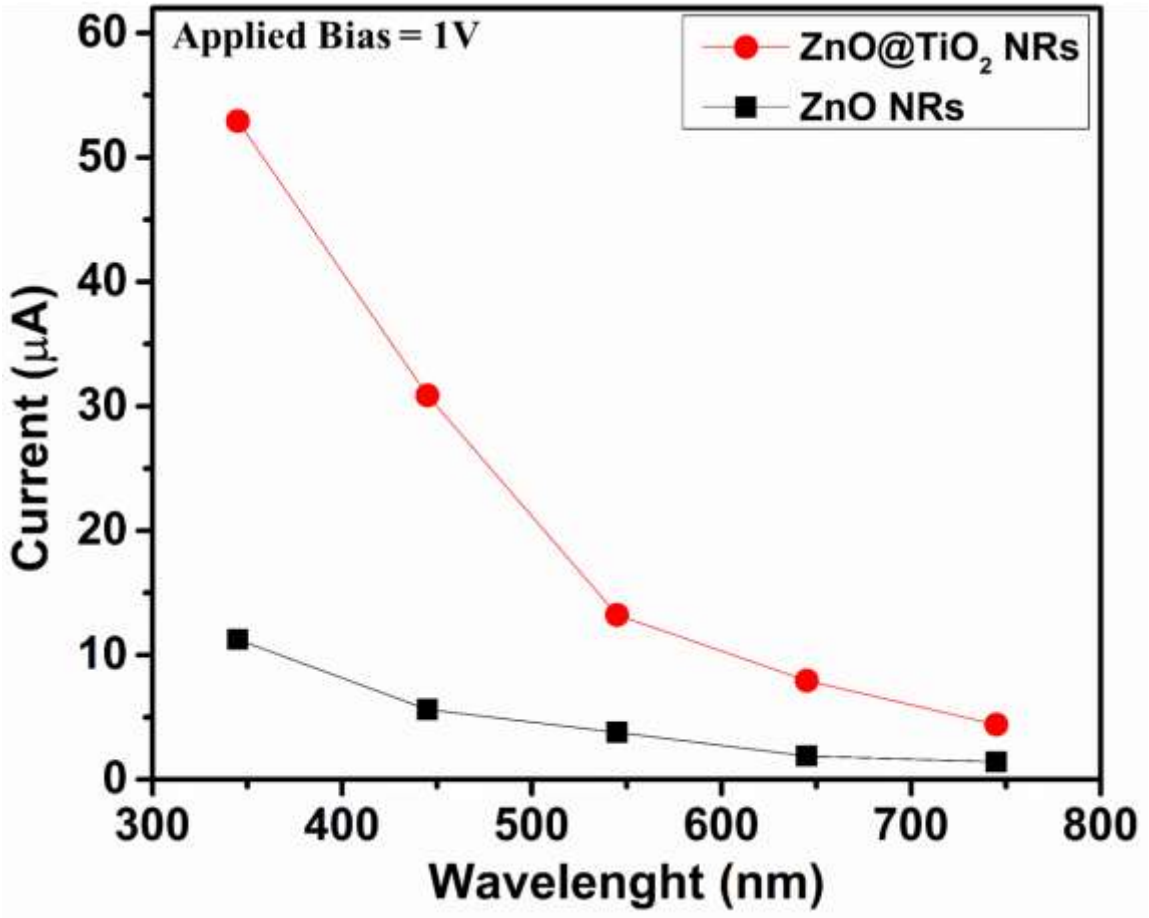



**FIGURE 10**：裸ZnO纳米棒和ZnO@$TiO_2$ NRs在外加偏压为1 V时的电流-波长关系图显示，随着入射光波长增加，光电流减小。与裸ZnO纳米棒相比，ZnO@$TiO_2$ 的光电流响应显著更大。

此外，ZnO基光探测器的性能指标比较[48-50] 已汇总于表1。因此，我们认为，包覆 $TiO_2$ 的ZnO纳米棒有望成为高灵敏度自供电紫外光电探测器。

表 1：与其他基于氧化锌@二氧化钛$_2$的光探测器的性能比较。

| 光探测器 | **R** (毫安/瓦) | D (赫兹$^{1/2}$/瓦) | 响应 **Time** | 开/关比值 | **Ref.** |
|---|---|---|---|---|---|
| $TiO_2$/氧化锌 | 514 | $3.2 \times 10^9$ | 33.7/12 秒 | 305 | [48] |
| 氧化锌/$TiO_2$ | 540 | $1.1 \times 10^{10}$ | 9/20 s | 388 | [48] |
| Y-氧化锌/$TiO_2$ 纳米线-金 | 27 | $6.2 \times 10^{10}$ | 30 秒 | 1786 | [49] |
| ZnO–$TiO_2$/硅 | ~4500 | - | - | 1122 | [50] |
| ZnO纳米棒 | 15 | $1.8 \times 10^{14}$ | < 30 秒 | 375 | **This Work** |
| ZnO@$TiO_2$ | 90 | $6.4 \times 10^{14}$ | < 10秒 | 416 | |

结论

总之，我们成功制备了基于裸ZnO纳米棒以及涂覆$TiO_2$(ZnO@$TiO_2$)的光敏器件。扫描电子显微镜分析和X射线衍射证实了所制备纳米棒的形貌和结构稳定性。我们测量了光学带隙，并观察到ZnO@$TiO_2$ 纳米棒出现了明显的蓝移。我们在广义梯度近似+U理论水平上进行了第一性原理密度泛函理论计算，以研究裸纳米棒和$TiO_2$ 涂覆纳米棒的几何结构、电子结构及光学性质。结合适当参数的密度泛函理论计算准确预测了ZnO@$TiO_2$ 纳米棒的带隙相较于裸纳米棒略有蓝移。除了带隙移动外，与裸ZnO纳米棒相比，ZnO@$TiO_2$，的光电导也显著增强。当紫外光照射到样品上（“开”态）时，光电流显著增加；而在没有紫外光入射时（“关”态），纳米复合材料中的暗电流（$I_{dark}$）会降低。基于$TiO_2$ 涂覆ZnO纳米棒的器件在紫外区具有最高的响应度和探测率

高于裸ZnO纳米棒。ZnO@$TiO_2$ 纳米棒在不同波长下的光电流均表现出显著的增长和衰减，因此与裸ZnO纳米棒相比，其在紫外区的光检测灵敏度和开关稳定性更高。因此，我们认为，涂覆$TiO_2$ 的ZnO纳米棒将非常适用于制造高灵敏度的自供电紫外光探测器。

致谢

一位作者（SP）感谢霍米·巴巴研究兼教学奖学金（A.K.T.U.）在印度勒克瑙提供的助教奖学金资助。作者谨向Tejendra Dixit博士（IIIT Kancheepuram助理教授）在合成过程中的帮助表示感谢。一位作者（SP）还感谢Shivendra Pandey博士（NIT Silchar助理教授）所做的光学表征工作，以及他对稿件提出的宝贵建议。

遵守伦理标准：

利益冲突：作者声明不存在任何利益冲突。

数据可用性声明 –

目前无法共享复现这些研究结果所需的原始/处理后数据，因为这些数据也是一项正在进行的研究的一部分。

参考文献

[1] E. Monroy、F. O. 和 F. Calle，“宽禁带半导体紫外光电探测器”，Semiconductor Science and Technology，第18卷，第4期，R33–R51页，2003年3月，doi：10.1088/0268- 1242/18/4/201。[2] K. Liu、M. Sakurai、M. Liao 和 M. Aono，“金纳米颗粒显著提升氧化锌纳米线光电探测器的性能”，Journal of Physical Chemistry C，第114卷，第46期，19835–19839页，2010年11月，doi：10.1021/jp108320j。[3] T. Srivastava、G. Bajpai、G. Rathore、S. W. Liu、S. Biring 和 S. Sen，“钒取代：提升氧化锌紫外传感性能的一种简单经济的方法”，Journal of Applied Physics，第123卷，第16期，161407页，2018年4月，doi：10.1063/1.5012877。

[4] R. Khokhra、B. Bharti、H.-N. Lee 和 R. Kumar，“通过简单调节溶液法实现氧化锌纳米结构薄膜的可见光与紫外光探测”，《科学报告》，第7卷，第1期，15032页，2017年11月，doi：10.1038/s41598-017-15125-x。[5] A. J. Gimenez、J. M. Yáñez-Limón 和 J. M. Seminario，“氧化锌–纸基光电导紫外传感器”，ACS出版物，2010年12月13日。https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp107812w（访问于2021年7月21日）。[6] S. Hong 等人，“通过激光诱导局部水热生长低温快速制备氧化锌纳米线紫外传感器阵列”，《纳米材料学报》，第2013卷，e246328页，2013年7月，doi：10.1155/2013/246328。[7] X. Bai、L. Wang、R. Zong、Y. Lv、Y. Sun 和 Y. Zhu，“表面氧缺陷与石墨烯杂化的协同效应增强氧化锌光催化剂性能”，《朗缪尔》，第29卷，第9期，3097–3105页，2013年3月，doi：10.1021/la4001768。[8] V. Mishra 等人，“漫反射光谱法：探测宽带隙半导体材料缺陷态的有效工具”，《半导体加工中的材料科学》，第86卷，151–156页，2018年11月，doi：10.1016/j.mssp.2018.06.025。[9] C. Zhao 等人，“用于染料敏化太阳能电池的杂化氧化锌/二氧化钛$_2$ 纳米雕刻狐尾状结构的低温生长”，《RSC Advances》，第4卷，第105期，61153–61159页，2014年11月，doi：10.1039/C4RA11881B。[10] L. Wang 等人，“通过电荷重新分布增强碳布上的氧化锌@二氧化钛$_2$ 异质结构阵列在锂离子电池柔性负极中的性能”，《电化学学报》，第295卷，107–112页，2019年2月，doi：10.1016/j.electacta.2018.10.146。[11] U. Diebold，“二氧化钛的表面科学”，《表面科学报告》，第48卷，第5期，53–229页，2003年1月，doi：10.1016/S0167-5729(02)00100-0。[12] U. Diebold、J. F. Anderson、K.-O. Ng 和 D. Vanderbilt，“过渡金属氧化物隧穿位点的证据：$TiO_2$(110)”，《物理评论快报》，第77卷，第7期，1322–1325页，1996年8月，doi：10.1103/PhysRevLett.77.1322。[13] V. Mishra 等人，“利用漫反射光谱法研究$TiO_2$ 的温度依赖光学性质”，《SN应用科学》，第1卷，第3期，241页，2019年2月，doi：10.1007/s42452-019-0253-6。

[14] Y. Li, F. D. Valle, M. Simonnet, I. Yamada 和 J.-J. Delaunay, 《由超长 ZnO 桥接纳米线制成的高性能紫外探测器》, 《纳米技术》, 第 20 卷, 第 4 期, 页码 045501, 2008 年 12 月, doi: 10.1088/0957-4484/20/4/045501。[15] J. Zhou 等, 《利用肖特基接触和表面功能化大幅提升 ZnO 紫外纳米传感器的响应与复位速度》, Appl. Phys. Lett., 第 94 卷, 第 19 期, 页码 191103, 2009 年 5 月, doi: 10.1063/1.3133358。[16] J. Agrawal、T. Dixit、I. A. Palani 和 V. Singh, 《通过定制具有可控缺陷的纳米结构制备高可见盲性 ZnO 光探测器》, IEEE《光子技术快报》, 第 32 卷, 第 22 期, 页码 1439–1442, 2020 年 11 月, doi: 10.1109/LPT.2020.3031732。[17] T. Dixit、M. Shukla、I. A. Palani 和 V. Singh, 《利用金探究偶极表面等离激元介导的 ZnO 薄膜光电性质调控》, 《光学材料》, 第 62 卷, 页码 673–679, 2016 年 12 月, doi: 10.1016/j.optmat.2016.10.053。[18] J. Agrawal、T. Dixit、I. A. Palani 和 V. Singh, 《基于电子耗尽 ZnO 纳米墙的宽带光探测器》, IEEE《光子技术快报》, 第 31 卷, 第 20 期, 页码 1639–1642, 2019 年 10 月, doi: 10.1109/LPT.2019.2940881。[19] T. Dixit、J. Agrawal、S. V. Solanke、K. L. Ganapathi、M. S. R. Rao 和 V. Singh, 《用于高性能多波段紫外光探测的氧化锌/金/氧化锌结构》, IEEE《传感器快报》, 第 3 卷, 第 9 期, 页码 1–4, 2019 年 9 月, doi: 10.1109/LSENS.2019.2940764。[20] M. S. Alam、U. Manzoor、M. Mujahid 和 A. S. Bhatti, 《采用镁掺杂氧化锌纳米颗粒的高响应紫外光传感器》, 《传感器学报》, 第 2016 卷, 页码 e8296936, 2016 年 3 月, doi: 10.1155/2016/8296936。[21] I.-K. Jeong、S. Lee、S.-Y. Jeong、C. J. Won、N. Hur 和 A. Llobet, 《利用中子总散射和里特维尔德分析研究氧缺位钛酸钡绝缘体-金属转变过程中的结构演变》, 《物理评论B》, 第 84 卷, 第 6 期, 页码 064125, 2011 年 8 月, doi: 10.1103/PhysRevB.84.064125。[22] K. Chongsri 和 W. Pecharapa, 《基于铝掺杂氧化锌纳米晶溶胶-凝胶衍生薄膜的紫外探测器》, 《能源学报》, 第 56 卷, C 期, 页码 554–559, 2014 年, doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.192。[23] K Manjunath、V S Souza、T Ramakrishnappa、G Nagaraju、J D Scholten 和 J Dupont, 《用于显著光催化制氢的氧化铜-$TiO_2$ 纳米复合材料合成》, 《材料研究快报》, 第 3 卷, 第 11 期, 页码 115904, 2016 年。

[24] N. Wang、C. Sun、Y. Zhao、S. Zhou、P. Chen 和 L. Jiang，《通过溶液法制备三维 ZnO/$TiO_2$ 异质结构》，J. Mater. Chem.，第 18 卷，第 33 期，页码 3909–3911，2008 年 8 月，doi：10.1039/B809385G。[25] H. von Wenckstern 等，《n 型 ZnO 上肖特基接触的横向均匀性》，Appl. Phys. Lett.，第 84 卷，第 1 期，页码 79–81，2004 年 1 月，doi：10.1063/1.1638898。[26] K. Yoshino 等，《n 型 ZnO 薄膜的电学和光学表征》，physica status solidi (c)，卷号 n/a，第 2 期，页码 626–630，2003 年，doi：10.1002/pssc.200306187。[27] Y.-J. Lin、J.-S. Huang、H.-C. Chang、C. Y. Chuang 和 M.-H. Lin，《添加石墨烯对 n 型 ZnO 薄膜中缺陷相关光致发光和电学性质的影响》，Journal of Luminescence，第 242 卷，页码 118599，2022 年 2 月，doi：10.1016/j.jlumin.2021.118599。[28] J. Bao 等，《ZnO 纳米线中的光诱导氧释放和持续光电导》，Nanoscale Research Letters，第 6 卷，第 1 期，页码 404，2011 年 5 月，doi：10.1186/1556-276X-6-404。[29] R. J. Collins 和 D. G. Thomas，《氧化锌晶体的光电导与表面效应》，Phys. Rev.，第 112 卷，第 2 期，页码 388–395，1958 年 10 月，doi：10.1103/PhysRev.112.388。[30] P. Hohenberg 和 W. Kohn，《非均匀电子气》，Phys. Rev.，第 136 卷，第 3B 期，页码 B864–B871，1964 年 11 月，doi：10.1103/PhysRev.136.B864。[31] W. Kohn 和 L. J. Sham，《包含交换-关联效应的自洽方程》，Phys. Rev.，第 140 卷，第 4A 期，页码 A1133–A1138，1965 年 11 月，doi：10.1103/PhysRev.140.A1133。[32] G Kresse、J Hafner，《用于第一排元素和过渡元素的守恒范数与超软赝势》，J. Phys.: Condens. Matter 6 8245，1994。http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/6/40/015/meta;jsessionid=A58F298FB63E570E0FD15C605A1A55E5.c4.iopscience.cl d.iop.org（访问于 2017 年 2 月 13 日）。[33] G. Kresse、J.Furthmuller，《使用平面波基组进行从头算总能量计算的高效迭代方案》，Phys. Rev. B 54, 11169，1996 年 10 月 15 日。http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.54.11169（访问于 2017 年 2 月 13 日）。

[34] K. Yang、Y. Dai、B. Huang 和 Y. P. Feng，“五价离子掺杂锐钛矿和金红石 $TiO_2$，中不同导电性质的第一性原理广义梯度近似（GGA）+U研究”，《物理学杂志D：应用物理》，第47卷，第27期，页码275101，2014年6月，doi: 10.1088/0022-3727/47/27/275101。[35] A. Rubio-Ponce、A. Conde-Gallardo 和 D. Olguín，“铕离子掺杂锐钛矿和金红石 $TiO_2$ 的第一性原理研究：GGA 与 LDA++U计算的比较”，《物理评论B》，第78卷，第3期，页码035107，2008年7月，doi: 10.1103/PhysRevB.78.035107。[36] H. Ehrenreich 和 M. H. Cohen，“多电子问题的自洽场方法”，《物理评论》，第115卷，第4期，第786–790页，1959年8月，doi: 10.1103/PhysRev.115.786。[37] S. Panigrahi 和 D. Basak，“用于高效紫外光探测的核壳 $TiO_2$@ZnO 纳米棒”，《纳米尺度》，第3卷，第5期，第2336–2341页，2011年5月，doi: 10.1039/C1NR10064E。[38] Z. Zhang、Y. Yuan、Y. Fang、L. Liang、H. Ding 和 L. Jin，“光催化纳米氧化锌/$TiO_2$ 薄膜的制备及其在化学需氧量测定中的应用”，《塔兰塔》，第73卷，第3期，第523–528页，2007年9月，doi: 10.1016/j.talanta.2007.04.011。[39] J. Qiu、W. Yu、X. Gao 和 X. Li，“溶胶-凝胶辅助氧化锌纳米棒阵列模板制备 $TiO_2$ 纳米管阵列”，《纳米技术》，第17卷，第18期，第4695–4698页，2006年8月，doi: 10.1088/0957-4484/17/18/028。[40] T. Takagahara 和 K. Takeda，“间接带隙材料量子点中激子的量子限域效应理论”，《物理评论B》，第46卷，第23期，第15578–15581页，1992年12月，doi: 10.1103/PhysRevB.46.15578。[41] J. von Behren、T. van Buuren、M. Zacharias、E. H. Chimowitz 和 P. M. Fauchet，“纳米尺度硅中的量子限域：尺寸与带隙及发光之间的相关性”，《固态通信》，第105卷，第5期，第317–322页，1998年2月，doi: 10.1016/S0038-1098(97)10099-0。[42] S. Pandey、A. Shukla 和 A. Tripathi，“阐明本征缺陷对半导体氧化物电学和光学性质的影响：实验与理论研究”，《计算材料科学》，页码111037，2021年11月，doi: 10.1016/j.commatsci.2021.111037。[43] P. Singh 等，“氢键以及氧空位和锌空位在增强氧化锌薄膜铁磁行为中的作用：实验与第一性原理研究”，

《Journal of Alloys and Compounds》，第889卷，页码161663，2021年12月，doi:10.1016/j.jallcom.2021.161663。[44] P. P. Das、S. Samanta、L. Wang、J. Kim、T. Vogt、P. S. Devi 和 Y. Lee，压力作用下氧化锌本征缺陷的重新分布与光电导，《RSC Advances》，第9卷，第4303-4313页，2019年2月，doi: 10.1039/C8RA10219H。[45] S. Pandey、A. Shukla、A. Tripathi，压力对金属掺杂 TiO 电学和光学性质的影响$_2$，《Optical Materials》133 (2022) 112875。https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112875。[46] A. Sumanth、V. Mishra、P. Pandey、M.S.R. Rao、T. Dixit，探究本征缺陷对氧化铜光伏和自旋电子学性质的作用，《IEEE纳米技术汇刊》第21卷，页码522-527，2022年9月。https://doi.org/10.1109/TNANO.2022.3204587。[47] S. Arige、V. Mishra、M. Miryala、M.S.R. Rao、T. Dixit，通过热空穴转移实现超宽带隙氧化铜中的等离激元耦合带隙下光致发光增强，《Optical Materials》第134卷，页码113149，2022年12月，https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113149。[48] M. Zhou、B. Wu、X. Zhang、S. Cao、P. Ma、K. Wang、Z. Fan、M. Su，取向氧化锌-$TiO_2$ 和 $TiO_2$-氧化锌核壳结构异质结纳米管的制备及紫外光电性质，《ACS应用材料与界面》第12卷，页码38490–38498，2020年7月，doi: 10.1021/acsami.0c03550。[49] C. Hsu、H. Wu、C. Fang、S. Chang，基于钇掺杂氧化锌纳米线的溶液加工紫外与可见光探测器及 $TiO_2$ 纳米片和金纳米颗粒，《ACS应用能源材料》第1卷，页码 2087−2095，2018年4月，doi: 10.1021/acsaem.8b00180。[50] M. Monshipouri、S. Molavi、A. Mosaddegh、M. Sasar、Y. Abdi，利用二氧化钛纳米颗粒增强基于p型硅/n型氧化锌的光探测器的响应度和灵敏度，《IEEE纳米技术汇刊》第19卷，页码744–748，2020年9月，doi: 10.1109/TNANO.2020.3022662。