

Progress of the Study of Self-Assembly 1D Nano-Functional Materials

Maogang Gong^{1,2}

¹Department of Chemistry, Kansas University, Kansas, USA

²School of Physical Science, Qingdao University, Qingdao

Email: gongmaogang207@163.com

Received: Dec. 18th, 2012; revised: Jan. 18th, 2013; accepted: Jan. 29th, 2013

Copyright © 2013 Maogang Gong. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The important trend of preparation sciences and technology research of low dimensional nanomaterials is to strengthen the control engineering research, including size, shape, surfaces, microstructure control. There are three most representing one-dimensional nanostructures that are being actively studied in nanotechnology: silicon nanowires, carbon nanotubes, and ZnO nanowire/nanobelts. In many of the preparation methods, the chemical self-assembly method is the simplest, lowest cost and most likely to achieve large-scale production methods.

Keywords: Self-Assembly; Nano-Functional Materials

基于自组装法合成一维纳米功能材料的研究进展

公茂刚^{1,2}

¹堪萨斯大学化学系, 堪萨斯, 美国

²青岛大学物理科学学院, 青岛

Email: gongmaogang207@163.com

收稿日期: 2012年12月18日; 修回日期: 2013年1月18日; 录用日期: 2013年1月29日

摘要: 低维纳米材料制备科学和技术研究的一个重要趋势是加强控制工程的研究, 包括纳米材料尺寸、形状、表面、微结构的控制。目前一维纳米结构阵列的研究热点主要集中在硅纳米线、碳纳米管和 ZnO 纳米线/纳米带。在众多制备一维纳米材料的方法中, 化学自组装法是制备工艺较简单、成本较低、最有可能实现大规模生产的方法。

关键词: 自组装; 纳米功能材料

1. 引言

近 20 年来, 零维(0D 量子点)和二维(2D 量子阱)纳米材料的研究取得了长足的发展, 直到目前已有大量的合成量子点和量子阱的方法, 材料的种类几乎不受限制, 尺寸的控制也可以做到十分精确。虽然一维纳米材料的研究也已有 30 多年的历史, 更是早在 1970 年法国科学家就首次研制出直径为 7 nm 的一维碳纤

维。但是, 直到 1991 年日本 NEC 公司的 Sumio Iijima 首次在利用电子显微镜观察石墨电极直流放电的产物时发现了直径为 4 nm~30 nm、长度达微米级、管壁呈现石墨结构的多壁碳纳米管后, 世界范围内一维纳米材料的研究才正式拉开序幕。

随着人们对一维和准一维纳米材料的不断认识, 其良好的物理化学性能引起了人们的广泛关注, 与传

统块体材料和新型纳米颗粒相比，一维纳米结构具有独特的光学、光致发光、声学 and 力学特性，以及很好的光催化、光传导、光传感、电化学等特性。一维纳米材料与纳米电子器件及微型传感器密切相关，可在纳米导线、开关、线路及高性能光导纤维等方面发挥极大的作用，是近年来国内外研究的前沿。一维纳米材料的广泛研究为器件的微型化提供了重要的材料基础。

近年来，从分子到宏观物体的各种不同尺度下的自组装体系，一直是科学家研究的热点。所谓分子自组装，即利用分子间的短程作用力将单个分子自组装为纳米或微米尺度的有序结构。在自组装的过程中，分子在界面的识别过程起着至关重要的作用。自组装能否实现取决于基本结构单元的特性，如形状、表面电势、表面形貌和表面组分等，组装完成后其最终的结构具有最低的自由能。研究发现，内部驱动力是实现自组装的关键，其包括氢键^[1,2]、静电力^[3]、范德华力^[4,5]等只能作用于分子水平的非共价键力，和那些能作用于较大尺寸范围内的力，如毛细管力^[6]和表面张力^[6]等。

自组装生长是一个通过降低吉布斯自由能或化学势来完成纳米材料组装的过程。吉布斯自由能的降低可以通过相转换、化学反应、或释放压力来完成，这对于纳米线、纳米棒、纳米纤维等各向异性、择优取向生长的纳米材料来说非常重要。实验研究发现，尺寸分布均匀、沿纵向生长的纳米线可以由晶体表面的择优取向生长来实现。在自发生长过程中，在材料和生长条件一定的情况下，生长表面的缺陷或杂质在决定最终产物的形貌上起着至关重要的作用。水浴和水热法是纳米材料自组装中最基本和最常用的方法，具有操作简单、成本低廉、易于推广的优点。在制备纳米材料的过程中，通过水浴或水热作为媒介传递能量，从溶液中析出纳米晶粒生长纳米材料。图 1 是水浴法生长氧化锌纳米棒时，纳米棒的自组装过程^[7]。衬底竖直放置时，纳米棒只能靠吸附溶液中的 ZnO 来进行生长(图 1(a))，其有利于棒与棒之间分开，实现纳米棒的独立生长。水平放置时，纳米棒既可以吸附溶液中的 ZnO，也可以在重力的作用下沉积到纳米棒之间的空隙中，使纳米棒黏附在一起(如图 1(b))，影响纳米棒的分离生长。

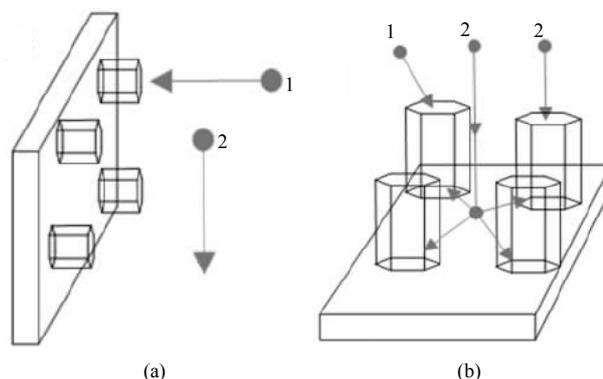


Figure 1. Schematic image of ZnO nanorods self-assembly growth process by water-bath method: 1 indicates nanorod grow along crystal axis, 2 indicates the deposition growth among nanorods. (a) The dispersed nanorod grow crystal axis facilitated the substrate placed vertically the bottom; (b) The nanorods combined together caused by deposition growth^[17]

图 1. 水浴法生长 ZnO 纳米棒的自组装过程示意图^[7]: 1 表示纳米棒沿晶轴的生长, 2 表示在纳米棒之间的沉积生长。(a) 将衬底垂直于重力方向有助于强化沿晶轴生长, 从而达到分散性好的纳米棒阵列; (b) 衬底水平放置则促进纳米棒之间的生长, 从而使纳米棒相连^[17]

2. 各种一维纳米功能材料及组装方式

2.1. 一维纳米功能材料阵列

一维纳米材料指的是径向尺寸低于电子德布罗意波长、长度方向尺寸远远高于径向尺寸的一种材料。一维纳米材料的形貌特点，可以分为纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带等。

纳米线和纳米棒的定义类似，区别界线比较模糊。纳米线是一种线形的、较长的、可以适当弯曲的实心纳米结构，目前已经合成出的纳米线包括金属和非金属单质及其氧化物，例如：金、银、硅、锗纳米线、氧化锌、二氧化钛、氧化铜等。图 2 是利用电子束蚀刻技术对 ZnO 籽晶层图形化处理以后，再利用水热法生长的 ZnO 纳米线阵列 SEM 图^[8]。

纳米管中，研究和开发最广泛的材料是碳纳米管。这种材料具有典型的层状中空结构特征，构成碳纳米管的层状结构之间存在一定的夹角，碳纳米管的管身是准圆管结构，并且大部分由五边形截面组成。管身由六边形碳环微结构组成，管帽部分是由含五边形碳环组成的多边形结构，或者称之为多边形多壁结构。碳纳米管是一种具有纵向或轴向尺寸为微米级、径向尺寸为纳米级、管子两端基本上封口的特殊结构一维纳米材料。它的结构主要是碳原子呈六边形排列构成的数层至数十层同轴圆管。碳纳米管的层与

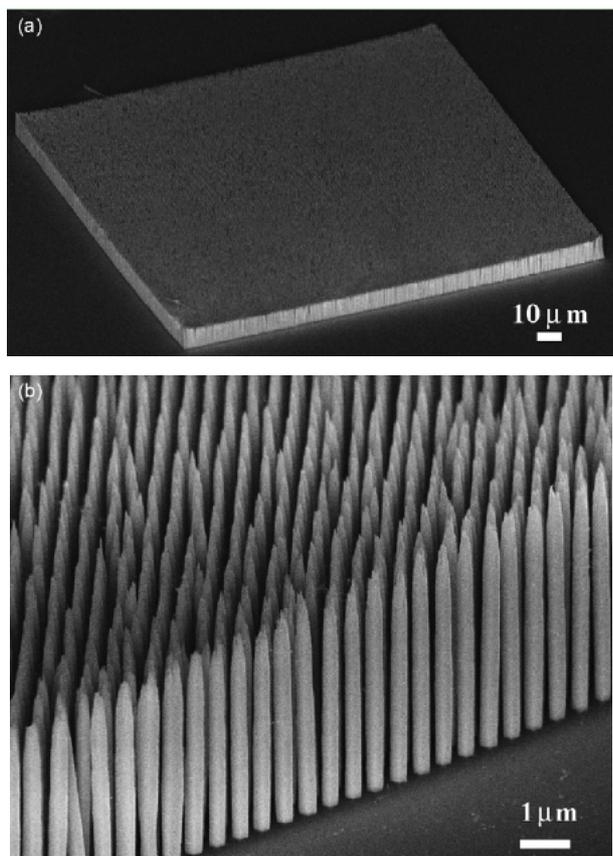


Figure 2. ZnO nanowire arrays at low magnification (a) and high magnification (b) SEM images^[8]
图 2. ZnO 纳米线阵列的(a)低倍和(b)高倍 SEM 图^[8]

层之间保持固定的距离，约为 0.34 nm(碳纳米管的直径一般为 2~20 nm)。由于其独特的结构和优异的性能，碳纳米管的研究具有重大的理论意义和潜在的应用价值。其它常见的一维纳米管还包括氧化锌、二氧化钛、硅、硫化钼等。图 3 是 Wong 实验组制备的碳纳米管阵列^[9]。

纳米带是一种人工合成的纳米带状结构，其横截面是一个窄矩形结构，宽厚比大于 10。通常的纳米带结构带宽为 30~300 nm，厚度为 5~10 nm，而长度可以达到几百微米，甚至几毫米。纳米带最显著的特点是具有特定完整的晶面，且其任意垂直截面是矩形。由于晶面在结构上的各向异性，不同方向上的晶面具有不同的表面能，其物理属性也有很大的差异。因此，通过控制晶体某些特定晶面的生长，可以实现晶体的功能设计。一维纳米带的研究主要集中在各种金属氧化物的制备上，如氧化锌、氧化铜、氧化镉、氧化镓、氧化锡等。这些氧化物带状结构具有纯度高、产量大、结构完整、表面干净、并且内部无缺陷、无错位的优

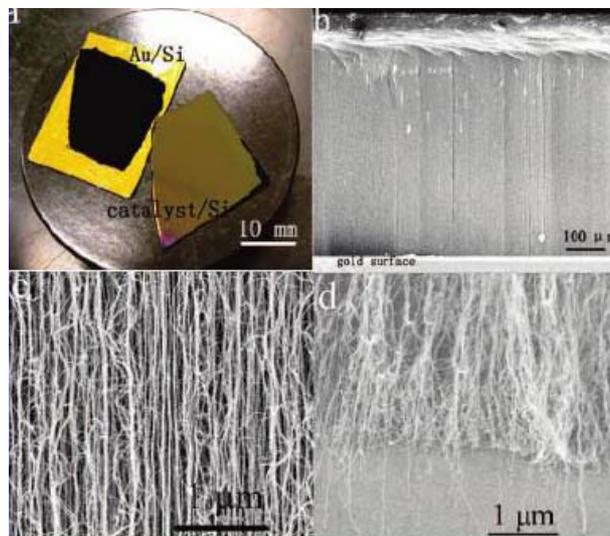


Figure 3. Chemically transferred f-ACNT film on the gold surface: (a) Photograph; (b) The side-view SEM image; (c) Further enlargement of the CNT alignment after chemical transfer; (d) The anchored f-ACNT/gold interface after part of the transferred ACNTs was removed^[9]
图 3. 在金表面利用化学方法转移功能性整齐碳纳米管阵列(f-ACNT)薄膜: (a) 碳纳米管薄膜(CNT)照片; (b) 转移前 CNT 侧面 SEM 图; (c) 化学转移后 CNT 的放大 SEM 图; (d) 转移后的 f-ACNTs 侧面图^[9]

点，是理想的单晶线型薄片结构，这引起了人们的广泛关注和研究兴趣。图 4 为 ZnO 纳米带 SEM 图^[10]。

一维纳米材料的制备方法多种多样，主要分为气相合成和液相合成两大类。气相法主要包括化学气相沉积法、分子束外延、热蒸发法、激光刻蚀法、有机金属化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、磁控溅射、有机金属气相外延、热分解、气相模板法、电弧放电法等。液相法主要包括化学反应自组合法、水热/溶剂热法、微乳液法、超临界流体液固法、回流法、声化学法、光化学法、有机物辅助液法、液相模板法等。一维纳米材料的制备方法虽然很多，但需要解决的问题也很多，例如：如何精确控制一维纳米材料的尺寸和空间分布，达到批量合成的规模；如何将所制备的一维纳米材料组装成原型器件，使其达到实用价值等。总之，通过简单的合成方法，制备出高质量的一维纳米材料阵列一直是科研工作者的目标。下面讲述几种典型的一维纳米材料的制备方法及其生长机理。

2.2. 气相法

气相法是指制备一维纳米材料初始反应物的状态是气相的，产生气相反应物的方法有很多，包括高

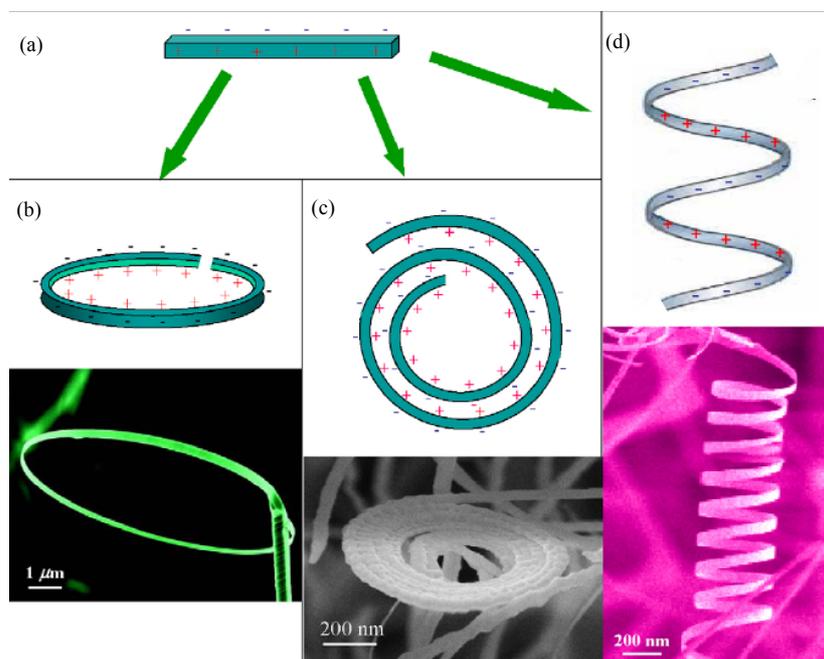


Figure 4. ZnO nanobelts and nanorings: (a) The surface polarity model of the ZnO nanobelt formation; (b) The nanobelts incurved to nanorings; (c) The formation of helical nanostructures; (d) The formation of nanorings^[10]
图 4. ZnO 纳米带环: (a) 形成 ZnO 纳米带的表面极性模型; (b) 纳米带的内弯曲形成了纳米环; (c) 纳米螺旋结构的形成; (d) 纳米环结构的形成^[10]

温蒸发金属、金属有机物的分解、激光溅射、碳热反应等。气相法是合成一维纳米材料的方法中，比较常用的一种。它的优势在于可以生长几乎任何一维无机纳米材料，且操作比较简单。按照生长机制划分，气相法可以分为以下两种：

1) 气 - 液 - 固(Vapor-Liquid-Solid, 简称 VLS)机制

早在 20 世纪 60 年代, Wager 和 Ellis 首次提出了 VLS 理论, 并利用 VLS 机制制备了 Si 的单晶晶须^[11]。Wager 在三十多年以前就对 VLS 生长所需要的条件进行了总结, 这些总结对今天的 VLS 理论仍然适用^[12], 其包括: a) 催化剂或杂质在晶体生长沉积时必须是液态; b) 催化剂或杂质不能与晶体反应生成副产物, 并且在晶体生长过程中必须是化学惰性的; c) 催化剂或杂质的分配系数在沉积时必须小于 1; d) 催化剂或杂质的平衡蒸汽压与液滴相比必须非常小。尽管催化剂的蒸发不会改变饱和和液滴的合成, 但是它会降低整个液滴的体积。除非有更多的催化剂来源, 否则液滴的体积将会减小。进而使纳米线的直径越来越小, 直至停止生长; e) 界面能起着非常关键的作用。界面的润湿特性将会影响纳米线的直径。体积给定的液滴, 较小的润湿角将会导致大的生长面积, 进而导致纳米线的直径增大; f) 复合纳米线的生长, 其中一个组分可

以充当催化剂的作用; g) 对于受控的单向生长, 固液界面必须是一个结晶度非常好的晶面。为了获得一个特定晶向生长的纳米线, 一个简单的办法就是选择一个单晶衬底。

图 5 是一个简单的 VLS 机制生长纳米线示意图。首先生长材料的组元被蒸发, 然后扩散, 在适宜的温度和压强下, 生长材料的组元与催化剂能互溶形成液态的共熔物, 同时生长材料的组元不断的从气相中获得, 当液态中的溶质组元达到饱和后, 晶须将沿着固/液界面一择优方向析出, 长成线状晶体。图 6 是利用 VLS 机制生长纳米线阵列的一种装置示意图。

下面以金作为催化剂催化生长 Si 的纳米线为例来阐述 VLS 生长机制。首先在 Si 片表面溅射一层 Au 膜, 然后在较高的温度下退火(一般是高于 Au-Si 混合体系的共熔点~363°C 2~3 倍), 通常是与纳米线的生长温度相同。在退火的过程中, Au 和 Si 衬底发生反应, 在 Si 衬底表面形成一个互溶的液滴。在生长的过程中, 生长温度和平衡饱和组分值由二元相图给出(图 7)。Si 组分从源处蒸发并优先浓缩在液滴的表面, 经过不断的浓缩, 液滴将成为 Si 组分的过饱和和共熔物。随后, 过饱和液滴中的 Si 组分将从液/气界面析出, 沉积在固/液界面上, 形成 Si 晶须的生长, 并且这个

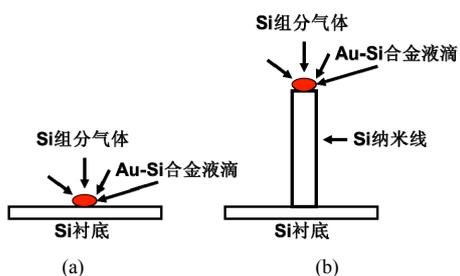


Figure 5. Schematic diagram of Si nanowires VLS growth model:
(a) Nucleation; (b) Growth
图 5. VLS 机理生长 Si 纳米线原理图: (a) 成核阶段; (b) 生长阶段

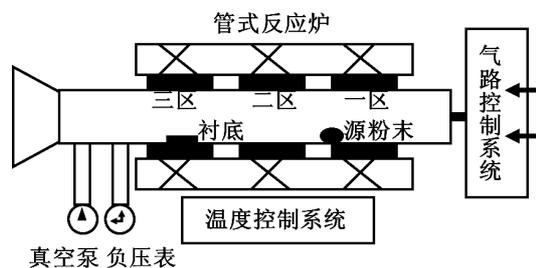


Figure 6. Schematic diagram of the physical vapor deposition growth of nanowire arrays
图 6. 物理气相沉积法生长纳米线阵列反应装置示意图

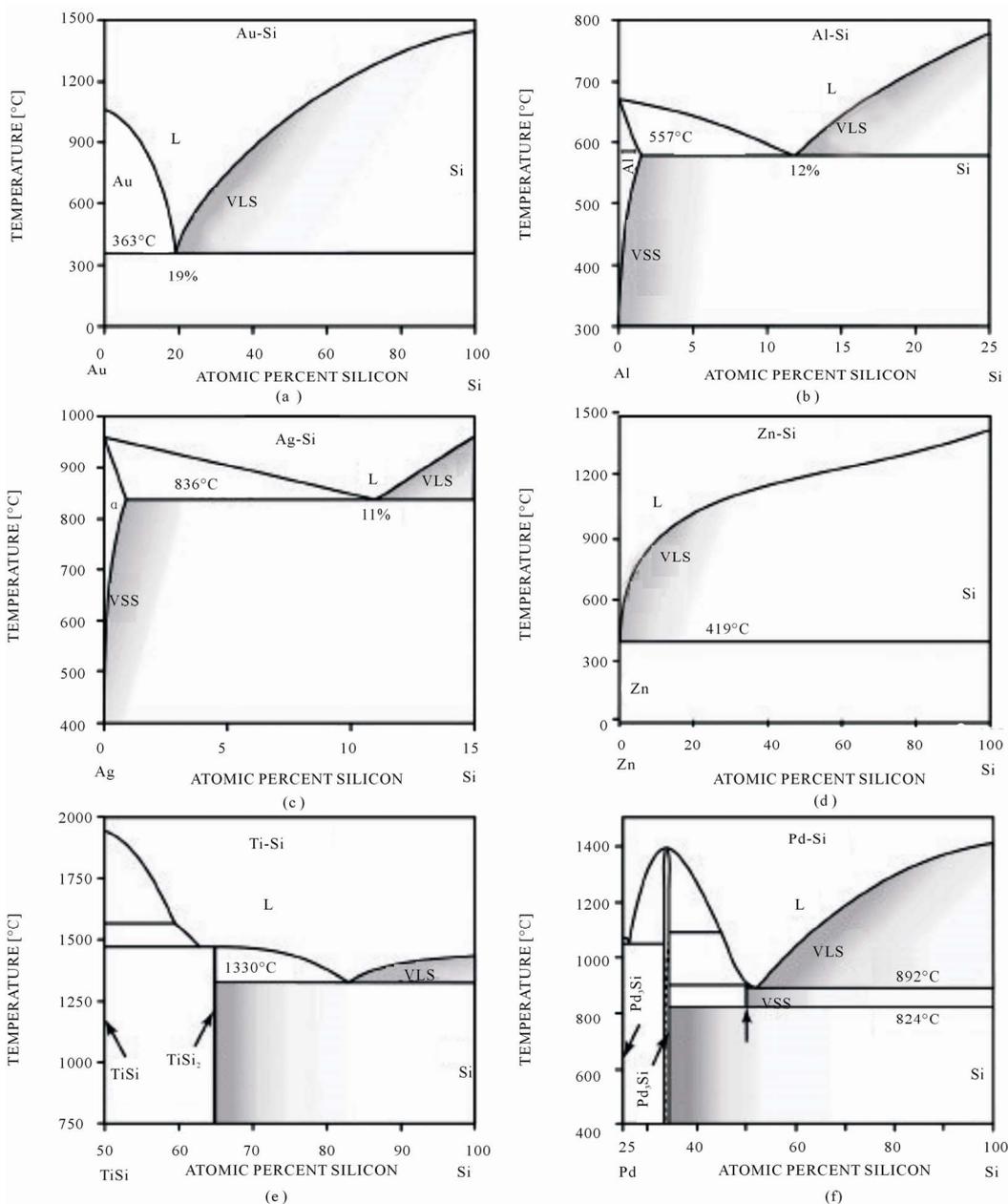


Figure 7. The binary phase diagram for systems between different metals and Si: (a) Au-Si; (b) Al-Si; (c) Ag-Si; (d) Zn-Si; (e) Ti-Si; (f) Pd-Si^[12]
图 7. 不同金属与 Si 系统的二元相图: (a) Au-Si; (b) Al-Si; (c) Ag-Si; (d) Zn-Si; (e) Ti-Si; (f) Pd-Si^[12]

生长是垂直于衬底的单向生长。Si 组分蒸气源源不断的被吸附到合金液滴表面,最终生长为 Si 的一维纳米线结构。

VLS 方法生长纳米线,对衬底材料和催化剂的种类要求不是很高。生长的纳米线既可以是单晶,也可以是多晶或不定型态,主要决定于衬底的种类和生长条件。

液滴表面的优先吸附可以较容易理解。对于一个完整的或者有缺陷的晶体表面,撞击生长组分沿着表面扩散。在扩散的过程中,生长组分不可逆的组装到生长点(多原子突壁、多原子突壁-扭折界面、扭折点),如果生长组分在一段时间(核的停留时间)内没有找到合适的位置,生长组分将会重新回到气相中。液滴表面与完整的或有缺陷的晶体表面不同,它可以被认为是一种粗糙表面。该粗糙表面仅仅由多原子突壁、多原子突壁-扭折界面、扭折点组成,它的每一个位置都可以捕获生长组分,生长调节系数等于 1。用 VLS 法生长纳米线或纳米棒的速率要远远大于没有使用液滴催化剂方法的生长速率。Wagner 和 Ellis^[13]报道了应用 Pt 作为催化剂在 900°C 下生长 Si 纳米线的速率是没有用催化剂生长速率的 60 倍。由此可以看出,催化剂或杂质形成的液滴在纳米线的生长过程中,不但起到生长槽的作用,还扮演着沉积或异质反应催化的作用。

生长组分的平衡气压或溶解度与液滴的表面能和半径(表面弯曲率)有关,可以由开尔文公式给出。

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma\Omega}{kTr}$$

P_0 是平面气体压强, P 是液滴弯曲表面的气态压强, γ 是表面能, Ω 是原子体积, k 是波尔兹曼常数, r 是表面半径。对于纳米线的生长来说,如果晶面结构在生长的过程中是变化的,那么纳米线的横向生长和纵向生长速率完全由单个晶面的生长行为决定。如果纳米线是圆柱状,在所有表面具有相同表面能的情况下,纵向生长速率将会显著高于横向生长速率。突面(侧表面)生长面与平面生长面相比具有较小的半径和更高的气压。生长表面生长组分的过饱和气压或浓度可能会低于纳米线突面的平衡气压。为了得到整齐高质量的单晶纳米线,一般要求过饱和气压应该保持在一个相对较低的值,这样可以达到抑制纳米线侧向生长的目的。当过饱和和蒸汽压较高时,将导致其它晶面的生长或在生长面二次成核,这将阻碍纳米线的一

维外延生长。

综上所述,根据 VLS 的生长机理,可以预先选择合适的生长条件和催化剂,进而实现一维纳米材料的可控生长。VLS 方法制备一维纳米材料具有以下几个方面的优点:通过调节催化剂实现纳米线的密度、直径及位置的控制,同时可以通过控制生长时间实现对纳米线长度的调控^[14];选择晶格匹配的衬底可以实现纳米线阵列的垂直生长^[15,16](如图 8);通过对气源的控制,可以制备出掺杂的一维纳米线^[17]。目前反应所需的气源一般可以通过气相反应、电弧放电、热蒸发、激光烧蚀等产生。

VLS 方法也有其局限性和缺点,例如因为催化剂使用的材料通常是 Ag, Au, Al, Ni 等金属材料,而金属和金属之间容易形成合金,并不存在过饱和和现象,所以使用 VLS 方法很难制备出一维金属纳米材料;另外,在一维纳米材料的产物中,通常顶端存在催化剂颗粒,这些无意掺杂的催化剂纳米颗粒很有可能影响一维纳米材料的某些性质,尤其是对那些纯度要求特别高的纳米器件造成不利影响。

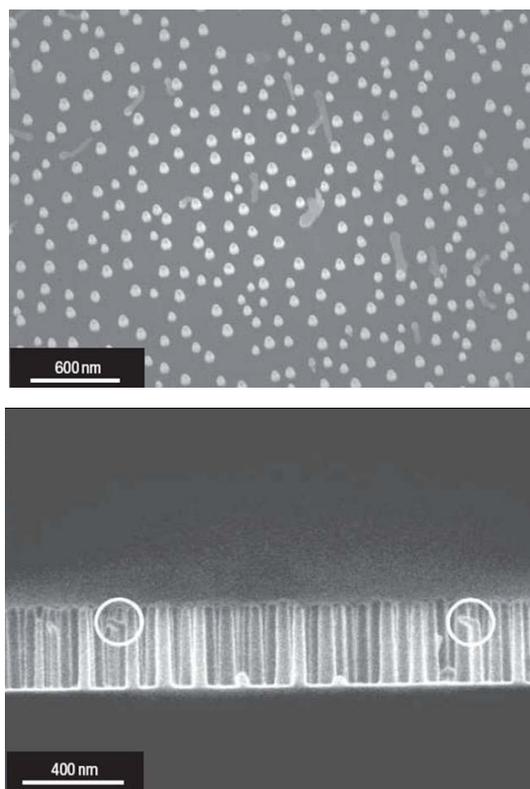


Figure 8. The top view and cross-sectional image for Si nanowires epitaxial grown on the Si(111) plane^[15]
图 8. 在 Si 的(111)面上外延生长的 Si 纳米线的顶视图和侧面图^[15]

2) 气-固(Vapor-Solid, 简称 VS)生长机制

VS 是另外一种气相生长一维纳米材料的机制。VS 过程实际上是一个先成核, 再在核表面外延生长的过程。在此过程中, 晶体自身的各向异性、缺陷、或自催化起到了关键的作用, 晶体中各晶面生长速度的差异导致某些晶面生长速度很快, 而某些面生长速度很慢, 最后形成准一维的纳米结构。在 VS 机制生长一维纳米材料的过程中, 形貌的控制主要是通过通过对饱和度和温度的控制来实现。与 VLS 生长机制相比, VS 生长机制的具体生长过程尚缺乏动力学和热力学上的证实, 还需要一些精密实验来解释这些一维纳米结构的生长原理。

目前尽管还没有一套完整的理论来解释 VS 生长一维纳米结构的机制, 但很多具有引人注目的一维纳米材料已经用这种方法制备出来。如中国科学院方晓生^[18]博士报道了用温度控制催化生长 ZnS 纳米带; 美国佐治亚理工学院王中林小组则报道了一种具有普适性的制备一维氧化物半导体纳米带的方法, 他们利用高温蒸发相应的氧化物粉末的方法, 成功制备出了 ZnO、CdO、SnO₂、In₂O₃ 和 PbO₂ 纳米带等^[19]。这些纳米带的纯度可高达 95% 以上, 而且表面干净、结构完美、产量大, 并且内部无错位、无缺陷。纳米环/纳米带是迄今为止发现的唯一一种具有结构可控且无缺陷的准一维宽带半导体带状结构(如图 9)。

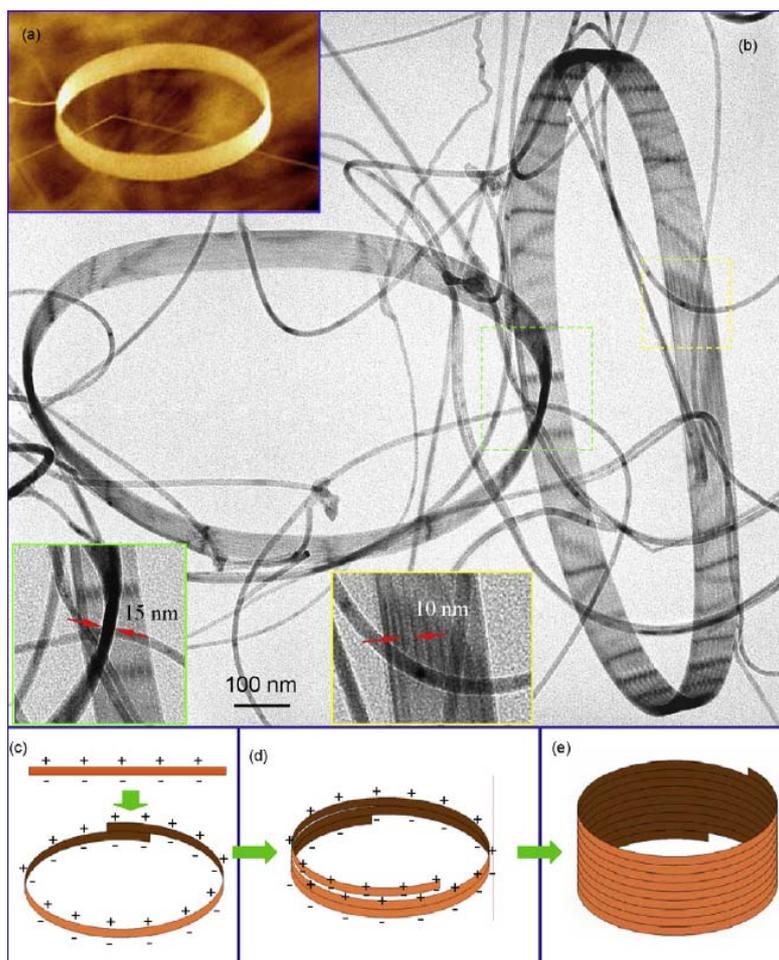


Figure 9. (a) SEM images for single crystal ZnO nanoring; (b) TEM images of ZnO nanorings and nanobelts under low magnification. The nanobelts have regular morphology, with a width of 15 nm that similar to nanorings, and a thickness about 10 nm; (c)-(e) Growth model that polar nanobelts self-incurred to nanorings. Initially, nanobelts incurved to nanorings with overlapping terminal due to the long-range electrostatic interactions of the polar charge; the interaction of short-range chemical bonds result in a stable cyclic structure; dynamic for nanobelts self-incurred to nanorings is derived from the decrease of polar charge energy, specific surface area and elasticity modulus^[20]

图 9. (a) 单晶 ZnO 纳米环 SEM 图; (b) ZnO 纳米环和纳米带的低倍 TEM 图。纳米带具有规则的形状, 宽度约为 15 nm, 与纳米环的宽度几乎相等, 厚度约为 10 nm; (c)-(e) 极性纳米带自我卷缩成纳米环的生长模型。纳米带最初由于极性电荷的长程静电相互作用卷缩成末端相互重叠的纳米环; 短程化学键的相互作用可以使环状结构稳定; 纳米带自我卷缩的动力是由降低极性电荷能量、比表面积和弹性模量提供的^[20]

2.3. 液相法

所谓液相法主要是指在制备的过程中，通过化学溶液作为媒介传递能量，从溶液中析出纳米晶粒生长一维纳米材料的方法。传统的液相法大致可分为溶胶-凝胶法、沉淀法、水解法、水热/溶剂热法、微乳液法等。

近年来，大量研究表明，液相法具有产物纯度高，对设备要求简单，反应条件温和，适合大规模制备一维纳米材料的优点。液相法又可分为化学反应法和物理法。化学反应法主要是通过氧化、还原、水解、再结晶等过程生长一维纳米材料的方法，反应平衡态下此方法容易得到纯度很高的一维纳米材料。液相法根据反应温度、压力等的不同，又可分为水热/溶剂热法或氧化还原法(常压)。

1) 水热/溶剂热法

水热法与溶剂热法的相同之处都是在高温高压条件下进行的化学反应；区别在于前者使用的反应溶剂是水，后者使用的有机溶剂。

水热法(Hydrothermal Method)起始于19世纪中叶地质学家模拟自然界成矿作用而进行的研究。后来科学家们逐步建立了水热合成理论，并开始用于合成低维纳米功能材料。水热法具体是指在密闭的高压环境中，以水为溶剂，在高温高压的条件下使那些在大气条件下不溶或难溶的物质溶解或反应生成该物质的溶解产物，通过控制高压釜内溶液的温差使其产生对流以形成过饱和状态而析出晶体的生长方法。本论文中使用的水热法是在普通压力釜中进行的合成 ZnO 纳米材料的化学反应(如图 10)，其具有反应条件温和(反应温度为 50℃~200℃)、易操作、成本较低、产物分散性和结晶好、团聚少及易于推广等优点。

溶剂热合成法(Solvothermal Method)是利用有机溶剂代替水，采用类似水热合成的原理来实现一维纳米材料的组装。目前使用较为广泛的溶剂有乙醇、乙二胺、二甲基酰胺、 Ph_4PCl 等，有机溶剂具有不同的介电常数、极性、沸点、粘度及官能团等，可以极大的增加合成产物结构的多样性。利用非水溶剂代替水不仅扩大了水热技术的应用范围，而且能够实现常温常压下无法实现的反应，获得一系列新颖的一维纳米材料，如 Si、Ge 的纳米线等。

2) 氧化还原反应法(Redox Method)



Figure 10. Autoclave for water thermal reaction in the experiment
图 10. 实验用水热反应压力釜

在液相条件下，将原料物质直接氧化还原合成金属及其氧化物等纳米材料的方法称为氧化还原法。根据反应体系的状态不同，又可以分为溶液法和微乳液法。

溶液法是制备纳米材料使用较多的方法，最常见的是将化学反应物溶解在溶剂中，分解产生的分子和离子发生反应，合成纳米结构材料。其优点是通过控制反应溶液的浓度、温度或搅拌速度，实现对产物的形貌、尺寸、疏密等的调节。溶液法使用的反应主要有还原反应、水解反应、复分解反应、聚合反应等，其中用的最多的是还原反应。还原剂既可以是液体也可以是气体，可以根据不同的需求选择不同的还原剂。目前实验常用的还原剂有醇、抗坏血酸、肼、硼氢化钠、氢气和一氧化碳等。

我们实验小组利用醋酸锌和六亚甲基四氨为原料，通过简单的水溶液法合成了 ZnO 纳米棒阵列^[21]。

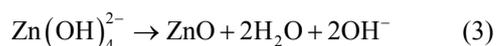
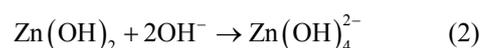
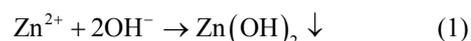
微乳液法(Microemulsion)是利用两种互不相容的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,在微小的区域中经成核、聚结、团聚、热处理后得到纳米结构材料的方法。微乳液通常由助表面活性剂、表面活性剂、溶剂和水组成。在此体系中,表面活性剂双亲分子将两种互不相容的连续介质分割成微小的空间,形成微型反应腔,其特点是可以对纳米材料的粒径和稳定性进行精确控制。该方法的关键是使每个含有反应物前躯体的水溶液液滴被一连续的油相包裹,但前躯体又不溶于该油相,形成反向微乳液。与之相反,体系也可以是水包油型乳液。

表面活性剂的选择是制备微乳液的关键,常见的表面活性剂有:阴离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、琥珀酸二辛酯磺酸钠;阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵;非离子型表面活性剂,如 TritonX 系列(聚氧乙烯醚类)等。微乳液法制备纳米材料的优点在于成本低、易于操作等。目前用微乳液法合成的一维纳米材料有 ZnO 纳米线^[8,22]、VO₂ 纳米线^[23]、LaPO₄ 和 CePO₄ 纳米线^[24]、BaF₂ 纳米晶须^[25]、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄^[26]等。

液相法还包括溶胶凝胶法^[27](Sol-Gel)和沉淀法^[28](Deposition)。溶胶凝胶法是指在液相条件下将原料溶解形成前躯体,并进行水解、缩合反应,在溶液中形成稳定均匀的溶胶,溶胶经陈化或老化胶粒间会产

生缓慢聚合,形成凝胶。凝胶通过干燥、烧结等后期的固化处理后,可以制备出一维纳米结构材料。沉淀法是指在包含一种或几种阳离子的可溶性盐溶液中加入沉淀剂或晶核,或在一定温度下使反应物发生水解反应,形成不溶性的无机盐或氢氧化物,经过吸附和聚合之后,得到一维纳米材料的方法。

以 ZnO 纳米线为例,研究一维纳米线在液相中的生长机制。在液相中,ZnO 纳米线生长的基本反应过程为:



其中生长单元为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 。此外, $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 也可以作为生长单元。最终 ZnO 纳米线以哪种生长元生长主要取决于 Zn^{2+} 浓度和 PH 值,如图 11^[29]。ZnO 的生长过程可以描述为, Zn^{2+} 和 OH^- 相互作用,然后通过质子转移进行水解,形成 $\text{Zn}^{2+} \cdots \text{O}^{2-} \cdots \text{Zn}^{2+}$ 键,缩聚为八面体 $[\text{Zn}_x(\text{OH})_y]^{(2x-y)+}$ 结构。此聚集过程通常包含 50 个以上的离子, O^{2-} 的形成预示着聚集过程中发生的剧烈变化。当聚集过程超过 150 个离子时,在聚集区域的中心出现 ZnO 核(图 11(b))。该核的中心主要由 Zn^{2+} 和 O^{2-}

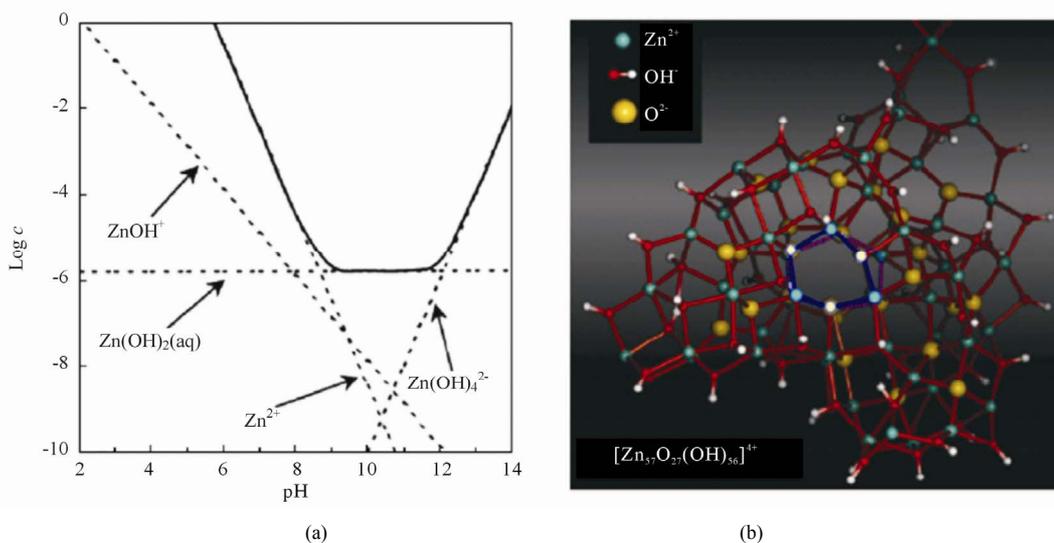


Figure 11. (a) The relationship between the system phase stability and precursor solution concentration, PH values at room temperature 25°C, the dashed line represents thermodynamic equilibrium between Zn^{2+} solubility and the corresponding solid phase; (b) Assemble and nucleation process for zinc blende structure ZnO^[29]

图 11. (a) 室温 25°C 下, ZnO(s)-H₂O 系统相稳定度与前驱液浓度及 PH 关系, 虚线表示 Zn^{2+} 溶解度与相应固体相的热力学平衡; (b) 闪锌矿结构 ZnO 的聚集和成核过程^[29]

构成，但是核的外围还是 Zn^{2+} 和 OH^- 离子。当聚集超过 200 个离子时， Zn^{2+} 和 OH^- 离子进一步水解，并在聚集区域的中心出现纳米尺寸的 ZnO 结构。一维无机半导体纳米线的生长，一般都是极性择优取向生长，反应溶液的极性对纳米线的形成有很大影响。因此，液相法制备纳米线及纳米线阵列时，应当合理选择反应溶液。

2.4. 湿化学刻蚀法(Wet Chemical Etching Method)

刻蚀的过程主要包括以下三步：刻蚀液中的反应物接近被刻蚀物体表面；刻蚀物表面发生氧化还原反应；生成物离开表面。与干法刻蚀相比，湿法刻蚀是目前使用最为普遍和设备成本最低的蚀刻方法。研究发现影响刻蚀速率的因素主要有，刻蚀液的浓度、刻蚀温度、有无搅拌、有无催化剂、晶面等。一般说来

增加刻蚀溶液的浓度、温度、增加搅拌和添加催化剂均能有效提高刻蚀速率。湿法刻蚀又可分为等向刻蚀和非等向刻蚀。等向刻蚀即刻蚀液对固体各个方向的刻蚀速率是相同的，大部分刻蚀都是等向刻蚀；非等向刻蚀是指固体中不同材料的刻蚀速度不相同，后来发现在晶体中，不同晶面的刻蚀速度也不相同，如 KOH 对(100)面的晶体硅刻蚀时，不同晶面的刻蚀速度依次为(100) = (110) > (111)面，(100)或(110)面的刻蚀速度几乎是(111)面的两倍。借助于分散的金属颗粒或模板，利用湿化学法可以得到直径、长度和密度可控的 Si 纳米线阵列^[30-32]。

湿化学刻蚀法在制备一维 Si 纳米线阵列太阳能电池上有着重要应用。香港城市大学 Lee 等人^[33]利用湿化学刻蚀的方法制备了 Si 纳米线阵列太阳能电池(图 12)，该电池在整个太阳光频谱范围内(250~1000 nm)都有优异的抗反射性，以及优良的表面缺陷诱发

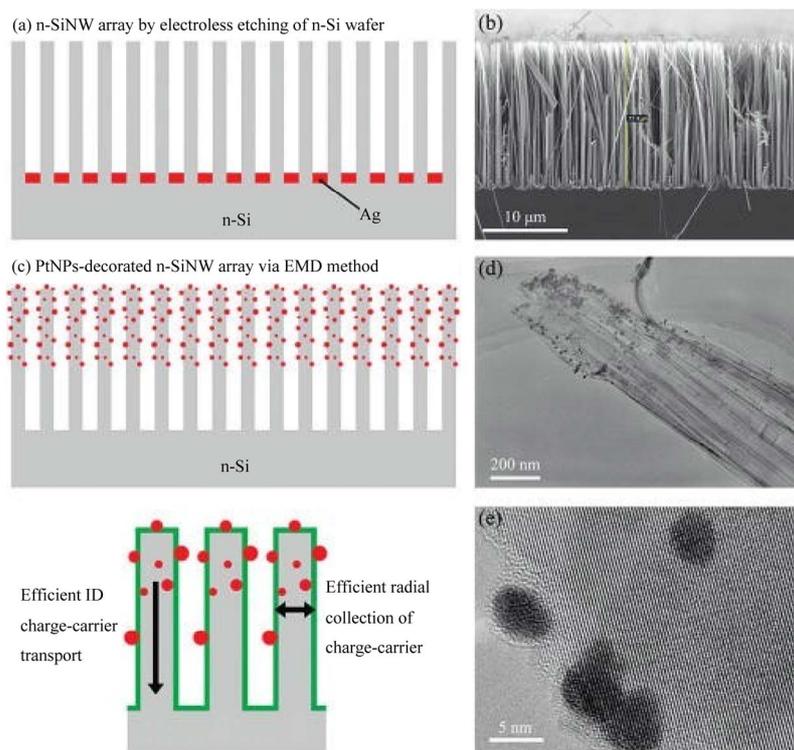


Figure 12. (a), (c) Schematic of PtNP-decorated n-SiNW arrays prepared by aqueous electroless etching of silicon and electroless metal deposition; (b) Cross-sectional SEM of as-prepared Si nanowire array; (d) Lowmagnification TEM image of PtNP-decorated n-SiNWs showing PtNPs on the wire surface; (e) High-resolution TEM image of PtNP decorated SiNW, revealing a PtNP diameter of 5 nm; (f) Aside from excellent light absorption and efficient radial charge-carrier collection, SiNWs have direct 1D electronic pathways allowing for efficient 1D charge-carrier transport along the length of every wire. The red dots denote PtNPs on a n-SiNW surface and the green layer denotes the space charge layer formed owing to the conformal contact between silicon and electrolyte^[33]

图 12. (a)、(c) 覆盖 Pt 纳米颗粒的水溶液法刻蚀的 Si 纳米线阵列示意图；(b) Si 纳米线阵列的 SEM 截面图；(d) Si 纳米线低分辨的 TEM 图，Pt 纳米颗粒镶嵌在 Si 纳米线表面；(e) Si 纳米线高分辨 TEM 图，Pt 纳米颗粒的直径约为 5 nm；(f) Si 纳米线侧面对太阳光具有很好的吸收，同时可以对载流子进行收集，此外，Si 纳米线为载流子提供了良好的导电通道。红点代表 Pt 纳米颗粒，绿色层表示 Si 纳米线与电介质形成的空间电荷层^[33]

的导电性。此外，Si 纳米线与平面 Si 相比具有很大的比表面积，可以更有效的吸收太阳光，也有较大的界面供激子分离成电子 - 空穴，同时，还可以为载流子提供良好的导电路径。这些性能都能很好的提高太阳能电池的光电转换效率，进而降低太阳能电池单位产能成本。因此，湿化学刻蚀法虽然是一种传统的方法，但也可以在先进纳米技术和器件制造中发挥巨大作用。

3. 一维纳米材料的性质及应用

一维纳米材料与块体材料相比具有更大的比表面积和量子限域效应，表现出奇异的电学、光学、化学和热力学性质。在很多情况下，一维纳米材料的性质要优于同种块体材料的性质，如用于电学性质测量的循环伏安检测器，用金纳米线阵列(直径为10 nm)制备的检测器的检测灵敏度要比传统金制备的微型盘探测器的灵敏度高3个数量级^[34]。直径为30 nm的Ni 纳米线的磁场矫顽力与块体Ni(10奥斯特)相比提高了680奥斯特^[35]。一维纳米材料具有可控的尺寸、组分和结晶状态，开辟了一个新的研究材料结构与性质的关系及其应用的领域。下面介绍一维纳米材料的几种

用途。

3.1. 半导体纳米线激光器

Yang等人利用VLS法在蓝宝石衬底上生长了ZnO 纳米线阵列，并发现ZnO纳米线的受激辐射现象，可用于开发紫外激光器^[35]。ZnO是宽禁带半导体材料，禁带宽度为3.37 eV，激子束缚能为60 meV，大于ZnSe (22 meV)和GaN(25 meV)。因此，与其它半导体材料相比，室温下ZnO中的激子具有更好的热力学稳定性。

Huang等人^[36]利用气相输运法在蓝宝石衬底上制备了沿<0001>方向生长的ZnO纳米线阵列，并研究了ZnO纳米线的紫外发射激光现象。ZnO纳米线本身就是一个激光共振腔，其直径分布为20~150 nm，长度高达10 μm。在光激发下，发现了385 nm的表面发射激光现象，发射线宽小于0.3 nm。这种一维ZnO纳米结构使激光光源的小型化成为可能。其次短波纳米激光器会有非常广泛的用途，如光学计算器、信息存储和微观分析等。

图13(A)是ZnO纳米线在不同泵浦功率下的发射谱。当激发功率小于激发阈值时，发射光谱是一个宽的自发发射峰，该峰的半高宽为17 nm。激子与激子

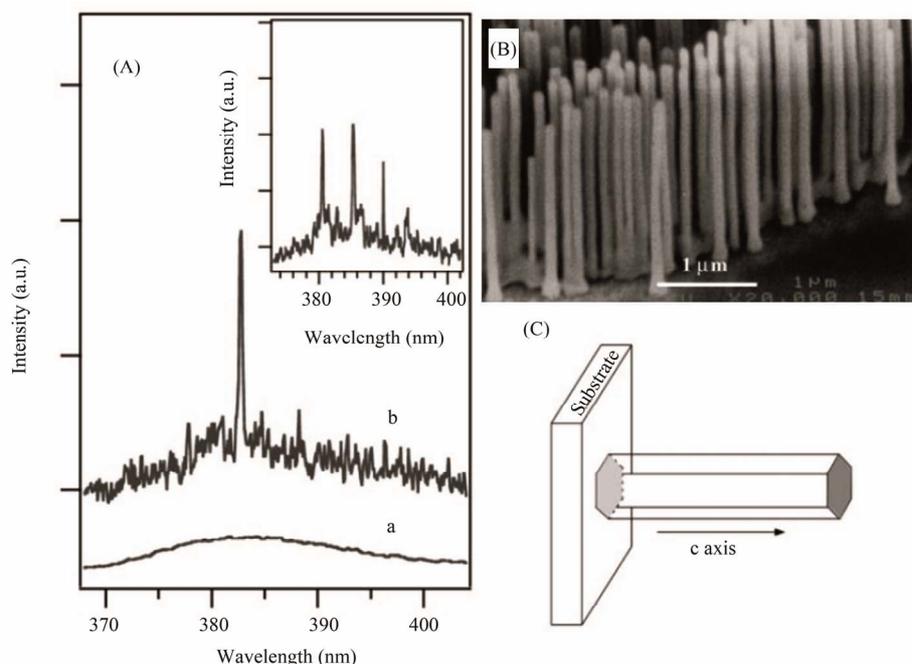


Figure 13. (A) The emission spectrum of ZnO nanowire arrays (curve a), Laser threshold (curve b); (B) SEM images of ZnO nanowire arrays grown on sapphire substrate; (C) Schematic diagram for ZnO nanowires served as laser resonator, and the two side hexagonal bottoms on the nanowires served as reflectors^[36]

图13. (A) ZnO纳米线阵列的发射谱(曲线a)，激光发射阈值(曲线b)；(B) 蓝宝石衬底上生长的ZnO纳米线阵列的SEM图；(C) ZnO纳米线作为激光共振腔示意图，其中ZnO纳米线两端的六边形底面作为反射镜^[36]

之间的碰撞和复合产生光子，从而形成自发发射。随着激发能量的增加发射峰变窄，这是由于最大频率放大接近于增益光谱的最大值。一旦能量超过阈值($\sim 40 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$)，在发射谱中就会发现一个很尖锐的峰(图13(A)中b曲线)。此峰的半高宽是自发辐射峰半高宽的1/50。当能量超过阈值以后，整个发射峰的强度仍然会随着泵浦能力的增加而迅速增加。由窄的半高宽和强度的迅速增加，知受激辐射源于ZnO纳米线阵列。

在没有制备反射镜情况下，发现ZnO纳米线的激光发射现象，说明单晶、界面较好的纳米线可以等效为激光共振腔。ZnO纳米线可以作为光学谐振腔，那么其它半导体材料同样也可以。Yang等人^[37]在GaN中也发现了受激发射现象。

3.2. 传感器

一维纳米材料另一个重要应用是可以制备传感器，其可以用于医学、环境和安全检测等。一维纳米材料具有很大的比表面积，使它们自身的电学性质对吸附于其表面的物质非常敏感。如Tao等人^[38]利用具有纳米尺度间隙的Cu纳米线对吸附于其表面的无机分子进行灵敏度测试，发现由于吸附分子对电子的散射使Cu纳米线的量子化电导率变为分数值。另外，Penner等人^[39]利用Pd纳米线制备了 N_2 传感器，其原理是利用了每一根纳米线沿着其长轴方向具有很多间隙结，随着 N_2 分子被吸附到晶格处，可以有效的降低间隙结。研究发现纳米线的电阻率与 N_2 的浓度有很大的关系，响应时间可以短到只用75 ms。除了导体纳米线，半导体纳米线也可以用做化学和生物化学传感器。如Lieber等人^[40]将半导体纳米线修饰处理以后，对PH和生物样品非常敏感。其机制可以被理解为纳米线表面的质子化和去质子化转变。纳米线传感器的小尺寸和高灵敏度特性使其可以用于医学诊断和放映仪器的开发。

最近，Yang等人^[41]制备了室温下基于单晶氧化物纳米线和纳米带的光化学 NO_2 传感器(图14)。 SnO_2 是一种宽禁带半导体材料，禁带宽度为3.6 eV。对于n型 SnO_2 单晶，本征载流子浓度是由平衡中的氧空位形成的化学计量偏差决定的。 SnO_2 纳米晶的电导率主要与吸附分子的表面态有关，吸附分子通常导致空间电荷层和化学键的改变。 SnO_2 传感器可以用来检测由于燃

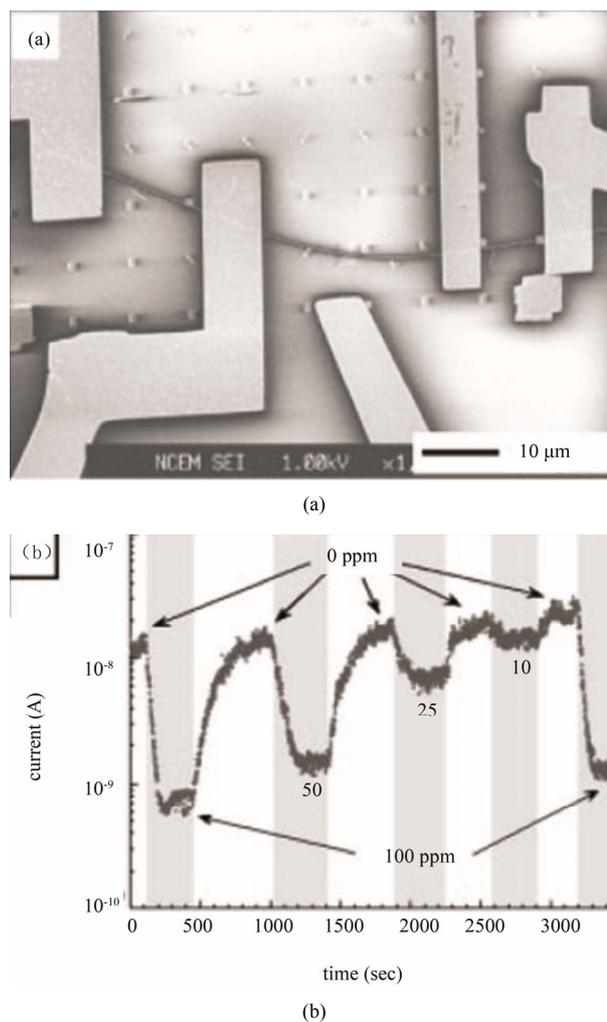


Figure 14. (a) SEM image of SnO_2 nanobelts; (b) The SnO_2 nanobelts cycle into the air and NO_2 atmosphere, its conductivity changes with time^[41]
 图14. (a) SnO_2 纳米带的SEM图; (b) SnO_2 纳米带循环放入空气和 NO_2 气体中，其电导率随时间的变化关系^[41]

烧产生的在对流层和烟雾中的 NO_2 ，其主要是通过检测吸附 NO_2 后 SnO_2 晶体导电电流的变化来实现的。由于 NO_2 对 SnO_2 具有很强的吸附性，因此商业用的基于 SnO_2 粒子或薄膜传感器不得不在 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 下处理以便除去吸附的分子，达到清洗传感器的目的。然而在很多情况下，在如此高的温度下清洗是不合适的，尤其是在容易爆炸的环境中高温清洗是非常危险的。

Yang等人发现单晶 SnO_2 纳米带具有很强的光传导性质，可以通过与 SnO_2 禁带宽度能量相同的紫外线照射的方式，在室温下实现吸附分子的解吸附。他们分别在空气和 NO_2 环境中，分析了 SnO_2 纳米线传感器的光电子响应，以便评价它的化学响应能力。图14是纳米传感器循环放入空气和3 ppm的 SnO_2 气中，电导

率随时间的变化。SnO₂纳米带最小可分辨2~10 ppm。该传感器具有很小的信号/噪音比,当SnO₂气源打开或关闭时,能够很清晰的分辨出电流的跃变。SnO₂传感器反复使用20次后,依旧很灵敏,响应时间小于1 min。以上测试表明,单根SnO₂纳米带在室温紫外灯下是一种体积小、速度快、灵敏度高的探测ppm数量级NO₂的传感器。低温、操作简单的优点,使SnO₂纳米带可以用于制备小型化、高灵敏度的气体传感器。

3.3. 光电导和光致开关

在所有的的纳米器件中,开关在很多应用中是最重要的部件之一,如存储和逻辑。人们已经通过利用门电势制备了纳米尺寸和分子尺度上的电学开关,如纳米管式晶体管^[42]。最近的研究表明,可以通过控制单根纳米线的光电导来制备高灵敏度的电学开关,如Yang等人发现ZnO纳米线的电导率对紫外光非常敏感^[43],紫外光可以控制纳米线的绝缘和导电之间的相互转换,因此可以用作开关。典型的实验是利用四探针测试ZnO纳米线的电阻率,发现在黑暗中ZnO纳米线是绝缘的,电阻率大于3.5 MΩ·cm⁻¹。当将ZnO纳米线至于波长小于400 nm紫外灯下时,电阻率降低了4~6个数量级。除了高灵敏度外,ZnO纳米线的电导表现出极好的波长选择性。图15(a)是ZnO纳米线先后置于光波长为532 nm和365 nm照射200 s时,电流随时间的变化关系。从图中可以看出,ZnO纳米线对绿光没有光响应,当置于较低强度的紫外光下时光电导增大了4个数量级。光谱响应结果显示,ZnO纳米线在385 nm处,有一个开-关波长,这与ZnO的禁带宽度相符

合。

在体材料或薄膜ZnO材料中,氧吸附在增强光敏性上起到非常关键的作用。相信类似的光响应机制也可以应用到比表面更大的纳米线系统中,而且纳米线能够增强这种响应。一般说来ZnO的光响应机制主要包括两部分:固态过程,光线照到ZnO表面时,一个光子激发一个电子-空穴对,氧成分通过两步吸附到表面。黑暗中,氧分子通过捕获n型氧化物半导体表面的一个自由电子形成负离子吸附到氧化层(O_{2(g)}⁻ + e⁻ → O_{2(ad)}⁻),然后在纳米线表面附近产生一个低电导率的耗尽层。在紫外灯下,光生空穴移动到表面,通过电子-空穴复合消除掉吸附的氧离子(h⁺ + O_{2(ad)}⁻ → O_{2(g)})。同时,光生电子破坏掉了耗尽层,显著增加了纳米线的电导率。

Yang等人进一步测试了ZnO纳米线作为光电控制开关的可能,他们将黑暗中的绝缘态作为开路,将紫外灯下的导通态作为闭路。当紫外灯开和关时,图15(b)给出了ZnO纳米线的光响应与时间的函数关系。从图中可以看出,ZnO纳米线可以迅速实现从低电态和高电态间的相互转换。如果对ZnO纳米材料的组成进一步进行优化(如掺杂),光电流的衰减时间可以减小到微秒尺度。利用ZnO纳米线对紫外光的灵敏性,可以制备紫外探测器件,如微量分析器件和纳米光电器件中的转换开关。

3.4. 发光二极管

发光二极管的研究最早起源于1963年高效电致

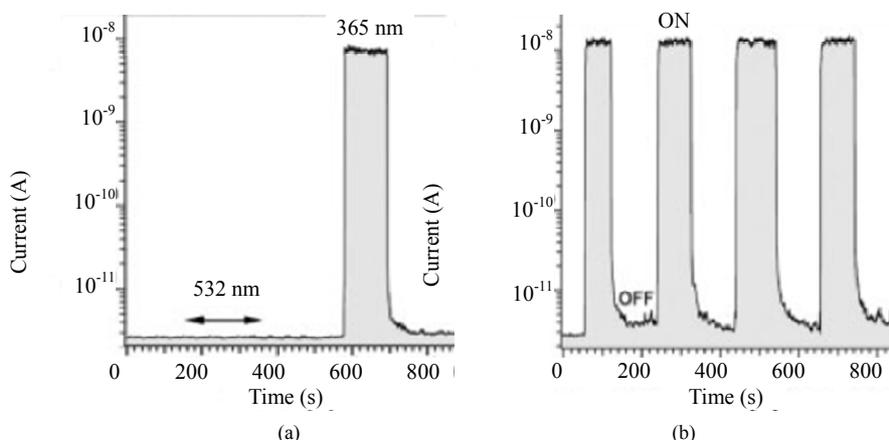


Figure 15. (a) The photo response of ZnO nanowires to different wavelengths of light (532, 365 nm); (b) ZnO nanowires can be used as optical switches^[43]

图15. (a) ZnO纳米线对不同波长(532、365 nm)光照射时的光响应; (b) ZnO纳米线可用作转换开关^[43]

发光半导体器件的报道^[44]。发光二极管具有高亮度、高效率 and 寿命长的特点，使其成为理想的固体光源^[45]。在不同颜色的发光二极管中，绿光到紫光波段的发光二极管的效率仍然很低。基于SiC材料制备的蓝光二极管的效率仍然低于红光和黄光二极管几个数量级^[46]。近几年来，随着金属有机化学气相沉积技术(MOCVD)的发展，GaN成为制备绿光-紫外光波段发光二极管的重要材料。

人们已经利用GaN纳米线制备了紫外-蓝光波段的发光二极管，同时纳米级发光二极管成为人们研究的热点领域^[47-50]。由于GaN纳米线尤其是纳米线阵列非常难生长，人们开始寻找替代GaN的材料^[51-56]。Wang等人^[57]报道了直接在p型GaN衬底上生长ZnO纳米线阵列制备的n型ZnO纳米线/p型GaN晶面混合异质结发光二极管(图16)。该混合发光二极管给出了蓝色波段的电致发光。

3.5. 染料敏化太阳能电池

1991年O'Regan等人^[58]报道了利用相对块体材料比表面积更大的TiO₂颗粒和染料分子制备的染料敏化太阳能电池。由于半导体颗粒大的比表面积和染料对太阳光的吸收，使该太阳能电池能够捕获太阳能瞬间流量的46%，表现出了很高的瞬间光电转换效率(大

于80%)。2002年，Huynh等人^[59]报道了利用半导体纳米棒与薄膜混合制备的太阳能电池，发现可以通过调节纳米棒的长度，可以有效的减小电子的传播距离。同时通过改变纳米棒的直径对半导体材料的禁带宽度进行调节，扩大了电池对太阳光光谱的吸收范围。

Yang等人^[60]首次将ZnO纳米线阵列应用到染料敏化太阳能电池中，为了增大电子的扩散距离，他们利用纳米线代替传统的纳米颗粒薄膜。图17(a)是一个纳米线染料敏化太阳能电池结构示意图。Yang等人首先在FTO玻璃衬底上沉积一层直径为3~4 nm，厚度为10~15 nm的ZnO纳米颗粒薄膜，然后在醋酸锌的水溶液中生长出ZnO纳米线阵列。纳米线的直径为130~200 nm，长度为20~25 μm，长径比为125，密度为 3.5×10^{10} 根/cm²。图17(b)是ZnO纳米线阵列的截面SEM图。实验发现，单根ZnO纳米线的电阻值的范围在0.3~2.0 Ω，电子的浓度和迁移率分别为 $1\sim 5 \times 10^{18}$ cm⁻²和 $1\sim 5$ cm²·V⁻¹·s⁻¹。计算得单根纳米线的电子迁移率为 $0.05\sim 0.5$ cm²·s⁻¹，该值是已经报道的颗粒薄膜太阳能电池中电子最高迁移率的上百倍。图17(c)是ZnO纳米线、TiO₂纳米颗粒、ZnO纳米颗粒太阳能电池中短路电流与粗糙因子(实际表面积与投影面积的比值)的关系图，给出了ZnO纳米线作为电子传输直接通道的优点。从图中可以看出，TiO₂纳米颗粒和ZnO纳米颗粒薄膜太阳能电池的短路电流密度迅速达到饱和，然后开始降低。这说明随着颗粒薄膜厚度的增加，由于电子-空穴对的复合几率增加，从而使电子的传输效率降低。然而，纳米线薄膜的短路电流几乎是以一条直线增加，即使纳米线薄膜的厚度为25 μm时，短路电流的变化趋势仍然和TiO₂纳米颗粒薄膜较薄时的短路电流变化趋势相同，说明ZnO纳米线高的电子传输效率降低了电子-空穴复合速率。ZnO纳米线作为电荷传输路径，能够将电池中的载流子迅速传送到相应的电极上，最终该电池的太阳能转化效率为1.5%。

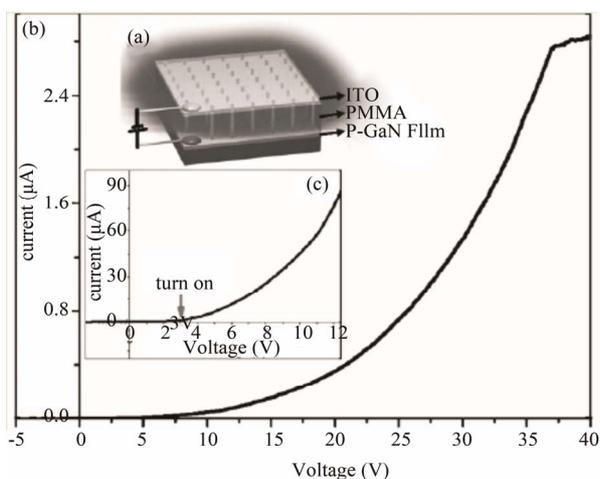


Figure 16. (a) Schematic illustration of the (n-ZnO NWs)/(p-GaN film) hybrid heterojunction LED device; (b) I-V curve of the ZnO/GaN heterojunction diodes from -5 to 40 V; the current reached saturation beyond 37 V; (c) I-V curve of the ZnO/GaN heterojunction diodes from -5 to 12 V. The turn-on voltage is around 3 V^[57]

图16. (a) n-ZnO纳米线/p-GaN薄膜混合异质结发光二极管示意图; (b) ZnO/GaN异质结二极管的I-V曲线, 电压从-5~40 V; (c) ZnO/GaN异质结二极管的I-V曲线, 电压从-5~12 V, 二极管的开启电压约为3 V^[57]

3.6. 压电场效应管

基于ZnO纳米线的压电和半导体双重性质，Wang等人^[61]制备了压电场效应管。其制作过程如下：在Si衬底上放一根半导体纳米线，两端连上电极后覆盖一层栅氧化层，第三个电极建在纳米线和栅电极之间。栅极到漏极间电流的大小可以由纳米线的弯曲程度

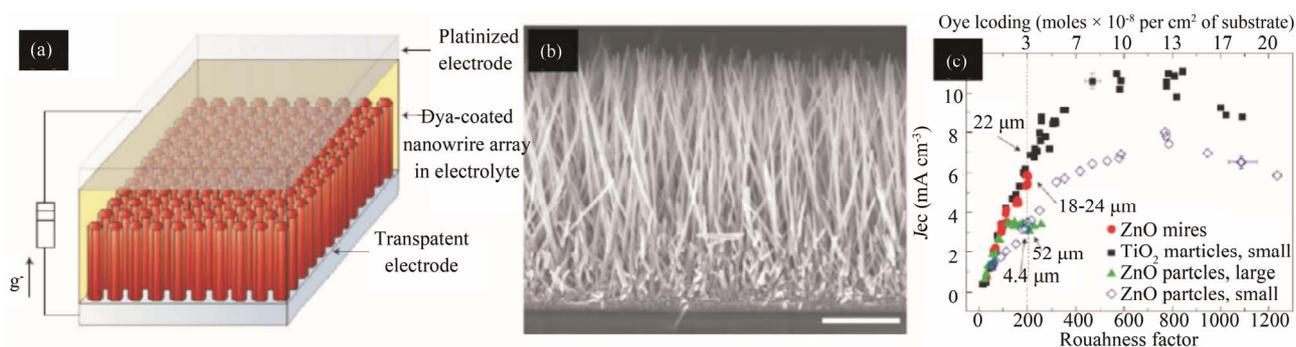


Figure 17. (a) The schematic of nanowire dye-sensitized cell based on a ZnO wire array; (b) Typical scanning electron microscopy cross-section of a cleaved nanowire array on FTO; (c) The conversion efficiency comparison diagram between nanowire arrays solar cell and nanoparticles solar cell^[60]

图17. (a) 基于ZnO纳米线阵列的染料敏化太阳能电池示意图; (b) FTO玻璃衬底上生长的ZnO纳米线阵列截面SEM图; (c) 纳米线阵列与纳米颗粒太阳能电池转换效率对比图^[60]

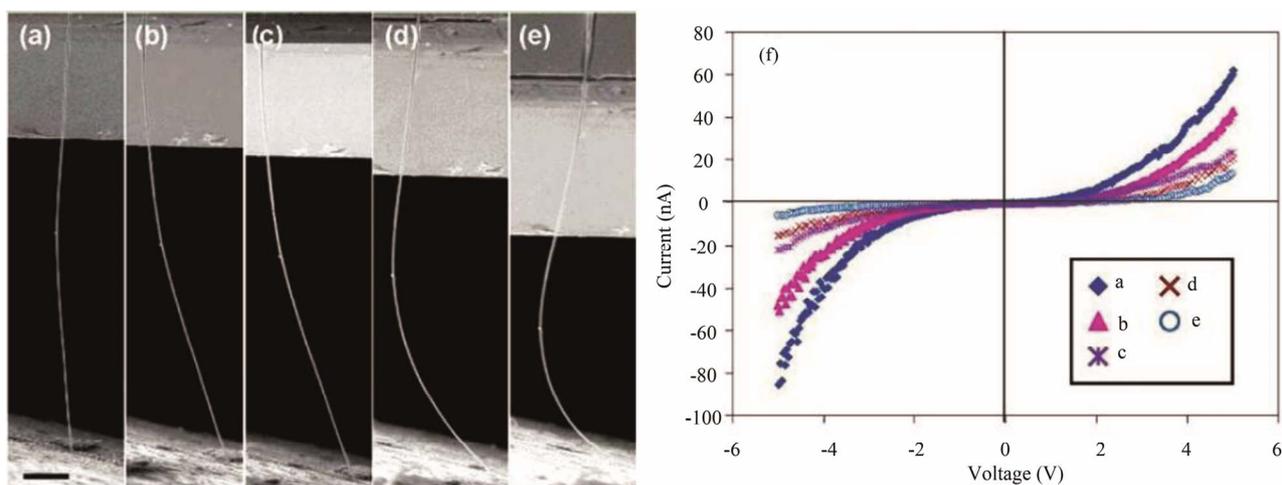


Figure 18. (a)-(e) SEM images with the same magnification showing the five typical bending cases of the ZnO nanowire; the scale bar represents 10 μm . (f) Corresponding I-V characteristics of the ZnO nanowire for the five different bending cases. This also indicates the I-V curve of the piezoelectric field effect transistor (PE-FET)

图18. (a)-(e) ZnO纳米线五种弯曲下的SEM图, 五种情况放大倍数相同, 标尺为10 μm 。(f) ZnO纳米线五种不同弯曲下对应的I-V曲线。此曲线也代表压电场效应管的I-V曲线^[61]

来控制。压电场效应管的产生机制与纳米线对载流子的捕获效应及弹性形变下的电荷耗尽层的产生有关。ZnO纳米线场效应管可以用于制备压力或压强传感器, 测试范围可以达到纳米牛顿, 甚至在足够小的纳米线下测试更小的力。

ZnO纳米线场效应管的工作原理如下: 当ZnO纳米线受到外力发生弯曲时, 就会产生一个压电势。如果这个压电势足够大, 它就可以等价于场效应管的栅极电压。ZnO纳米线两端的电极可以给纳米线一个弯曲力, 纳米线压电效应产生的电场可以作为栅极来控制纳米线中电流的流向。ZnO纳米线一旦受到外力作用就会产生变形, 形成一个压电电势, 使n型ZnO纳

线中的一些自由电子被正电荷表面吸引成为固定电荷, 因此降低了纳米线中的有效载流子密度。必须指出的是: 1) 被吸引的自由电荷不能被压电效应产生的正电荷消耗掉, 它们是严格的、离子化的吸附于原子上; 2) 尽管正电势一侧可能会被吸引的负电荷屏蔽一部分, 但是负电势一侧不会发生改变。纳米线中的自由电子将被负电势排斥, 在受压一侧留下一个电荷耗尽区域。随着弯曲度的增加, ZnO纳米线中的导电区域变得越来越窄, 耗尽区域变得越来越宽。最终的结果是纳米线的电导率变得越来越小。图18(a)-(e)是ZnO纳米线弯曲过程中的五种状态的SEM图, 随着弯曲度的增加, 电流出现显著的降低(图18(f)), 表明随

着弯曲张力的增加, ZnO纳米线的电导率显著降低。

4. 小结

最近几十年来,人们相继在纳米材料上发现了小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应等常规材料所不具备的新颖特性,这引起了人们极大的关注和研究兴趣。纳米材料制备科学和技术研究方面一个重要趋势是如何加强纳米组装体系和人工纳米材料的控制,这也正在成为纳米材料研究的新热点。到目前为止,人们已经发展了众多制备纳米结构材料的方法,如化学气相沉积、分子束外延、磁控溅射、热蒸发、激光刻蚀、热分解、金属气相外延生长、电弧放电等气相法;化学自组装、水热/溶剂热、微乳液、超临界流体液固法、回流法、有机辅助液相法、液相模板法等液相法。在如此众多的制备方法中,化学自组装法是制备工艺较简单、成本较低、最有可能实现大规模生产的方法。

目前,基于液相自组装法,人们已经合成了一系列结构和尺寸可调的微纳米结构材料,并初步探讨了与微纳米结构相关的物性和潜在应用。然而关于宏观微纳米结构阵列的制备和应用,及与低微纳米材料结合的研究还处于初始阶段,还有很多新的性质和问题需要去挖掘和解决。今后的研究方向将会侧重于加强和控制人工纳米材料的组装,尤其是复合纳米材料阵列体系的制备及其光电性质和光电器件中应用研究,如:目前开始兴起的柔性衬底上制备有序化纳米阵列器件等。

参考文献 (References)

[1] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic and J. J. Storhoff. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature*, 1996, 382(6592): 607-609.

[2] A. K. Boal, V. M. Rotello. Fabrication and self-optimization of multivalent receptors on nanoparticle scaffolds. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(4): 734-735.

[3] F. R. Caruso, H. Mohwald. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*, 1998, 282(5391): 1111-1114.

[4] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney and R. G. Osifchin. Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters. *Science*, 1996, 273(5282): 1690-1693.

[5] V. Patil, K. S. Mayya, S. D. Pradhan and M. Sastry. Evidence for novel interdigitated bilayer formation of fatty acids during three-dimensional self-assembly on silver colloidal particles. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119: 9281-9282.

[6] J. Bico, B. Roman, L. Moulin and A. Boudaoud. Adhesion: Elastocapillary coalescence in wet hair. *Nature*, 2004, 432(7018): 690-690.

[7] 公茂刚, 许小亮, 曹自立, 刘远越, 朱海明. 两步法制备超疏水性 ZnO 纳米棒薄膜[J]. *物理学报*, 2009, 58: 1885-1889.

[8] Z. L. Wang. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering R*, 2009, 64(1): 33-71.

[9] W. Lin, Y. H. Xiu, H. J. Jiang, R. W. Zhang, O. Hildreth, K. S. Moon and C. P. Wong. Self-assembled monolayer-assisted chemical transfer of in situ functionalized carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(30): 9636-9637.

[10] X. Y. Kong, Z. L. Wang. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts. *Nano Letters*, 2003, 3(12): 1625-1631.

[11] N. B. Bowden, M. Weck, I. S. Choi and G. M. Whitesides. Molecule-mimetic chemistry and mesoscale self-assembly. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(3): 231-238.

[12] V. Schmidt, J. V. Wittemann and U. Gosele. Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 361-388.

[13] R. S. Wagner, W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(5): 89-90.

[14] R. S. Wagner, W. C. Ellis. Institute of metals division: The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon. *Transactions of Metals Society AIME*, 1965, 233: 1053-1064.

[15] Y. W. Wang, V. Schmidt, S. Senz and U. Gosele. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst. *Nature Nanotechnology*, 2006, 1(3): 186-189.

[16] J. Kikkawa, Y. Ohno and S. Takeda. Growth rate of silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 1-3.

[17] S. G. Ihn, J. I. Song. Morphology- and orientation-controlled gallium arsenide nanowires on silicon substrates. *Nano Letters*, 2007, 7(1): 39-44.

[18] Y. F. Wang, K. K. Lew, T. T. Ho, L. Pan, S. W. Novak, E. C. Dickey, J. M. Redwing and T. S. Mayer. Use of phosphine as an n-type dopant source for vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires. *Nano Letters*, 2005, 5(11): 2139-2143.

[19] X. S. Fang, C. H. Ye, L. D. Zhang, Y. H. Wang and Y. C. Wu. Temperature-controlled catalytic growth of ZnS nanostructures by the evaporation of ZnS nanopowders. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(1): 63-68.

[20] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang. Nanobelts of semi-conducting oxides. *Science*, 2001, 291(5510): 1347-1949.

[21] X. Y. Kong, Y. Ding, R. S. Yang and Z. L. Wang. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts. *Science*, 2004, 303(5662): 1348-1351.

[22] G. S. Wang, Y. Deng and L. Guo. Single-crystalline ZnO nanowire bundles: Synthesis, mechanism and their application in dielectric composites. *Chemistry: A European Journal*, 2010, 16(33): 10220-10225.

[23] L. Q. Mai, Y. H. Gu, C. H. Han, B. Hu, W. Chen, P. C. Zhang, L. Xu, W. L. Guo and Y. Dai. Orientated Langmuir-Blodgett assembly of VO₂ nanowires. *Nano Letters*, 2009, 9(2): 826-830.

[24] M. H. Cao, C. W. Hu, Q. Y. Wu, C. X. Guo, Y. J. Qi and E. B. Wang. Controlled synthesis of LaPO₄ and CePO₄ nanorods/nanowires. *Nanotechnology*, 2005, 16(2): 282-286.

[25] M. H. Cao, C. W. Hu and E. B. Wang. The first fluoride one-dimensional nanostructures: Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of BaF₂ whiskers. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(37): 11196-11197.

[26] N. Du, Y. E. Xu, H. Zhang, C. X. Zhai and D. R. Yang. Selective synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanowires via a single precursor: A general method for metal oxide nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(8): 1295-1300.

[27] M. Nath, B. A. Parkinson. A simple sol-gel synthesis of superconducting MgB₂ nanowires. *Advanced Materials*, 2006, 18(14): 1865-1868.

[28] X. G. Wen, S. H. Yang. Cu₂S/Au core/sheath nanowires prepared by a simple redox deposition method. *Nano Letters*, 2002, 2: 451-454.

[29] S. Xu, Z. L. Wang. One-dimensional ZnO nanostructures: Solu-

- tion growth and functional properties. *Nano Research*, 2011, 4 (11): 1013-1098.
- [30] K. Q. Peng, M. L. Zhang, A. J. Lu, N. B. Wong, R. Q. Zhang and S. T. Lee. Ordered silicon nanowire arrays via nanosphere lithography and metal-induced etching. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 1-3.
- [31] Z. Huang, H. Fang and J. Zhu. Fabrication of silicon nanowire arrays with controlled diameter, length, and density. *Advanced Materials*, 2007, 19(5): 744-748.
- [32] M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee and N. B. Wong. Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(12): 4444-4450.
- [33] K. Q. Peng, X. Wang, X. L. Wu and S. T. Lee. Platinum nanoparticle decorated silicon nanowires for efficient solar energy conversion. *Nano Letters*, 2009, 9(11): 3704-3709.
- [34] V. P. Menon, C. R. Martin. Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(13): 1920-1928.
- [35] D. J. Sellmyer, M. Zheng and R. Skomski. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, 13: 433-436.
- [36] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. Lauhon, K. Kim and C. M. Lieber. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 2001, 294(5544): 1313-1317.
- [37] J. Johnson, H. J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, R. J. Saykally and P. Yang. Single gallium nitride nanowire lasers. *Nature Materials*, 2002, 1: 101-110.
- [38] C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozzi, J. S. Bunch and N. J. Tao. Molecular detection based on conductance quantization of nanowires. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(10): 1333-1335.
- [39] E. C. Walter, F. Faview and R. M. Penner. Palladium mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(7): 1546-1553.
- [40] Y. Cui, Q. Wei, H. Park and C. M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 2001, 293(5533): 1289-1292.
- [41] M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim and D. Yang. Novel achiral biphenol-derived diastereomeric oxovanadium (IV) complexes for highly enantioselective oxidative coupling of 2-naphthols. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2002, 114(23): 4714-4717.
- [42] C. Dekker. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, 1999, 5(1): 22-28.
- [43] H. Kind, H. Yan, M. Law, B. Messer and P. Yang. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches. *Advanced Materials*, 2002, 14(2): 158-160.
- [44] J. Black, H. Lowckwood and S. Mayburg. Recombination radiation in GaAs. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34(1): 178-180.
- [45] M. G. Craford. LEDs challenge the incandescents. *Circuits and Devices Magazine*, 1992, 8(1): 25-29.
- [46] H. Matsunami, M. Ikeda, A. Suzuki and T. Tanaka. SiC blue LED's by liquid-phase epitaxy. *Transactions on Electron Devices*, 1997, 24: 958-961.
- [47] Z. Zhong, F. Qian, D. Wang and C. M. Lieber. Synthesis of p-type gallium nitride nanowires for electronic and photonic nanodevices. *Nano Letters*, 2003, 3(3): 343-346.
- [48] F. A. Ponce, D. P. Bour. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. *Nature*, 1997, 386(6623): 351-359.
- [49] T. Kobayashi, S. Egawa, M. Sawada and T. Honda. GaN-based Schottky-type UV light-emitting diodes and their integration for flat-panel displays. *Physica Status Solidi C*, 2007, 4(1): 61-64.
- [50] S. K. Lee, T. H. Kim, S. Y. Lee, K. C. Choi and P. Yang. High-brightness gallium nitride nanowire UV-blue light emitting diodes. *Philosophical Magazine*, 2007, 87(14-15): 2105-2115.
- [51] H. L. Zhou, S. J. Chua, H. Pan, Y. W. Zhu, T. Osipowicz, W. Liu, K. Y. Zang, Y. P. Feng and C. H. Sow. Morphology controllable ZnO growth on facet-controlled epitaxial lateral overgrown GaN/sapphire templates. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(17): 6405-6410.
- [52] J. Bao, M. A. Zimmmer and F. Capasso. Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode. *Nano Letters*, 2006, 6(8): 1719-1722.
- [53] M. C. Jeong, B. Y. Oh, M. H. Ham, S. W. Lee and J. Myoung. Min ZnO-nanowire-inserted GaN/ZnO heterojunction light-emitting diodes. *Small*, 2007, 3: 586-572.
- [54] D. C. Kim, W. S. Han, B. H. Kong and H. K. Cho. Fabrication of the hybrid ZnO LED structure grown on p-type GaN by metal organic chemical vapor deposition. *Physica B*, 2007, 401: 386-390.
- [55] H. Gao, F. Yan, J. Li, Y. Zeng and J. Wang. Synthesis and characterization of ZnO nanorods and nanoflowers grown on GaN-based LED epiwafer using a solution deposition method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(12): 3654-3658.
- [56] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Materials*, 2005, 4(1): 42-46.
- [57] X. M. Zhang, M. Y. Lu, Y. Zhang, L. J. Chen and Z. L. Wang. Fabrication of a high-brightness blue-light-emitting diode using a ZnO-nanowire array grown on p-GaN thin film. *Advanced Materials*, 2009, 21(27): 2767-2770.
- [58] B. O'Regan, M. Gratzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal titanium dioxide films. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [59] W. U. Uynh, J. J. Dittmer and A. P. Alivisatos. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 2002, 295(5564): 2425-2427.
- [60] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally and P. D. Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 2005, 4(6): 455-459.
- [61] X. D. Wang, J. Zhou, J. H. Song, J. Liu, N. S. Xu and Z. L. Wang. Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire. *Nano Letters*, 2006, 6(12): 2768-2772.