



纳 | 米 | 科 | 学 | 进 | 展 | 系 | 列

适用于柔性技术的半导体纳米材料

从光电池学和电子学到传感器和能量存储

Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies
From Photovoltaics and Electronics to Sensors and Energy Storage

Yugang Sun, John A Rogers



原版引进



科学出版社

Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies

**From Photovoltaics and Electronics to
Sensors and Energy Storage**

适用于柔性技术的半导体 纳米材料

从光电池学和电子学到传感器和能量储存

Yugang Sun, John A Rogers

科 学 出 版 社

北 京

图字:01-2011-1548 号

This is a annotated version of

Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies: From Photovoltaics and Electronics to Sensors and Energy Storage

by **Yugang Sun, John A Rogers**

Copyright © 2010 Elsevier Inc.

ISBN: 9781437778236

Authorized English language reprint edition published by the Proprietor.

ISBN 13: 9789812728951

Copyright © 2010 by Elsevier(Singapore)Pte Ltd. All rights reserved.

Elsevier(Singapore)Pte Ltd.

3 Killiney Road

08-01 Winsland House 1

Singapore 239519

Tel: (65) 6349-0200

Fax: (65) 6733-1817

First Published 2011

<2011>年初版

Printed in China by Science Press under special arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd. This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong SAR, Macao SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书英文影印版由 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 授权科学出版社在中国大陆境内独家发行。本版权在中国境内(不包括香港和澳门特别行政区以及台湾)出版及标价销售。未经许可之出口,视为违反著作权法,将受法律之制裁。

图书在版编目(CIP)数据

适用于柔性技术的半导体纳米材料:从光电池学和电子学到传感器和能量储存= Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies: From Photovoltaics and Electronics to Sensors and Energy Storage: 英文/(美)孙玉刚等主编. —北京:科学出版社, 2011

ISBN 978-7-03-030571-8

I. ①适… II. ①孙… III. ①半导体材料: 纳米材料-英文 IV. ①TN304②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 043954 号

责任编辑:霍志国/责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 4 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2011 年 4 月第一次印刷 印张: 20 1/2

印数: 1—1 800 字数: 413 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

导 读

本书的作者来自学院、国家实验室以及工业界的研究机构的教授和资深研究人员，该书的丰富内容反映了科学家的辛勤科研成果和前沿进展。本书所涉及的领域从化学和材料科学跨学科到机械工程、器件物理和电子工程。用来构造纳米管、纳米线和纳米带的材料包括有机半导体、碳基材料、薄膜单晶硅、 TiO_2 、 ZnO 等。用来制造纳米管、纳米线和纳米带的方法包括经自下而上的化学合成和自上而下的光刻制造。这些纳米材料用于光伏、电子学、传感、能量储存和收集的机械柔性系统提供了常规技术无法获得的能力。利用有机单晶实现了柔性单晶晶体管和柔性纳米线器件；利用化学合成的半导体纳米线实现了纳米尺度的逻辑门、运算电路、单纳米线波导、法布里-佩罗特腔和激光器；利用纳米薄膜制造高速柔性电子器件，如晶体管、射频开关；利用碳纳米管实现了晶体管、柔性场发射器件；利用超薄单晶硅实现了微太阳能电池和柔性太阳能电池模块；利用 ZnO 纳米线实现了原型纳米发电机；利用碳纳米管和石墨烯实现了能量存储和化学传感器件。

本书介绍了适用于柔性技术的半导体纳米材料的原理、制造技术及其构造的纳米器件和应用，总结了最近利用纳米级单晶半导体组元构建既有机械柔性又表现出优越性能的机械柔性系统的探索研究结果。第 1 章介绍有机半导体微晶和单晶纳米线的制备，以及由它们构成的柔性薄膜晶体管。第 2 章和第 3 章分别介绍通过自下而上的化学合成和自上而下的印刷术制造的无机纳米线、纳米带和纳米膜及由它们所构建的柔性电子器件和电路。第 4 章和第 5 章分别介绍碳纳米管作为智能材料被用于高性能的薄膜晶体管和场发射器件。与无机纳米材料相比，纳米管在机械和电学性能方面具有更多潜在优势。第 6 章综述了将太阳能转化为电能的柔性光电化学池，以及基于单晶硅微单元阵列的柔性太阳能电池模块。第 7 章重点介绍基于氧化锌纳米线压电特性的机械能（震动、运动等）到电能的转换器件，并详细介绍了氧化锌纳米线的生长、器件加工和表征。第 8 章介绍了几例具有机械柔性的能量存储器件。第 9 章介绍利用纳米材料固有的高比表面积和化学反应活性，获得了高灵敏的柔性化学传感器。本书最后综述了橡胶衬底上具有可控波纹状纳米带的机械结构。

本书每个章节的主要特色如下：

- 针对章节主要内容，以概括性的陈述开头，并且简要指明该章节的重点

内容。

- 章节内容包含纳米材料和器件的原理、制造及可能的应用。
- 每章最后给出重要的结论和未来的发展方向。

科学和技术的发展需要我们不断汲取人类智慧的结晶，希望本书成为从事这一新领域研究的科学工作者的有价值的参考用书。

杨富华
中国科学院半导体研究所

前 言

用于光伏、电子学、传感和能量储存/收集的机械柔性系统提供了常规技术无法获得的能力。例如，重量轻、坚硬的外形、耐磨的设计和可卷曲的图案布局。该领域中的大多数工作是利用有机或无机智能材料的非晶和（或）多晶薄膜，当它们被集成到柔性衬底（例如，塑料片或不锈钢薄片）上时，形成了机械柔性系统。该系统的主要缺点在于智能薄膜层的形貌通常会限制系统的性能，与由单晶材料构建的系统相比，仍有较大差距。已经有一些书和综合评论给出了制备机械柔性系统的方法。本书总结了最近的探索研究结果，利用纳米级单晶半导体组元构建既有机械柔性又表现出优越性能的机械柔性系统。第1章介绍有机半导体微晶和单晶纳米线的制备以及由它们构成的柔性薄膜晶体管。第2章和第3章分别介绍通过自下而上的化学合成和自上而下的印刷术制造的无机纳米线、纳米带和纳米膜及由它们所构建的柔性电子器件和电路。与制作在传统的刚性衬底上的器件相比，柔性衬底上的器件性能类似甚至超过那些传统器件。碳纳米管作为智能材料被用于高性能的薄膜晶体管（第4章）和场发射器件（第5章）。与无机纳米材料相比，纳米管在机械和电学性能方面具有更多潜在优势。

除电子学之外，本书还将介绍用于能量收集和转换、能量储存和化学传感的柔性器件。第6章综述了将太阳能转化为电能的柔性光电化学池，它由高度有序的纳米线和纳米管阵列构建。基于单晶硅微单元阵列的柔性太阳能电池模块也在本章中进行讨论。第7章重点介绍基于氧化锌纳米线压电特性的机械能（震动、运动等）到电能的转换器件，并详细介绍了氧化锌纳米线的生长、器件加工和表征。第8章介绍了几例具有机械柔性的能量存储器件。利用纳米材料固有的高比表面积和化学反应活性，获得了高灵敏的柔性化学传感器。此类器件有能力传感广泛范围的分析物，包括生物分子、污染物和爆炸物（第9章）。通过巧妙的机械设计，器件不仅可以弯曲，而且完全可逆地响应大形变是可能的，如延展。这种机械响应能被用于先进电子眼成像、弯曲执行器、人工敏感皮肤、结构的健康监控器和其他要求不仅仅是简单柔软的器件。作为制备延展性器件的一种途径，最后一章综述了橡胶衬底上具有可控波纹状纳米带的机械结构。

最后，我们感谢所有对本书有贡献的作者，他们付出时间和努力撰写本书的原稿。他们及其他人在此新兴领域内的工作对此领域的蓬勃发展和快速进步是至关重要的。该领域的研究群体来自学院、国家实验室以及工业界，涉及领域从化

Contact Information

CHAPTER 1 Flexible Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors

Alejandro L. Briseno

Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts,
Amherst, USA

E-mail: abriseno@mail.pse.umass.edu

CHAPTER 2 Chemically Synthesized Semiconductor Nanowires for High-Performance Electronics and Optoelectronics

Xiangfeng Duan¹ and Yu Huang²

¹Department of Chemistry and Biochemistry, University of
California, Los Angeles, CA 90095, USA

²Department of Materials Science and Engineering, University
of California, Los Angeles, CA 90095, USA.

E-mail: xduan@chem.ucla.edu

CHAPTER 3 Fast Flexible Electronics Made from Nanomembranes Derived from High-Quality Wafers

Zhenqiang Ma and Guoxuan Qin

Department of Electrical and Computer Engineering,
University of Wisconsin–Madison, 1415 Engineering Drive,
Madison, WI 53706, USA

E-mail: mazq@engr.wisc.edu

CHAPTER 4 Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Flexible Electronic Device Applications

Congjun Wang¹ and Qing Cao²

¹National Energy Technology Laboratory, US Department of
Energy, Pittsburgh, PA 15236, USA; Parsons Project
Services Inc., South Park, PA 15219, USA

E-mail: congjun.wang@pp.netl.doe.gov

²IBM, TJ Watson Research Center, Yorktown Heights,
New York, NY 10598, USA
E-mail: qciao@us.ibm.com

CHAPTER 5 Flexible Field Emitters Based on Carbon Nanotubes and Other Materials

Soo-Hwan Jeong¹ and Kun-Hong Lee²

¹Department of Chemical Engineering, Kyungpook National
University, Daegu, Korea

²Department of Chemical Engineering, Pohang University
of Science and Technology, Pohang, Korea

E-mail: ce20047@postech.ac.kr

CHAPTER 6 Flexible Solar Cells Made of Nanowires/Microwires

Jongseung Yoon¹, Yugang Sun² and John A. Rogers³

¹Department of Materials Science and Engineering, University
of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA

²Center for Nanoscale Materials, Argonne National
Laboratory, Argonne, IL 60439, USA

³Department of Materials Science and Engineering, Frederick
Seitz Materials Research Laboratory, University of Illinois at
Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, USA

E-mail: ygsun@anl.gov; jrogers@uiuc.edu

CHAPTER 7 Zinc Oxide Nanowire Arrays on Flexible Substrates: Wet Chemical Growth and Applications in Energy Conversion

Sheng Xu, Benjamin Weintraub and Zhong Lin Wang

School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute
of Technology, Atlanta, GA 30332-0245, USA

E-mail: zhong.wang@mse.gatech.edu

CHAPTER 8 Flexible Energy Storage Devices Using Nanomaterials

*Victor L. Pushparaj¹, Subbalakshmi Sreekala¹, Omkaram
Nalamasu¹ and Pulickel M. Ajayan²*

¹Materials Science and Engineering Department, Rensselaer
Polytechnic Institute, Troy, New York, USA

²Department of Mechanical Engineering & Materials Science,
Rice University, Houston, Texas, USA

E-mail: victorpushparaj@gmail.com

CHAPTER 9 Flexible Chemical Sensors

H. Hau Wang

Materials Science Division, Argonne National Laboratory,
Argonne, IL 60439, USA
E-mail: Hau.Wang@anl.gov

**CHAPTER 10 Mechanics of Stiff Thin Films of Controlled Wavy Geometry
on Compliant Substrates for Stretchable Electronics**

*Jianliang Xiao¹, Hanqing Jiang², Yonggang Huang^{1,3}
and John A. Rogers⁴*

¹Department of Mechanical Engineering, Northwestern
University, Evanston, IL 60208, USA

²Department of Mechanical and Aerospace Engineering,
Arizona State University, Tempe, AZ 85287, USA

³Department of Civil and Environmental Engineering,
Northwestern University, Evanston, IL 60208, USA

⁴Department of Materials Science and Engineering,
Beckman Institute, and Seitz Materials Research
Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign,
IL 61801, USA

E-mail: y-huang@northwestern.edu

Preface

Mechanically flexible systems for photovoltaics, electronics, sensing and energy storage/harvesting provide capabilities that cannot be achieved with conventional technologies. Examples include light weight, rugged form factors, wearable designs and rollable layouts. Most work in these areas involves the use of amorphous and/or polycrystalline thin films of organic or inorganic active materials that yield mechanically flexible systems when integrated on bendable substrates, such as plastic sheets or stainless steel foils. The main disadvantage of such systems is that the morphologies of the active films typically limit the performance to levels that are much lower than those obtainable with single-crystalline materials. A number of books and comprehensive reviews have been published on such approaches. This book summarizes newer work that exploits nanoscale, monocrystalline semiconductor building blocks to achieve simultaneously mechanical flexibility and high performance. Chapter 1 presents an overview of the synthesis of organic semiconductor microcrystals and nanowires with single crystallinity as well as flexible thin-film transistors (TFTs) that incorporate them. Inorganic nanowires, nanoribbons and nanomembranes synthesized via both bottom-up chemical synthesis and top-down lithographic fabrication are reviewed in Chapters 2 and 3, respectively, together with demonstrations of flexible electronic devices and circuits based on the resulting nanomaterials. Performance in these cases is similar or even superior to those of comparably designed devices on traditional rigid substrates. Carbon nanotubes can also be used as active materials for high performance of TFTs and circuits (Chapter 4) and field emitters (Chapter 5). Nanotubes offer potential advantages in mechanical and electrical properties over inorganic nanomaterials.

In addition to electronics, this book covers flexible devices for energy harvesting and conversion, energy storage and chemical sensing. Chapter 6 reviews flexible photoelectrochemical cells made of highly ordered arrays of nanowires and nanotubes for converting solar energy into electricity. Flexible solar cell modules based on arrays of monocrystalline silicon microcells are also extensively discussed in this chapter. Converting mechanical energy (vibration, motion, etc.) into electricity based on piezoelectric properties of

ZnO nanowires is highlighted in Chapter 7, with details covering the growth of ZnO nanowires and device fabrication and characterization. Some examples of energy storage devices with mechanical flexibility are presented in Chapter 8. By taking advantage of the high surface areas and chemical reactivities associated with nanomaterials, flexible chemical sensors with high sensitivities can be achieved. Such designs have potential for sensing widely ranging classes of analytes including biological molecules, pollutants and explosives (Chapter 9). Through clever mechanical designs, devices that offer not only flexibility but also fully reversible responses to large strain deformation, i.e. stretchability, are possible. This type of mechanical response can be used to advance electronic eye imagers, bending actuators, synthetic sensitive skins, structural health monitors and other devices that demand more than simple flexibility. The last chapter reviews the mechanics of nanoribbons with controlled wavy geometries on rubber substrates as one approach to stretchable devices.

Finally, we would like to thank all of the contributing authors for their time and effort in preparing the manuscripts presented in this book. Their work and that of others in this emerging area are essential to the vibrancy and fast pace of progress in this field. The community includes research sectors in academia, national laboratories and industry, spanning disciplines from chemistry and materials science to mechanical engineering, device physics and electrical engineering. We hope that this book can serve as a useful reference for those new to this field of research or already engaged in it, from graduate students to postdoctoral fellows and practicing researchers, from scientists to engineers.

Yugang Sun
John A. Rogers

目 录

联系信息	xi
前言	xv
致谢	xvii
第 1 章 柔性有机单晶场效应晶体管	1
Alejandro L. Briseno	
引言	1
宏观有机单晶	3
物理蒸发输运方法生长	3
超薄单晶的生长	5
柔性单晶晶体管	8
微图形化的有机单晶	12
衬底图形化和晶体生长	12
柔性器件	15
有机单晶纳米线	17
柔性纳米线器件	18
结论	24
参考文献	25
第 2 章 用于高性能电子学和光电子学器件的化学合成半导体纳米线	27
Xianfeng Duan and Yu Huang	
引言	27
半导体纳米线构建组元	29
半导体纳米线的合成	31
纳米线的组装	35
纳米线的特性	40
纳米线电子学	41
单根纳米线晶体管	41
交叉的纳米线器件	44
纳米尺度的逻辑门和运算电路	46
纳米尺度的光子学和光电子学	47
纳米尺度的光发射二极管及其阵列	47

基于单根纳米线的光波导，法布里-佩罗特腔和激光器	51
纳米线薄膜电子学	55
纳米线薄膜晶体管：基本概念	56
单晶硅纳米线薄膜晶体管	57
用于高性能宏观电子学的 III-V 和 II-VI 纳米线材料	59
塑料衬底上的纳米线薄膜晶体管	61
结论	61
参考文献	62
 第 3 章 源于高质量晶片的纳米薄膜制造的高速柔性电子器件	67
Zhenqiang Ma and Guoxuan Qin	
引言	67
应变硅纳米薄膜	69
器件制造	69
应变硅薄膜晶体管性能	71
小结	76
硅纳米薄膜的掺杂	77
样品准备	77
掺杂分布轮廓	78
掺杂结果	78
小结	80
微波薄膜晶体管	81
器件制作	81
器件特性	83
版图优化对性能的提高	85
小结	88
混合互补式薄膜晶体管	89
器件制造	91
结果和讨论	92
小结	93
微波柔性 PIN 二极管和开关	93
器件制造	94
射频开关特性	95
小结	97
高频柔性无源器件	98
器件制造	98

结果和讨论	99
小结	101
参考文献	102
 第 4 章 用于柔性电子器件的单壁碳纳米管薄膜	 105
Congjun Wang and Qing Cao	
引言	105
单壁碳纳米管薄膜的制备	106
无规网状的单壁碳纳米管化学气相沉积生长	107
规则排列的单壁碳纳米管阵列生长	108
柔性衬底上的单壁碳纳米管膜的形成	110
理论模拟单壁碳纳米管膜的特性	110
单壁碳纳米管膜的连续渗流模拟	110
改进器件开关比的条状结构的理论和验证	112
单壁碳纳米管膜的电容耦合	114
单壁碳纳米管膜作为柔性透明导电图层	115
柔性单壁碳纳米管膜典型电子器件	117
柔性单壁碳纳米管膜晶体管的栅介质	117
基于柔性单壁碳纳米管膜晶体管的集成电路	118
基于有序排列的单壁碳纳米管高性能器件	120
基于有序排列的单壁碳纳米管阵列的薄膜晶体管	120
单壁碳纳米管薄膜晶体管的频率响应	121
单壁碳纳米管晶体管收音机：功能系统的演示	122
结论	124
参考文献	124
 第 5 章 基于碳纳米管和其他材料的柔性场发射器件	 129
Soo-Hwan Jeong and Kun-Hong Lee	
引言	129
场发射和碳纳米管作为场发射器件	131
场发射原理	131
Fowler-Nordheim 方程	133
场增强和功函数效应	134
碳纳米管的场发射	135
基于碳纳米管的柔性场发射器件	137
转移固定方法	137

复合基质方法	140
直接生长法	143
基于其他材料的柔性场发射器件	148
结论	151
参考文献	152
 第 6 章 纳米线/微米线组成的柔性太阳能电池	 159
Jongseung Yoon, Yugang Sun and John A. Rogers	
引言	159
太阳能电池的基本工作原理	160
p-n 结太阳能电池	161
光电化学太阳能电池	163
柔性 p-n 结太阳能电池	169
超薄单晶硅微太阳能电池阵列的制造	169
转移印刷、平整化和内联形成	172
印刷微电池的光伏特性	176
机械柔性模块的集成和光伏特性	178
转移印刷柔性 p-n 结太阳能电池的未来研究方向	180
柔性光电化学电池	182
有序的 TiO ₂ 纳米管阵列	183
有序的 ZnO 纳米线阵列	186
有序的硅纳米线阵列	189
柔性光电化学电池的未来研究方向	191
结论	192
参考文献	192
 第 7 章 柔性衬底上的氧化锌 (ZnO) 纳米线阵列：湿化学生长和在能量转换中的应用	 197
Sheng Xu, Benjamin Weintraub and Zhong Lin Wang	
引言	197
纳米线的历史	197
ZnO 纳米结构的历史	198
柔性衬底上 ZnO 纳米线的生长	199
平整衬底上 ZnO 纳米线的生长	199
微光纤上 ZnO 纳米线阵列的生长	204
生长机理	206

能量转换应用：纳米发电机	214
压电的基本原理	214
基于原子力显微镜的纳米发电机	215
基于微光纤的纳米发电机	217
现在的困难和将来的工作	221
结论	223
参考文献	224
 第 8 章 基于纳米材料的柔性能量存储器件	 227
Victor L. Pushparaj, Subbalakshmi Sreekala, Omkaram Nalamasu and Pulickel M. Ajayan	
引言	227
用于柔性电极和隔离层的纳米材料	228
碳纳米管	229
纳米复合物	232
纳米粒子和非碳基的纳米管	236
混合纳米结构	237
阴极纳米材料	239
结论	240
参考文献	240
 第 9 章 柔性化学传感器	 247
H. Hau Wang	
引言	247
用于柔性化学传感器的材料	248
碳纳米管	248
石墨烯	252
纳米尺度材料：纳米线、纳米管和纳米粒子	254
柔性化学传感器的类型	256
化学电阻传感器	256
化学场效应晶体管	258
化学电容传感器	259
光学传感器	261
集成	262
组装和排列：纳米线和碳纳米管	262
集成封装	266

结论	266
参考文献	267
第 10 章 用于延展电子学器件的在适应性衬底上可控化波纹状结构硬薄膜的机械结构	275
Jianliang Xiao, Hanqing Jiang, Yonggang Huang and John A. Rogers	
引言	275
半导体纳米带的可控弯曲	276
弯曲纳米带的制造	276
弹性衬底上纳米带的可控弯曲机理	279
在适应性波纹状衬底上可延展的和可压缩的硬薄膜	282
在适应性波纹状衬底上硬薄膜的制造	282
在适应性波纹状衬底上硬薄膜的机械结构	284
结论	289
参考文献	289
索引	293

(杨富华 译)