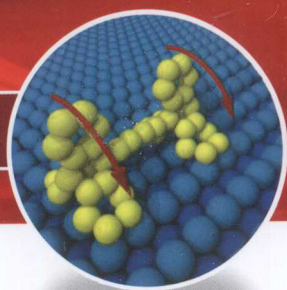




· 导读版 ·

材料科学与应用进展



Inorganic Nanowires  
Applications, Properties, and Characterization

# 无机纳米线

## 应用、性能和表征

M. Meyyappan  
Mahendra K. Sunkara



CRC Press  
Taylor & Francis Group  
原版引进



科学出版社

图字:01-2011-5020 号

This is an annotated version of

**Inorganic Nanowires: Applications, Properties, and Characterization**

by M. Meyyappan, Mahendra K. Sunkara

ISBN:978-1-4200-6782-8

Copyright © 2010 by CRC Press

All rights reserved. Authorized Licensed Edition from English language edition published by CRC Press, Part of Taylor and Francis Group LLC.

No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopy, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

Licensed for sale in the Mainland of China only, booksellers found selling this title outside the Mainland of China will be liable to prosecution

本授权版本图书仅可在中国大陆范围内销售,中国大陆范围以外销售者将受到法律起诉

Copies of this book sold without a Taylor and Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal

本书封面贴有 Taylor and Francis 公司防伪标签,无标签者不得销售

### 图书在版编目(CIP)数据

无机纳米线:应用、性能和表征 = Inorganic Nanowires: Applications, Properties, and Characterization; 英文/(美)迈亚潘(Meyyappan, M)等编著. —北京:科学出版社, 2012

ISBN 978-7-03-032678-2

I. ①无… II. ①迈… III. ①功能材料:纳米材料-英文 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 224897 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>

**双青印刷厂** 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2012 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012 年 1 月第一次印刷 印张:31

字数:611 000

定价:145.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 导 读

材料的尺寸进入纳米尺度后,由于其小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,将在物理、化学、光、电、磁等诸多方面表现出异于体相的性能变化。纳米技术的定义则是通过纳米尺度物质操纵得到功能性的材料、器件和系统。考虑到纳米技术在电子、光电子、数据存储、通信、材料、医学、能源、交通、国家安全等领域的巨大用途和对相关产业的推动和提升作用,纳米科学和技术作为一个新的科学领域,开始引起广泛关注。美国的新技术周刊指出,纳米科技是 21 世纪经济增长的主要发动机,将可能引导下一次工业革命。考虑到纳米科技对国家未来战略的重大影响,发达国家如美国、法国、德国和日本等多个国家相继制订和部署了相关的纳米科技规划,投入大量的人力和物力开展相关研究,以期在未来的国际竞争中获得领先优势。与国际间的发展同步,我国也充分认识到纳米科技的重要性,相继启动多个与纳米技术有关的重大研究计划。在众多项目的支持下,我国科学家在纳米技术特别是纳米材料与结构的控制合成方面取得了一些世界瞩目的原创性成果,但在纳米器件尤其是纳电子器件、光电子器件等的研究方面与世界水平差距较大。

纳米材料是纳米科技的基石。纳米材料是指材料的尺寸至少有一维达到纳米尺度,并具有异于体相的特异性能的材料。纳米材料的类型有零维的量子点、纳米颗粒,二维的薄膜,三维的纳米块材和一维的纳米线、管、带等。一维纳米材料的定义是直径小于 100nm,长度甚至可达毫米量级的材料。一维纳米材料尤其是无机纳米线作为纳米材料中的明星,具有下面几个显著的特点:当纳米线的直径小于玻尔半径时,可以为研究量子限域效应对电子输运、带结构和光学特性的影响提供很好的模型体系;纳米线是可有效传输电荷和激子的最小通道,具有非常高的电荷传输速度,可在纳电子器件和纳米集成功能器件中发挥重要作用;此外,纳米线还具有超强的机械强度,更好的光、电、磁等性能,这使其在电子、光电子、传感、高密度存储等方面具有极高的应用价值。考虑到无机纳米线在纳米材料体系中的重要性,Taylor&Francis 集团 CRC 出版社,邀请纳米科学领域的知名科学家 M. Meyyappan 和 Mahendra K. Sunkara 教授撰写了《无机纳米线:应用、性能和表征》一书。

M. Meyyappan 教授是位于加利福尼亚州的美国国家航空航天局埃姆斯研究中心纳米技术中心探测技术方面的首席科学家。在碳纳米管和无机纳米线的生长、表征及其在传感器、电子和光电子方面的应用研究方面具有很深的学术造诣。Mahendra K. Sunkara 教授就职于路易斯维尔大学(Uofl),是该校先进

材料和可再生能源研究所的创建人和化学工程教授，在无机纳米线合成及其规模化，无机纳米线在能量转换、能量储存中的应用方面取得了很好的研究成果。两位科学家在无机纳米线研究领域深厚的学术积累为本书的撰写奠定了良好基础。

本书的内容主要分为4个部分：①简述纳米技术的发展历程。在描述纳米材料分类的基础上将全书的主题转至无机纳米线，简述无机纳米线的潜在应用领域，回顾一维线材料的发展历史（第1章和第2章）。②围绕无机纳米线的合成综述了包括无机纳米线的合成方法、纳米线生长的热力学和动力学及纳米线生长过程的理论模拟方面的研究进展（第3~5章）。③分门别类地介绍了各种类型的无机纳米线（按半导体纳米线、相转变纳米线、金属纳米线、氧化物纳米线、氮化物纳米线和其他纳米线的顺序在第6~11章一一展开）。④围绕无机纳米线最可能取得突破的应用领域，按照其在电子、光电子、传感和能量转换器件中的应用在第12~15章详细论述。第16章则简述了无机纳米线在其他领域的一些研究进展。全书内容丰富、组织严谨、前后呼应。读者可以通过本书的阅读获得无机纳米线的丰富知识。本书的整体特色如下：

（1）全书组织非常有特色。与已经出版无机纳米线专著或公开发表的学术论文、学位论文不同，本书将无机纳米线控制合成中的共性科学问题——无机纳米线的合成科学从具体的材料中抽提出来，全面综述了无机纳米线生长方法方面的研究进展。该部分内容的阅读可以使读者对纳米线的合成方法获得更加全面的了解。此外，本书还将纳米线的应用从具体的材料中抽提出来，按照无机纳米线在纳米器件如电子器件、光电子器件、传感等方面的应用进行系统描述，有利于读者通过本书的阅读获得纳米器件研究中有关纳米线的选择原则、器件的工作原理、性能的测试方法、纳米线要取代现有材料所需具备的性质、纳米器件的加工和未来的应用前景与面临的挑战等方面的全面知识。

（2）考虑到理论研究在纳米线的控制合成和结构设计方面的重要价值，本书将文献或专著中较少涉及的无机纳米线的生长过程研究列为专门的章节，使用经典热力学和动力学观点，分析了纳米线的成核和生长过程，并对无机纳米线生长过程模拟的研究现状、研究进展和面临的挑战进行了重点讨论（第4~5章）。针对性强，特色明显。通过本部分内容的阅读，不仅可以加深读者对无机纳米线生长基本动力学过程和生长机理的理解，而且可为读者超越偶然发现，在纳米线的尺寸、生长方向和晶面的控制合成方面提供切实可行的理论指导。

纳米科技的发展不仅有赖于大量相关研究工作的开展，还需培养大量了解纳米科学与技术的基本概念和知识、具有纳米科学素养、从事纳米科学技术研究的从业人员。本书的出版和引进，毫无疑问将会对我国的无机纳米线和相关的器件研究以及纳米知识的普及与传播起到促进作用。本书作为一本无机纳米

线方面的专著，不仅适合材料科学、纳米器件研究、工程领域的科研人员阅读，使其获得有关无机纳米线的合成、表征和应用方面的有用信息；同时也可供材料科学、化学、物理、电子学、光电子学等相关领域的研究生及科研人员阅读参考。

刘云 刘春艳

中国科学院理化技术研究所

# 序 言

自从 2000 年美国国家纳米先导计划启动后, 由于其对电子、计算、存储和数据存储、通信、材料和制造业、健康和医疗、能源、交通、国家安全和经济领域的潜在影响, 纳米技术作为一个研究领域, 开始呈爆炸式增长。纳米技术在这些领域取得成功的基石是新颖的纳米结构材料的发展。这已经是一个公认现象——与体相相比, 材料的性能在纳米尺度发生变化。针对上述应用, 均有相应的纳米结构材料可供选择。碳纳米管 (CNTs) 自然处于这一系列材料目录的顶端, 紧接着是纳米颗粒、粉体、量子点、导电性有机分子和生物分子。半导体、金属、氧化物和其他纳米线表现出了足以满足上述应用领域的有趣的和适宜的性能。基于此, 在过去的 5~7 年中, 无机纳米线 (INWs) 获得了很多关注。它们在一些方面具有与其他纳米结构材料包括碳纳米管的潜在竞争力。

圆柱状无机线材料的合成已经有很长的历史。R. S. Wagner 于 20 世纪 60 年代合成了亚微米级的半导体线。最近, 随着纳米加工技术和表征工具的进步、纳米技术产品商业化的推动, 线的尺寸达到了亚-10nm 级, 伴随相应的值得关注的性能。纳米线的研究在最近有显著的增长, 这已经被同行评审期刊上发表的论文数量和国际会议上的侧重证实。INWs 的前途是光明的, 伴随该领域的快速发展。除了一到两个编辑卷外, 目前还没有一本可供利用的关于 INWs 的书。基于此, 本书试图为 INWs 提供一个全面和协调一致的论述。无机纳米材料横跨整个周期表, 因此本书的内容包括第 IV 族单质、半导体化合物、氧化物、氮化物和其他材料纳米线的生长、表征、性能和应用, 所有这些材料的结构均为纳米线。

本书按下列顺序组织。第 1 章追踪纳米技术的发展历程, 提供纳米材料的分类, 并在此基础上将主题转至 INWs。本章还概述了不同纳米线及其潜在应用。微米级和更大尺寸的半导体和其他材料线已经在 20 世纪 60 年代和更早的时间合成。为显示研究的连续性和相通性, 第 2 章描述了这些前期的工作, 不仅从历史的角度, 而且从技术的观点理解和重视纳米纪元的到来。第 3 章详细讨论了不同的生长方法包括气-液-固 (VLS)、激光烧蚀、溶胶-凝胶过程、模板辅助技术和直接直接自发成核法, 还描述了相关的生长装置包括实验室规模和商业化的, 以及原材料、生长条件、基底制备、催化剂制备和后生长过程。纳米线的规模合成也有涉及。

第 4 章使用经典热力学观点准确分析了纳米线的成核和生长过程。该章也综述了目前对纳米线生长所涉及的多种动力学过程的认识, 即纳米线的生长速度、纳米线的晶面选择、表面扩散和吸附原子的掺入过程。模型化和模拟提供了一个深入理解纳米线的生长机理, 了解纳米线的生长过程可以实现维数控制和提高纳米材料的质量。目前, 文献中有关这方面的内容很少。第 5 章综述了纳米线生长模型和模拟目前的状况和存在的差距。纳米线呈现出不同于体相的特性如熔点、热导和其他物理性能。模拟结果预测的性能变化与实验结果的有限比较也在本章出现。这些结果和其他的表征将按纳米线的类型在其后的章节中出现。

第 6 章详细讨论了硅、锗、GaAs 和其他半导体纳米线, 包括生长方法、前驱体和结

果。已经有大量的关于这些纳米线物理和电子性能的研究工作，这也是本章涉及的一个重要方面。相变材料已经成功地应用于 CD 和 DVD 中。然而，因为薄膜器件读写所需的工作电流很高，在随机存储记忆体中应用的相变材料面临困难。使用纳米线时，工作电流和能耗需求预期将会降低。基于此，到目前为止已成功报道了 GeTe、GeSbTe 和  $\text{In}_2\text{Sb}_3$  纳米线。这些纳米线的生长、表征及与对应薄膜的性能差异均在第 7 章中特别论述。

已经合成了众多的金属纳米线。第 8 章介绍了硼、铋、银、钨、金、镍、钴、铜和其他金属纳米线。众多的金属氧化物如 ZnO、InO、SnO、ITO、CuO 等的纳米线也已经合成。它们中的绝大部分都是宽带隙半导体，在紫外激光器、激光发光二极管 (LEDs) 和场发射等领域有重要应用。这部分内容将在第 9 章介绍。氮化物，尤其是第 III 族氮化物是纳米线家族中的常客，将在第 10 章中出现。第 11 章主要介绍其他材料的纳米线如锑化物、碲化物、磷化物和硅化物。

已经有极大的兴趣致力于 Si (硅)、Ge (锗) 和  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  纳米线在逻辑器件中的应用，以实现计算速度遵循摩尔定律增加规律的延续或超越以及在存储器件中的应用。这些内容包括在第 12 章的内容中。第 13 章的内容集中在光电子装置范畴。已经有许多紫外 (ZnO、GaN、SiC 等) 和红外 (InSb, GaSb) 区，应用于探测器的半导体纳米线报道。使用几种纳米线作为可见、紫外和红外激光器的工作也有报道。第 13 章集中说明了纳米线在这些应用中的基本原则、发展和在这些领域的应用结果。第 14 章主要叙述纳米线在化学和生物传感器中的应用。第 15 章则集中报道纳米线在能量转换如太阳电池和电池中的应用。最后，纳米线的所有其他应用如场发射器件和热电器件领域的应用则在第 16 章中讨论。首先是器件的工作原理，其次是性能的测试方法，最后是纳米线要取代现有材料所需具备的必要性质、器件加工、性能特征和未来的前景与挑战。

如此重大的任务只有在同事的帮助下才能完成。特别感谢国家航空航天局埃姆斯研究中心的纳米技术团队，INW 技术组的前任和现任成员，Bin Yu, Xuhui Sun, H. T. Ng, Pho Nguyen, Aaron Mao, Sreeram Vaddiraju, Cun-Zheng Ning, Alan Chin 和 Q. Ye 对其中一名作者 (MM) 的培养，并提供了本书中使用的一些图片。几名以前的学生和合作者的工作：路易斯维尔大学的 Shashank Sharma, Hari Chandrasekaran, Radhika C. Mani, Gopinath Bhimarasetti, Hongwei Li, Sreeram Vaddiraju, Ramakrishna Mulpuri 和 Zhiqiang Chen; 来自斯洛文尼亚约瑟夫斯特凡研究所的同事：Miran Nozetic 和 Uros Cvelbar 为本书的完成提供的巨大帮助。最重要的是如下学生对下列章节的写作提供了巨大帮助：Vivekanand Kuma (第 3 章)，Chandrashekhar Pendyala (第 4 章和 10 章)，Praveen Meduri (第 5 章和 15 章)，Jyothish Thangala (第 9 章)，Suresh Gubbala (第 15 章)，Boris Chernomordik (第 15 章) 和 Santoshrupa Dumpala (第 16 章)。非常感谢这些学生的辛勤工作和贡献。最后，本书如缺少 Julianne Hildebrand 在手稿的制作、版权转移和其他后勤方面的工作是不可能出版的。

M. Meyyappan  
莫菲特场，加利福尼亚  
Mahendra K. Sunkara  
路易斯维尔，肯塔基

## 作者

M. Meyyappan 是位于美国加利福尼亚州莫菲特场的国家航空航天局埃姆斯研究中心纳米技术中心有关勘探技术的首席科学家。直到 2006 年 6 月，他担任纳米技术中心的主任和资深科学家。他是科学技术政策局（OSTP）建立的纳米技术跨部门工作小组（IWGN）的创始成员。IWGN 是负责美国国家纳米先导计划的组织。

M. Meyyappan 博士是超过 175 篇同行评议论文的作者或共同作者，在全世界范围内就纳米技术主题做了超过 200 场邀请/主题/大会报告。他的研究兴趣包括碳纳米管和不同的无机纳米线的生长、表征及其在生物和化学传感器、仪器仪表、电子和光电子领域的应用。

M. Meyyappan 博士是电气和电子工程师学会（IEEE）、电化学会、美国真空协会（AVS）、材料研究会和加州科学和技术委员会的特别会员。此外，他还是美国机械工程师学会（ASME）和美国化学工程师学会的会员。另外，他还是 IEEE 纳米技术理事会纳米技术方面的杰出讲师；IEEE 电子器件协会杰出讲师；ASME 学会纳米技术方面的杰出讲师（2004—2006）。他还在 2006—2007 年担任了 IEEE 纳米技术理事会主席。

由于 M. Meyyappan 博士在纳米技术领域的贡献和领导，他获得了很多的荣誉，包括一次总统卓越贡献奖、美国航空航天局的杰出领导奖章、亚瑟弗莱明基金会和乔治华盛顿大学授予的亚瑟弗莱明奖；IEEE 的朱迪思雷斯尼克奖、IEEE 美国哈利钻石奖和纳米科学与工程论坛奖。由于在纳米技术方面的持续贡献，2009 年 2 月 M. Meyyappan 博士入选硅谷工程协会名人堂。他还获得了来自美国宇航局教育办公室的优秀贡献奖；美国航空和航天研究所（AIAA）旧金山节授予的年度工程师奖（2004 年）；IEEE - EDS 教育奖以表彰他在纳米技术教育领域的贡献。

Mahendra K. Sunkara 目前是路易斯维尔大学（Uofl）先进材料和可再生能源研究所（IAM - RE；网址：<http://www.louisville.edu/iamre>）的化学工程教授和创建人。他分别在 1986 年于安得拉大学（印度，安得拉邦）获得化学工程学士学位；1988 年于克拉克森大学（波茨坦，纽约）获得化学工程硕士学位；并最终在 1993 年于凯斯西保留地大学（俄亥俄州克利夫兰）获得化学工程博士学位。1993—1996 年，他在位于俄亥俄州代顿市的智原科技有限公司担任项目工程师，作为技术主管/课题负责人负责几项使用电化学技术进行环境整治和腐蚀传感与缓解的课题。



Mahendra K. Sunkara 博士 1996 年作为助理教授进入 Uofl。他得到了总额超过 1000 万美元的外部研究合同以支持一项研究计划和 Uofl 大学先进材料和可再生能源研究所的建立。他的研究兴趣和研究计划包括可再生能源技术，如太阳能电池、锂离子电池、分解水制氢和大尺寸金刚石生长技术发展、GaN 和大量纳米线及他们研究组发现的一系列新颖的碳结构。

Mahendra K. Sunkara 博士已经在权威杂志和会议上发表超过 100 篇文章；为 4 本书撰写相关章节；获得 7 项 U. S. 专利，另有几项专利正处于申请中。几篇国家和国际新闻文章报道了他在纳米尺度材料领域的研究工作和在锂离子电池、传感器等中的应用。在过去 7 年中，Mahendra K. Sunkara 博士在德国、美国、台湾（中国）、斯洛文尼亚和印度做了超过 40 场邀请/主题报告。他的 3 篇研究论文被选作著名期刊——《先进材料和先进功能材料》的封面论文。他是自 2002 年开始举办的主题为材料纳米技术研讨会（KYNANOMAT）的州年会的最初组织者。他在 1999 年荣获 Ralph E. Powe 工程类的青年教师奖。他于 1999 年成为首位国家科学基金会提供给高速学校的著名职业生涯补助金获得者。2002 年，Louisville 杂志评选他为路易斯维尔市 25 位划时代偶像。2009 年，由于其研究成就，他荣获 2009 年度 Uofl 总统杰出教师奖。

---

## *Preface*

---

Ever since the U.S. National Nanotechnology Initiative was unveiled in 2000, nanotechnology as a field of research has exploded due to its potential impact on electronics, computing, memory and data storage, communications, materials and manufacturing, health and medicine, energy, transportation, national security, and other economic sectors. Fundamental to the success in any of these sectors is the development of novel nanostructured materials. It is a well-established fact that properties do change at the nanoscale relative to their bulk counterparts. There is no shortage of candidates for nanostructured materials for any of the above applications. Carbon nanotubes (CNTs) certainly top any list, followed by nanoparticles, powders, quantum dots, conducting organic molecules, and biomolecules. In the last five to seven years, inorganic nanowires (INWs) have received much attention since semiconducting, metallic, oxide, and other nanowires exhibit properties that are interesting and appropriate enough for the applications listed above and they can potentially compete with any of the other nanostructured material candidates, including CNTs in some cases.

There is a long history to inorganic materials synthesized in the form of cylindrical wires; R.S. Wagner demonstrated submicron-scale wires of semiconducting materials in the 1960s. More recently, with the advances in nanofabrication, characterization tools, and the drive to commercialize nanotechnology products, the size of the wires has reached the sub-10 nm level with corresponding interesting properties. There has been a significant increase in INW research as evidenced by the number of publications in peer-reviewed journals and focused sessions in international conferences. The future of INWs appears to be bright, with the field growing rapidly. This book attempts to provide a comprehensive and coherent account of INWs, as currently there are no books available apart from one or two edited volumes. Inorganic materials span across the entire periodic table, and therefore the coverage includes the growth, the characterization, the properties, and the applications of Group IV elements, compound semiconductors, oxides, nitrides, and other materials—all in the form of nanowires.

This book is organized as follows: Chapter 1 traces the evolution of nanotechnology and provides a classification of nanomaterials, thus providing a context to INWs. A summary that lists various nanowires and their potential applications is provided. Micron- and larger-sized wires of semiconducting and other inorganic materials have been grown since the 1960s and before. Chapter 2 covers these pioneering works, not only from a historical perspective, but also from a technical point of view to understand and appreciate what has come in the nano era, showing connectivity and continuity. Chapter 3 provides a detailed discussion of various growth

techniques, including vapor-liquid-solid (VLS), laser ablation, sol-gel processing, template-assisted techniques, and direct spontaneous nucleation methods. Growth apparatuses—both laboratory scale and commercial, if any—are described along with source materials, growth conditions, substrate preparation, catalyst preparation, and post-growth processing. The bulk production of nanowires is also covered.

Chapter 4 critically evaluates and provides the most important aspects of classical thermodynamics that underline the nucleation and growth of nanowires. This chapter also reviews the current understanding of various kinetic processes involved with nanowire growth, that is, nanowire growth rates, nanowire faceting, surface diffusion, and adatom incorporation processes. Modeling and simulation provide an insight into growth mechanisms and an understanding of the process to enable the control of the dimensions and to improve the quality of the nanomaterials. There is very little of this in the literature at present. A review of the current status and the gaps therein is presented in Chapter 5. Nanowires exhibit differences in properties, for example, melting point, thermal conductivity, and other physical properties, from their bulky counterparts. Modeling results predicting the changes in properties and limited comparisons with the experiments are available. These results and other specific cases of characterization results are reserved for later chapters under each type of nanowire, as appropriate.

The growth of silicon, germanium, gallium arsenide, and other semiconducting nanowires is discussed in detail in Chapter 6, outlining growth recipes, precursors, and results. There is extensive work on the understanding of the physical and electronic properties of these nanowires, which is an important coverage here. Phase change materials have successfully penetrated CD and DVD applications. However, as the programming current required to read/write is very high in thin-film devices, their use in random access memory is facing difficulties. The programming current and power requirement are expected to reduce with the use of nanowires and hence the successful reporting of GeTe, GeSbTe, and  $\text{In}_2\text{Se}_3$  nanowires to date. Growth, characterization, and property differences from the corresponding thin films are highlighted in Chapter 7.

Numerous metals have been grown in the form of nanowires. Chapter 8 covers boron, bismuth, silver, tungsten, gold, nickel, cobalt, copper, and other metallic nanowires. Numerous oxides, such as ZnO, InO, SnO, ITO, CuO, etc., have also been grown in the form of nanowires. Most of these are wide band gap semiconductors as well and have interesting applications in the ultraviolet (UV) regime for lasers, laser emitting diode (LEDs), and in field emission, as discussed in Chapter 9. Nitrides, especially group III nitrides, are popular with the nanowire community, and are discussed in Chapter 10. Chapter 11 deals with nanowire forms of all other materials such as antimonides, tellurides, phosphides, and silicides.

There is a tremendous interest in exploring Si, Ge, and  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  nanowires for logic devices to allow the continuation of Moore's law scaling and go

beyond, and for memory devices as well. These applications are covered in Chapter 12, with Chapter 13 focusing on optoelectronics. There are numerous nanowires in the UV (ZnO, GaN, SiC, etc.) and infrared (IR) (InSb, GaSb) regimes that are applied in detectors. Lasers in visible, UV, and IR regimes have been demonstrated using several nanowires. Chapter 13 focuses on the principles, development, and results of these applications. Chapter 14 considers applications in chemicals and biosensors, while Chapter 15 focuses on energy covering the use of nanowires in solar cells and batteries. Finally, all other applications, such as field emission devices and thermoelectric devices, are discussed in Chapter 16. First, the principles behind the device operation are covered, along with references to further sources. This is followed by a discussion of the need that the nanowires fill in to replace current candidates, device fabrication, performance results, and future prospects and challenges.

Any undertaking of this magnitude is only possible with the help of colleagues. The nanotechnology group at NASA Ames, particularly former and current members of the INW technology team, namely, Bin Yu, Xuhui Sun, H.T. Ng, Pho Nguyen, Aaron Mao, Sreeram Vaddiraju, Cun-Zheng Ning, Alan Chin, and Q. Ye, are acknowledged for educating one of the authors (MM) and for providing some of the figures used in this book. The works of several former students and associates: Shashank Sharma, Hari Chandrasekaran, Radhika C. Mani, Gopinath Bhimarasetti, Hongwei Li, Sreeram Vaddiraju, Ramakrishna Mulpuri, and Zhiqiang Chen at the University of Louisville; and colleagues: Miran Mozetic and Uros Cvelbar from Institute Jozef Stefan, Slovenia, have been of great help. Most importantly, the following students have provided considerable assistance to the writing of some of the chapters: Vivekanand Kumar (Chapter 3), Chandrashekhar Pendyala (Chapters 4 and 10), Praveen Meduri (Chapters 5 and 15), Jyothish Thangala (Chapter 9), Suresh Gubbala (Chapter 15), Boris Chernomordik (Chapter 15), and Santoshrupa Dumpala (Chapter 16). The hard work and contributions of all these students are gratefully acknowledged. Finally, this book would not have been possible without the assistance of Julianne Hildebrand, who diligently worked on the preparation of the manuscript, copyright permissions, and other logistical aspects.

**M. Meyyappan**  
Moffett Field, California

**Mahendra K. Sunkara**  
Louisville, Kentucky

---

## Authors

---

**M. Meyyappan** is the chief scientist for exploration technology at the Center for Nanotechnology, NASA Ames Research Center in Moffett Field, California. Until June 2006, he served as the director of the Center for Nanotechnology as well as a senior scientist. He is a founding member of the Interagency Working Group on Nanotechnology (IWGN), established by the Office of Science and Technology Policy (OSTP). The IWGN is responsible for putting together the National Nanotechnology Initiative.

Dr. Meyyappan has authored or coauthored over 175 articles in peer-reviewed journals and has delivered more than 200 invited/keynote/pleenary speeches on subjects related to nanotechnology around the world. His research interests include carbon nanotubes and various inorganic nanowires; their growth and characterization; and application development in chemical and bio sensors, instrumentation, electronics, and optoelectronics.

Dr. Meyyappan is a fellow of the Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), the Electrochemical Society (ECS), the AVS, the Materials Research Society, and the California Council of Science and Technology. In addition, he is a member of the American Society of Mechanical Engineers (ASME) and the American Institute of Chemical Engineers. He is the IEEE Nanotechnology Council Distinguished Lecturer on Nanotechnology, the IEEE Electron Devices Society Distinguished Lecturer, and ASME's Distinguished Lecturer on Nanotechnology (2004–2006). He served as the president of the IEEE's Nanotechnology Council in 2006–2007.

Dr. Meyyappan has received numerous awards including a Presidential Meritorious Award; NASA's Outstanding Leadership Medal; the Arthur Flemming Award given by the Arthur Flemming Foundation and the George Washington University; the 2008 IEEE Judith Resnick Award; the IEEE-USA Harry Diamond Award; and the AIChE Nanoscale Science and Engineering Forum Award for his contributions and leadership in nanotechnology. He was inducted into the Silicon Valley Engineering Council Hall of Fame in February 2009 for his sustained contributions to nanotechnology. He has received the Outstanding Recognition Award from the NASA Office of Education; the Engineer of the Year Award (2004) by the San Francisco Section of the American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA); and the IEEE-EDS Education Award for his contributions to the field of nanotechnology education.

**Mahendra K. Sunkara** is currently a professor of Chemical Engineering and the founding director of the Institute for Advanced Materials and Renewable Energy (IAM-RE; web site: <http://www.louisville.edu/iamre>) at the University of Louisville (UofL). He received his BTech, MS, and PhD in

Chemical Engineering from Andhra University (Waltair, Andhra Pradesh, India) in 1986, Clarkson University (Potsdam, NY) in 1988, and Case Western Reserve University (Cleveland, OH) in 1993, respectively. He worked at Faraday Technology, Inc. in Dayton, OH from 1993 to 1996 as a Project Engineer and served as the technical leader/principal investigator on several SBIR research grants dealing with electrochemical technologies for environmental remediation and corrosion sensing and mitigation.

Dr. Sunkara joined UofL in 1996 as an assistant professor. He received external research contracts in excess of \$10 million to support a research program and to establish an Institute for Advanced Materials and Renewable Energy at UofL. His research interests and projects include renewable energy technologies such as solar cells, Li Ion batteries, production of hydrogen from water and process development for growing large crystals of diamond, gallium nitride and bulk quantities of nanowires, processes for a set of novel carbon morphologies discovered within his group.

Dr. Sunkara has published over 100 articles in refereed journals and proceedings, four book chapters and was awarded seven U.S. patents along with several additional U.S. patent applications pending. Several national and international news articles appeared on his research work in the area of nanoscale materials and their applications in to Li Ion batteries and sensors, etc. In the last seven years, Dr. Sunkara delivered over 40 invited and keynote lectures in Germany, United States, Taiwan, Slovenia, and India. Three of his research articles appeared on the covers of prestigious journals, *Advanced Materials* and *Advanced Functional Materials*. He is the founding organizer of an annual statewide workshop on the theme of Materials Nanotechnology (KYNANOMAT) held since 2002. He was awarded the Ralph E. Powe Junior Faculty in Engineering award in 1999 and was the first recipient of the prestigious CAREER grant in Speed School from the National Science Foundation in 1999. In 2002, the *Louisville Magazine* placed him in the list of top 25 young guns in the city of Louisville. In 2009, he received the 2009 UofL President's distinguished faculty award for research.

# 目 录

序言 .....	xi
作者 .....	xv
1. 介绍 .....	1
参考文献 .....	5
2. 历史渊源 .....	7
参考文献 .....	15
3. 生长方法 .....	17
3.1 简介 .....	17
3.2 液相方法 .....	17
3.2.1 模板法 .....	18
3.2.1.1 模板制备 .....	18
3.2.1.2 沉积方法 .....	23
3.2.2 无模板法 .....	32
3.2.2.1 水热法 .....	32
3.2.2.2 超声化学法 .....	34
3.2.2.3 表面活性剂辅助生长：软导向剂 .....	35
3.2.2.4 催化剂辅助溶液生长法 .....	36
3.3 气相方法 .....	37
3.3.1 一维生长机理 .....	38
3.3.1.1 使用客体金属簇的气-液-固模式 .....	38
3.3.1.2 使用低熔点金属簇的气-液-固途径 .....	39
3.3.1.3 使用大尺寸、熔化金属簇的气-液-固模式 .....	40
3.3.1.4 气-液-固模式 .....	40
3.3.1.5 氧气辅助生长（OAG）模式 .....	40
3.3.2 气相纳米线合成所需原料的产生和反应器 .....	40
3.3.2.1 热蒸发 .....	41
3.3.2.2 激光烧蚀法 .....	42
3.3.2.3 金属有机化学气相沉积 .....	44
3.3.2.4 化学和分子束外延 .....	47
3.3.2.5 等离子电弧放电方法 .....	49
3.4 批量生产方法 .....	50
3.4.1 热丝化学气相沉积法 .....	50

3.4.2	超临界流体方法 .....	52
3.4.3	等离子体直接氧化法 .....	52
3.4.4	使用等离子体放电的直接反应法 .....	53
3.5	未来的发展方向 .....	55
	参考文献 .....	57
<b>4.</b>	<b>纳米线生长过程的热力学和动力学 .....</b>	<b>61</b>
4.1	简介 .....	61
4.2	气—液—固法生长的热力学考量 .....	63
4.2.1	熔化的金属液滴的热力学考量 .....	63
4.2.1.1	Gibbs—Thompson 方程 .....	63
4.2.1.2	从熔化的金属合金液滴中成核 .....	65
4.2.1.3	从不同的熔化金属液滴中成核 .....	66
4.2.1.4	自发成核过饱和的热力学评估 .....	70
4.2.1.5	尖端诱导纳米线生长所需金属的合理选择（避免成核） .....	73
4.2.1.6	改善熔化金属尖端诱导生长的实验条件 .....	76
4.2.2	界面能和尖端诱导生长 .....	77
4.2.2.1	界面能在纳米线生长稳定性中的作用 .....	77
4.2.2.2	界面能在纳米线晶面选择中的作用 .....	81
4.2.2.3	界面能在纳米线生长方向中的作用 .....	85
4.3	VLS 生长方法制备纳米线的动力学考量 .....	87
4.3.1	气—液—固平衡的动力学 .....	87
4.3.2	直接碰撞在生长动力学中的作用 .....	89
4.3.3	表面扩散在生长动力学中的作用 .....	91
4.3.4	直接碰撞和表面扩散 .....	94
4.3.5	表面扩散在金属液滴上的作用 .....	95
4.3.6	纳米线间距的作用 .....	97
	参考文献 .....	98
<b>5.</b>	<b>纳米线生长模拟 .....</b>	<b>101</b>
5.1	简介 .....	101
5.2	稳定晶面的表面能：以硅纳米线为例 .....	102
5.3	单跟纳米线生长模拟 .....	104
5.3.1	模拟策略 .....	105
5.3.2	动力学蒙特卡罗模拟结果 .....	108
5.3.3	生长方向和晶面上的实证结果 .....	112
5.4	多核模拟和一维结构生长 .....	115
5.5	纳米线阵列的生长模拟 .....	117
	参考文献 .....	121
<b>6.</b>	<b>半导体纳米线 .....</b>	<b>123</b>
6.1	简介 .....	123



6.2	硅纳米线 .....	123
6.2.1	四氯化硅/氢气体系 .....	124
6.2.2	VLS生长中的硅烷原料 .....	134
6.2.3	其他原料 .....	135
6.2.4	氧化物辅助合成 .....	136
6.2.5	模板辅助合成 .....	137
6.2.6	等离子增强 .....	138
6.2.7	硅纳米线掺杂 .....	139
6.2.8	硅纳米线性能 .....	140
6.3	锗纳米线 .....	142
6.3.1	以锗粉为原料合成锗纳米线 .....	143
6.3.2	锗烷和相关原料 .....	146
6.4	催化剂选择 .....	147
6.5	Ⅲ—V族纳米线 .....	148
6.5.1	GaAs 纳米线 .....	149
6.5.2	InAs 纳米线 .....	152
6.5.3	InP 纳米线 .....	152
6.5.2	GaP 纳米线 .....	154
	参考文献 .....	155
7.	相转变材料 .....	161
7.1	简介 .....	161
7.2	相转变纳米线生长 .....	162
7.3	与 PRAM 有关的性能 .....	167
	参考文献 .....	169
8.	金属纳米线 .....	171
8.1	铋纳米线 .....	171
8.2	银纳米线 .....	173
8.3	铜纳米线 .....	174
8.4	镍纳米线 .....	176
8.5	锌纳米线 .....	178
	参考文献 .....	180
9.	氧化物纳米线 .....	183
9.1	简介 .....	183
9.2	合成策略 .....	184
9.2.1	催化剂辅助合成方法 .....	184
9.2.2	使用低熔点金属的直接氧化法 .....	190
9.2.2.1	熔化金属簇的直接氧化 .....	190
9.2.2.2	低熔点金属氧化物的直接化学/反应性气相沉积 .....	193
9.2.3	高熔点金属氧化物的化学气相输运或沉积 .....	196