[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

化学气相沉积法制备氧化锡自组装纳米结构

刘星辉¹ 唐东升^{1,*} 曾春来¹ 海 阔¹ 解思深² ('湖南师范大学物理与信息科学学院,长沙 410081;²中国科学院物理研究所,北京 100080)

摘要: 采用化学气相沉积法在镀有 5-10 nm 厚金膜的 SiO₂ 衬底上,通过控制生长条件,实现了二氧化锡纳米结构的自组装生长,成功制备出了莲花状和菊花状的二氧化锡自组装纳米结构.利用扫描电子显微镜、X 射线衍射等表征分析手段对样品的表面形貌、结构及成份进行表征和研究.并在此基础上,讨论了两种自组装纳米结构的 生长机制.

关键词: 化学气相沉积; 氧化锡; 可控制生长 中图分类号: O649

Preparation of Tin Oxide Self-assembly Nanostructures by Chemical Vapor Deposition

LIU Xing-Hui¹ TANG Dong-Sheng^{1,*} ZENG Chun-Lai¹ HAI Kuo¹ XIE Si-Shen² (¹College of Physics and Information Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, P. R. China; ²Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: Two types of tin oxide self-assembly nanostructures, lotus flower-shaped and chrysanthemum-shaped, were synthesized by chemical vapor deposition method using gold nanoparticles as catalyst. The lotus flower-shaped tin oxide nanostructure comprised a disc with meshes in nanoscale and a thin film of nanowires, whereas the chrysanthemum-shaped tin oxide nanostructure comprised nanowires or nanobelts in a radicalized arrangement. X-ray diffraction spectra indicated that the former was composed of Sn and SnO₂ and the latter was composed of only SnO₂. By adjusting these two suits of experimental parameters, such as pressure, temperature, flow rate carrier gas or oxygen in the carrier gas, and then characterizing the products with scanning electron microscopy and X-ray diffraction, possible growth mechanism for these two types of self-assembly tin oxide nanostructures was proposed.

Key Words: Chemical vapor deposition; Tin oxide; Controllable growth

SnO₂ 是一种典型的 n 型宽带隙氧化物半导体 材料, 禁带宽度 E_g=3.6 eV(300 K)^[1-4]. 其用途非常广 泛. 在有机合成中, 可用作催化剂和化工原料; 在陶 瓷工业中可用作釉料和搪瓷乳浊剂; 同时还可用于 导电材料、薄膜电阻器、光电子器件等领域. 由于纳 米尺寸效应及表面效应, 氧化锡的纳米结构具有更 为丰富的光电性能和气敏性能, 这使得其在气敏元 件、半导体元件, 透明电极材料等方面有着较其体 材料更为广阔的应用前景^[5-7]. 因此, 当人类对自然 的认识和改造进入纳米层次时, 以二氧化锡为代表 的宽带隙透明半导体材料的纳米结构就引起广泛 关注和深入研究¹⁸.目前,通过热蒸发法¹⁹、水热法¹⁰、 直接快速氧化法¹¹、化学气相沉积法¹²¹、激光烧蚀 法¹¹以及阳极氧化铝模板电化学沉积法¹³¹都可以制 备出二氧化锡一维纳米结构.Wang 等人¹¹⁴采用热蒸 发法生长的 SnO₂ 纳米带制备了场效应管,该场效 应管开启电压为 2.5 V,电子迁移率可达 10 cm²·V⁻¹· s⁻¹. SnO₂ 纳米结构的传感性能是其最显著的性能. 由于纳米结构的 SnO₂ 具有比块体 SnO₂ 更大的比 表面积,因而对化学物质表现出更高的敏感性.对于

C Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Received: September 14, 2006; Revised: October 30, 2006. English edition available online at www.sciencedirect.com *Corresponding author. Email: dstang@hunnu.edu.cn; Tel: +86731-8873055. 湖南省教育厅(05B040)资助项目

SnO₂纳米线传感性能的研究很多^[15-18],如 Yang 等^[15] 采用 SnO₂ 纳米线制备了光化学 NO₂ 纳米传感器, 该传感器在室温下可检测 10° 量级的 NO2 气体. 而 目前商业化的 SnO₂薄膜传感器必须在300-500 ℃下 才能工作[19,20]. Moskovits 等[16]采用多孔氧化铝模板 生长的 SnO₂ 纳米线阵列制备了在室温下可探测 CO和O。的气体传感器. 然而, 由于纳米材料的性 质敏感地依赖于其微结构,生长过程中更好地控制 SnO₂一维纳米材料的生长,以获得单分散性好且具 有特定微结构的一维纳米材料在其具体应用上具有 非常重要的意义.而目前基于一维纳米材料的器件 研究大都停留在单根纳米材料、单个原始器件模型 的水平上.因此,如何在纳米材料的制备过程中,实 现一维纳米材料的自组装生长,在此基础上实现纳 米器件的大规模组装,是纳米材料研究领域中的重 点难点问题.另外,纳米材料在生长过程中所遵循的 机理也依然存在争论:有实验事实表明,其一维纳米 结构的生长主要遵循气-液-固生长机理[21-23],也有实 验事实表明其直接遵循气-固生长机理[24,25].因此, 系统研究生长条件与纳米材料微结构之间的对应 关系,同样具有重要的基础理论意义.

在本文中,我们采用化学气相沉积法在镀有 5-10 nm 厚金膜的 SiO₂ 衬底上,通过控制反应物、载 气流量组分、气压以及温度等宏观生长条件成功制 备出了莲花状、菊花状氧化锡的新奇纳米结构.实现 了化学气相沉积法中二氧化锡纳米结构的自组装生 长.在此基础上,分别改变单个宏观生长条件以实现 对微观生长条件的控制,分析生成物在形貌和微结 构上的特征.

实验部分

1.1 实验装置

1

化学气相沉积实验装置如图 1 所示, 主要由水 平管式高温炉、真空系统、气体流量控制系统和样品 生长室等四个部分组成.水平管式高温炉通过三段 加热控温(每个温区的长度为 4-6 cm, 相邻两个温 区间隔 16-20 cm)可以精确控制生长室内的温度和 温度分布(控制精度为 1 ℃). 真空系统由机械泵、针 阀及压力表等部分组成. 通过调节针阀控制机械泵 抽气速率, 实现对生长室内气压调节. 气路控制系统 通过质量流量计(北京七星华创 D07-7B 型)精确 控制气体流量(控制精度为 0.1 cm³·min⁻¹), 从而精确 控制生长室中气体组分. 样品生长室为一内径约 60 mm, 长约 1200 mm 的石英管. 其一端与气路控制系 统相连, 另一端与真空系统相连.

1.2 实 验

1.2.1 衬底的准备

实验采用镀有 SiO₂ 膜的 n-型(100)Si 片作为衬底,首先在乙醇、丙酮溶液及氧等离子体中清除去其表面的有机物质,然后通过离子溅射在衬底表面沉积一层几纳米厚的 Au 膜,离子溅射膜沉积系统为Hitachi, E-1010 型,沉积条件是 100 V、20 mA,气压为 13.3 Pa,沉积时间控制为 10 s.

1.2.2 氧化锡纳米结构的制备

称取适量纯度为 99.9%的 SnO 粉末(1-1.5 g)置 于长约 6 cm 的石英舟内. 石英舟置于管式炉第 I 加 热区位置, 通过设定第 I 加热区的温度实现蒸发源 温度的控制. 大小为 6 mm×6 mm 的衬底依次置于第 I 加热区气流下方, 通过调节第 II 加热区(第 III 加 热区未使用)的温度以及衬底与第 I 加热区的距离, 可实现对衬底温度的控制. 调节质量流量计控制载 气(进气)流量、调节针阀(pin valve)控制真空泵抽气 速度, 可实现对样品生长室内压强的控制. 通过在载 气中添加氧气, 实现对样品生长室内的气氛控制.



图 1 化学气相沉积法制备氧化锡纳米结构的实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus for the growth of tin oxide nanostructures

	Ar flow rate			O flow rate	Character in		
corresponding experimental conditions							
Table	le 1 The experimental parameters for the two types of self-assembly tin oxide nanostructures and the characteristics with respect to the morphologies the products synthesized under the						
	表 1 两	组氧化锡自组制	专生长实验条件及	长其适当调整后所得	产物的形貌特征		

	T In	Ar flow rate	p/Pa	$T_{\text{substrate}}$ /°C	O_2 flow rate	Character in	Remark	
	I source/ C	$(cm^3 \cdot min^{-1})$			$(cm^3 \cdot min^{-1})$	morphologies		_
	900	80	3.99×10^4	800-850	0.0	lotus flower (Fig.2(a))	the first suit	
	900	80-100	1.99×10^{4}	800-850	0.0	nanowires (Fig.4(a))	pressure \downarrow	
	900	80	3.99×10^4	700-750	0.0	film (Fig.4(c))	$T_{ ext{substrate}}\downarrow$	
	900	80	3.99×10^4	400-450	0.0	particles (Fig.4(e))	$T_{ ext{substrate}}\downarrow$	
	900	100	7.99×10^{3}	850	0.5	chrysanthemum (Fig.2(b))	the second suit	
	900	100	7.99×10^{3}	900	0.5	nanowires (Fig.4(b))	$T_{ m substrate}$ \uparrow	
	900	100	7.99×10^{3}	800	0.5	ribbons (Fig.4(d))	$T_{ ext{substrate}}\downarrow$	
	900	100	3.99×10^4	850	0.5	rods (Fig.4(f))	pressure 1	

1.2.3 结构和形貌表征

利用扫描电子显微镜(JEOL-6360Lv)对样品表 面形貌进行表征,利用丹东敖龙 Y2000 型 X 射线衍 射仪(Cu K_a, λ=0.15405 nm)对样品进行物相分析. 通过研究不同生长条件下获得生成物的形貌和微结 构(实验参数和对应生成物的形貌特征如表1所示), 我们获得两组典型的实验参数,制备出了莲花状和 菊花状两种新奇的氧化锡纳米结构,实现了二氧化 锡纳米结构的自组装生长.

2 结果和讨论

2.1 氧化锡纳米结构和形貌表征

图 2 给出了两种典型氧化锡自组装结构的扫描 电子显微镜图像(其相应的实验条件如表1所示). 莲花状氧化锡自组装结构的低高倍扫描电子显微镜 图像(图 2(a、c、e)显示, 自组装结构由一个个类似莲

花的圆盘构成.圆盘的边沿是由许多规则的晶状结 构有序排列而成,并留有大量的孔隙,形成了网络状 的孔洞结构;而中心区域则被呈放射状排布、直径约 为 20 nm 的纳米线覆盖. 通过调整实验参数(如表 1 所示),比如在载气中通入一定量氧气,获得由纳米 带或纳米棒组成的菊花状的氧化锡自组装结构(图 2(b、d、f). 与莲花状氧化锡自组装结构比较, 菊花状 氧化锡自组装结构中类似莲花状的圆盘结构隐约存 在,但被直径较小无序排列的纳米线覆盖,其中心区 域则为直径约 300-700 nm,长约为几十个微米由中 心向四周类似菊花辐射排列的纳米棒或纳米带.

图 3 是两种自组装氧化锡纳米结构的 XRD 图 谱,由图可知, 莲花状自组装结构样品的 X 射线衍 射峰由 Sn 和 SnO2 两组衍射峰构成,说明莲花状自 组装结构除了二氧化锡还含有较多的金属锡. 菊花 状结构样品的 XRD 衍射峰与四方 SnO₂ 晶体的标



图 2 氧化锡自组装纳米结构的扫描电子显微镜图像

Fig.2 SEM images of the two typical types of self-assembly tin oxide nanostructures

(a), (c), and (e) show the low- and high-magnification SEM images of the lotus flower-shaped tin oxide nanostructure; (b), (d), and (f) show the low- and high- magnification SEM images of the chrysanthemum-shaped tin oxide nanostructure.



(a) the chrysanthemum-shape; (b) the lotus flower-shaps

准衍射峰吻合很好,说明氧化锡菊花状自组装纳米 结构主要成份是结晶性好的四方 SnO₂ 相.反应物 SnO 在 370 ℃以上,即可发生歧化反应生成 Sn 和 SnO₂^[23].因此,莲花状自组装结构中的 Sn 和 SnO₂ 主 要来自于 SnO 的歧化反应.莲花状自组装结构中心 区域的纳米线顶端,或者是生长点有白色纳米颗粒 的存在(图 2(c)插图),说明此时二氧化锡纳米线的 生长遵循气-液-固生长机理.当载气中有适量氧气 存在时,由于高温下 O₂ 会优先与液态或气态的锡 反应^[26],反应直接生成 SnO₂.这样,纳米线的顶端或 者生长点没有合金液滴存在,所得纳米线主要成份 是四方 SnO₂ 相,顶端没有含锡量高的合金纳米颗粒 存在(图 2(d)).此时,二氧化锡一维纳米结构的生长 遵循气-固生长机理.

以这两组典型的生长实验参数为基础,适当调整其单个参数,研究所得产物在形貌和微结构上的

相应变化,将有助于加强对纳米材料自组装生长过 程的控制和生长机理的理解.图4就是通过分别调 整两组典型生长实验参数后所得产物的扫描电镜形 貌图像(具体参数调整见表 1). 图 4(a、c、e)是基于制 备莲花状氧化锡纳米结构实验条件所做调整而得产 物的扫描电镜图.图 4(a)为减小生长室内压强(3.99× 10⁴ Pa→1.99×10⁴ Pa),其他参数不变的情况下获得的 样品.由图可知,其形貌迥异于莲花状的结构,为大 量长约几十到几百微米,直径约为80-100 nm的 SnO₂纳米线, 自组装结构消失. 如果只升高衬底的 温度(800-850 ℃→850-900 ℃), 而其他参数保持不变 的情况下,所得样品也具有类似图 4(a)的形貌.图 4 (c)和图 4(e)是依次降低衬底的温度(分别降低约 100 ℃和 400 ℃) 后所得样品的形貌图. 其中图 4(c) 所示样品为规则、致密的多晶薄膜,图4(e)中样品由 大量尺寸大小约 2-3 µm 的块状颗粒组成. 图 4(b、



图 4 控制不同实验条件制得氧化锡产物的 SEM 形貌图 Fig.4 SEM images of the tin oxide products synthesized through adjusting different experimental conditions (see Table 1) for the lotus flower-shape (a, c, e); for the chrysanthemum-shape (b, d, f)

d、f)则分别是对第二组实验参数作适当调整后所获 得样品的扫描电镜图.其中,图4(b)和图4(d)分别为 升高(850℃→900℃)和降低(850℃→800℃)衬底温 度,其他参数不变的情况下获得的样品.由图可知, 图4(b)显示衬底温度升高时样品由大量的直径约为 100 nm的纯净 SnO₂纳米线组成,图4(d)显示衬底 温度降低时样品则由径向尺寸约600-700 nm的带 状结构组成.图4(f)所示样品是增大生长室内压强 (7.99×10³ Pa→3.99×10⁴ Pa)后获得的,是由直径约 1 μm的棒状结构组成,可以看出底层还有大量的 颗粒.

2.2 氧化锡花状纳米结构可能的形成机制

实验结果显示,样品生长室内的压强和衬底温 度对氧化锡纳米结构的生长及其形貌有比较明显的 影响.通过控制这两个条件,可以实现对其结构和形 貌控制,从而获得具有不同形貌特征的氧化锡结构. 设实验中热源蒸发原子的速率遵从 Boltzmann 分 布,沉积到衬底表面的原子速率为 R_d,可表示为, R_d=p(2πmkT)^{-1/2[27]}.其中 p 为反应物的蒸气压, m 是 原子质量.沉积速率与再蒸发速率之比 R_d/R_e称为过 饱和度.而再蒸发速率与衬底的温度密切相关,温度 越高再蒸发速率越快.于是通过对石英管内平衡蒸 汽压和衬底温度的调节,就可以得到不同的过饱和 度,从而达到可控生长的目的.

对于一维纳米结构的生长机理,研究人员已经 提出过各种生长模型,如气-液-固(VLS)模型,气-固 (VS)模型等等.我们认为实验中二氧化锡纳米结构 的生长主要是由于生长过程中 SnO 的歧化反应导 致的 VLS 生长(当载气中不含氧气时)或 VS 生长 (载气中含有一定量的氧气时).

氧化亚锡是一种热稳定性较差的亚稳态物质, 在 370 ℃以上就会按下式发生歧化反应:

2 SnO(s) \rightarrow SnO ₂ (s)+Sn(l)	(1)
该式又由两个反应组成 ¹³ :	

$$4SnO(s) \rightarrow Sn_3O_4(s) + Sn(l)$$
(2)

$$\operatorname{Sn}_{3}O_{4}(s) \rightarrow 2\operatorname{Sn}O_{2}(s) + \operatorname{Sn}(1)$$
 (3)

在实验条件下(900 ℃),反应生成的 Sn 由于其 较低的熔点(231.9 ℃),将保持为液态.同时 SnO 熔点 相对较低(1080 ℃),高温下很容易蒸发.实验中,氧 化亚锡和分解产生的 Sn 以及中间产物 Sn₃O₄ 首先 被蒸发出来.SiO₂ 衬底上的金膜在较高温度时将碎 裂成小的金颗粒,这些金颗粒为 Sn 液滴提供了良 好的成核点.因此, Sn 液滴将与金颗粒形成 Sn-Au

合金液滴, 随后, 这些液滴将吸附 Sn 与 SnO 以及 Sn₃O₄的蒸汽,并按(2)式和(3)式反应不断地分解析 出 SnO₂. 当衬底温度较低(800-850 ℃左右)时, 沉积 速率会较快, Sn-Au 合金液滴吸附大量的 SnO 和 Sn 以及 Sn₃O₄ 蒸汽, 形成固熔体并迅速长大, 发展成为 取向不同的岛状结构. 当邻近的两个岛发生碰撞并 接合时,首先在两岛间建立"桥"(或径)(如图5所示). 这个过程显示为液态行为,其结果导致表面能的减 小.若表面能与晶体取向无关,它将使表面积减到最 小.显然,岛的接合使表面能大量减小,完善的晶面 边界的形成使能量进一步减小,导致完善的晶向结 构岛的形成.这些结晶形状的岛的继续结合将逐渐 变成圆形.正如实验中所观察到的,在圆的外围,由 于接合岛的数量较少,留有大量网络状的空洞,中心 部位则由于受接合时压缩应力的作用和外来原子的 继续蒸积,填充了大量的空洞,同时由于中心位置分 解产生的 SnO₂ 浓度相对较高, 开始自发成核, 并不 断地吸收周围的 SnO₂ 达到过饱和状态从液滴中析 出,在 Sn 的催化作用下生长成为 SnO₂ 纳米线,于是 就形成了如图 2(c)所示的莲花状自组装纳米结构.

在这一过程中,如果降低气体压强或升高衬底 温度,使沉积到衬底表面上原子的速率不是太快,同 时衬底温度合适(800-850℃左右),使衬底上的 SnO₂ 原子能在基底上徙动,沿着自由能较低的晶面方向 有规则的排列,最终生长成为一维的纳米线(如图 4 (a)所示);如果基底温度稍低(700-750℃),沉积速率 快,而且沉积的原子来不及排列好,又有新的原子来 到,于是就沿二维方向生长成为多晶薄膜(如图 4(c) 所示);若基底温度甚低(500℃以下),沉积原子很快



图 5 "岛"的接合示意图^[27] Fig.5 Schematic diagrams showing the coalescence process of two islands^[27]

(a) Two adjacent islands, A and B, are disjunct from each other;(b) Islands A and B begin to coalesce, in which a bridge appears first between these two islands.

冷却, 难以在基底上徙动, 这样就制成沿三维方向生长的非晶颗粒(如图 4(e)所示).

至于菊花状 SnO₂ 纳米结构, 与莲花状结构具有 相似的形成机制. 由于载气中混有 O₂ 的作用, 使沉 积到表面的 SnO 和 Sn 迅速被氧化成为 SnO₂(如反 应(4)和(5)所示), 阻止了其二维方向上的横向生长.

$$\operatorname{Sn}(1)+\operatorname{O}_2 \longrightarrow \operatorname{SnO}_2(s)$$
 (4)

$$SnO(s)+O_2 \rightarrow SnO_2(s)$$
 (5)

在其他条件不变的情况下,当衬底温度较高(≥ 850℃)时,由于再蒸发速率较快,成核小,并且沉积 的SnO₂原子能在基底上自由徙动,沿着自由能较低 的晶面方向有规则地排列生长成为一维的纳米线 (如图 4(b)所示);若基底温度稍低(800-850℃),过饱 和度大,较多的原子聚集生长成很大的多晶核,后来 蒸积的原子沿着各个有利于生长的晶面方向择优生 长,最终生长成为如图 2(d)所示的菊花状结构.衬底 温度再低(≤800℃)则可生长得到径向尺寸更大的 纳米带、棒甚至非晶颗粒(如图 4(d、f)所示).若单独 增加平衡蒸汽压也能提高过饱和度,从而制备出尺 度较大的棒状结构(如图 4(f)所示).

3 结 论

采用化学气相沉积法在镀有 5-10 nm 厚金膜的 SiO₂衬底上, 通过控制两组不同的生长条件分别 制备出了莲花状和菊花状两种氧化锡的新奇纳米结构. 实现了 CVD 方法的可控生长. 我们发现, 在其他条件不变的情况下, 增加衬底温度或减小平衡蒸 汽压, 都能减小过饱和度, 从而使凝结成的晶核小而 均匀, 最终生长所得产物尺度较小, 且分布均匀; 若 降低衬底温度或增加平衡压强, 则可增加过饱和度, 使所得产物尺寸较大, 甚至沿二维或三维方向生长 成为薄膜或块状颗粒.

References

- Liu, Z. Q.; Zhang, D. H.; Han, S.; Li, C.; Tang, T.; Jin, W.; Liu, X.
 L.; Lei, B.; Zhou, C. W. Adv. Mater., 2003, 15: 1754
- 2 Liu, Y.; Liu, M. L. Adv. Funct. Mater., 2005, 15: 57
- 3 Dai, Z. R.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 8673

- 4 Cheng, B.; Russell, J. M.; Shi, W. S.; Zhang, L.; Samulski, E. T. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 5972
- 5 Shinobu, F.; Hiroaki, I. Crys. Grow. & Desi., 2005, 5: 1079
- 6 Wei, J. Y.; Zhu, Y. X.; Xie, Y. C. Acta Phys. -Chim. Sin., 2001, 17
 (7): 577 [尉继英, 朱月香, 谢有畅. 物理化学学报, 2001, 17(7): 577]
- 7 Wang, Z. L.; Pan, Z. W. Adv. Mater., 2002, 14: 1029
- 8 Zhang, L. D.; Mou. J. M. Nanomaterial and nanostructure. Beijing: Science Press, 2001: 5, 14 [张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 5, 14]
- 9 Ba, J. H.; Polleux, J.; Antonietti, M.; Niederberger, M. Adv. Mater., 2005, 17: 2509
- Peng, X. S.; Zhang, L. D.; Meng, G. W. J. Appl. Phys., 2003, 93: 1760
- Hu, J. Q.; Ma, X. L.; Shang, N. G. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 3823
- 12 Liu, Y.; Dong, J.; Liu, M. Adv. Mater., 2004, 16: 353
- Zheng, M. J.; Li, G. H.; Zhang, X. Y. Chem. Mater., 2001, 13: 3859
- 14 Arnold, M. S.; Avouris, P.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 659
- 15 Law, M.; Kind, H.; Messer, B.; Kim, F.; Messer, B.; Yang, P. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 2405
- Kolmakov, A.; Zhang, Y.; Cheng, G.; Moskovits, M. Adv. Mater., 2003, 15: 997
- Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 1869
- Scott, R. W. J.; Yang, S. M.; Chabanis, G.; Coombs, N.; Williams,
 D. E.; Ozin, G. A. Adv. Mater., 2001, 13: 1468
- 19 Maiti, A.; Rodriguez, J. A.; Law, M. Nano Lett., 2003, 3: 1025
- 20 Marcelo, O.; Edson, R. L. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 6621
- 21 Duan, X.; Lieber, C. M. Adv. Mater., 2000, 12: 298
- 22 Yang, P. D.; Lieber, C. M. Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 3158
- 23 Wang, Y. H.; Tang, Y. F. Phys. Rev. B, 2003, 58: 16024
- Chen, Y. Q.; Cui, X. F.; Zhang, K.; Pan, D. Y.; Zhang, S. Y.;
 Wang, B.; Hou, J. G. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 369: 16
- Hu, J. Q.; Bando, Y.; Golberg, D. Chem. Phys. Lett., 2003, 372:
 758
- 26 Wang, Z. L.; Pan, Z. W.; Dai, Z. R. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 1817
- 27 Xue, Z. Q. Physics of thin-film. Beijing: Electronic Industry Press, 1991: 19-58 [薛增泉. 薄膜物理. 北京: 电子工业出版社, 1991: 19-58]
- 28 Brewer, L. Chem. Rev., 1953, 52: 1